

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

FÁBULO RIBEIRO MONTEIRO

**Parametrização do processo de sinterização *flash* com controle da
rampa de corrente elétrica aplicada a 8YSZ**

Pirassununga

2024

FÁBULO RIBEIRO MONTEIRO

**Parametrização do processo de sinterização *flash* com controle da
rampa de corrente elétrica aplicada a 8YSZ**

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 Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Coorientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Coorientador no exterior: Dr. Glenn Christopher Mather

Pirassununga

2024

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

M134p Monteiro, Fábulo Ribeiro
Parametrização do processo de sinterização flash
com controle da rampa de corrente elétrica aplicada a
8YSZ / Fábulo Ribeiro Monteiro ; orientadora Eliria
Maria de Jesus Agnolon Pallone ; coorientador Adilson
Luiz Chinelatto; coorientador
Glenn Christopher Mather. -- Pirassununga,
2024.
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. Sinterização assistida por campo elétrico. 2.
8YSZ. 3. Espectroscopia de impedância. 4. Processamento
de cerâmicas. I. Pallone, Eliria Maria de Jesus Agnolon,
orient. II. Chinelatto, Adilson Luiz , coorient. III.
Mather, Glenn Christopher , coorient.

pel(a) autor(a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais (Maria Anita e Ronilton), aos meus irmãos (Fabiola e Leonardo), aos meus sobrinhos (Carlos, Isadora, Pietro e Sophia) e à minha companheira Maria Julia Bassan de Moraes, tenho muito carinho e gratidão por todo o apoio que vocês me deram ao longo do meu doutorado.

A todos aqueles que, incansavelmente, dedicaram suas vidas à ciência e à saúde durante a pandemia de COVID-19, mesmo diante de adversidades e até ataques à ciência, vocês são uma inspiração para a busca contínua do conhecimento com base na evidência científica e na saúde pública.

AGRADECIMENTOS

Agradecer em poucas palavras a todos que contribuíram para minha trajetória é uma tarefa difícil e, talvez, até um tanto injusta.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, pela confiança, tempo e dedicação essenciais ao meu desenvolvimento durante o doutorado;

A sua orientação possibilitou que eu me tornasse um profissional com autonomia para enfrentar desafios, mesmo diante de frustrações.

Aos meus coorientadores: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto, pela ajuda e por aceitar me acompanhar durante essa trajetória; E ao Dr. Glenn Christopher Mather, pela paciência em me ensinar assuntos complexos e até conceitos básicos;

As orientações e discussões de resultados que tivemos contribuíram significativamente para a realização do meu doutorado.

A minha companheira amada Maria Júlia, que com muito carinho e muuuita paciência, me acompanhou durante todo esse trajeto, me aconselhando, compartilhando angústias e felicidades e me ajudando sem medir esforços em todos os momentos. Obrigado por ser essa pessoa maravilhosa na minha vida!

Aos meus pais Maria Anita e Ronilton por toda a ajuda e incentivo, obrigado por acreditarem e me acompanharam durante toda essa jornada. O apoio de vocês foi fundamental para que eu conseguisse chegar até aqui;

Aos meus irmãos Fabiola e Leonardo e aos meus sobrinhos Carlos, Isadora, Pietro e Sophia. Obrigado pelo carinho de vocês e pela compreensão nos meus momentos de ausência;

À Universidade de São Paulo – FZEA:

- À equipe do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e ao Serviço de Pós-Graduação;

- À equipe da biblioteca da FZEA-USP; pelos ensinamentos quanto ao uso das bases de dados, gerenciadores de referência e pelas correções realizadas;
- Aos técnicos Carlos Teixeira, Edson Sardinha, Josiane Borges e Leonardo Pozzobon, pela assistência na montagem dos equipamentos e na realização das análises necessárias para este trabalho;
- As secretárias Delaine Rocha e Paula Argenti, pelo auxílio com documentações e materiais para os laboratórios, especificamente durante a pandemia;
- Ao Prof. Dr. Gustavo C. Dacanal pela colaboração nos artigos científicos e correções pertinentes;
- Ao acadêmico Patryck A. Lançoni, pela sua responsabilidade, dedicação e amizade. Suas contribuições práticas e teóricas foram fundamentais para este trabalho;
- Aos colegas e amigos de laboratório: Ana Storion, Ester Nagata, Fabio Nunes, Gabrielly Tangerino, Isabela Lavagnini, João Campos, Katia Santos, Mariana Abreu, Pedro Gouveia, Thauane Satori. Obrigados pelas conversas, ajuda e momentos compartilhados.
- A República Nos Travamos, família a qual me tornei parte e onde morei durante todo meu doutorado. É incrível morar aqui!

A Universidade Estadual de Ponta Grossa - Departamento de Engenharia de Materiais:

- A Prof^a. Dr^a. Adriana S. A. Chinelatto e ao Prof. Dr. Raphael E. P. Salem, meus orientadores de iniciação científica que sempre me incentivaram e encorajaram não apenas na carreira científica, mas também na vida;
- Ao técnico do laboratório de microscopia eletrônica Dr. Milton Michel pela paciência e disponibilidade em me ajudar, mesmo em frente a imprevistos, e pela excelência na obtenção de imagens por MEV.
- Aos amigos que fiz na Pós-graduação: Dr^a. Christiane Ojaimi e Dr^a. Kethlinn Ramos, por todas as ajudas nas discussões de resultados e pelos favores à

distância; e aos Me. Gustavo Alves e Me. Lidyanne Hagy, pelas discussões das “vozes da nossa cabeça” e por toda a parceria durante nosso intercâmbio;

- Aos amigos da graduação e da vida: André Mayer, Bruno Garcia, Caio Dias, Caroline Bueno, Charles Zelenski, Isabella Miró, Larissa Felício, Letícia Moerschbacher, Marcos Wrobel, Maria Nadal, Rafael Belasque e Victor Stein, por todo o apoio e por estarem presentes nos momentos de comemoração e de reclamação também;

- Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-LABMU UEPG, por toda a infraestrutura fornecida para realização de ensaios;

A Universidade Federal de São Carlos:

- A Prof^a. Dr^a. Lilian M. Jesus, por todas as vezes me ajudou a interpretar e discutir resultados, responder correções e por me explicar desde conceitos básicos até temas complexos relacionados à impedância;

- Ao Dr. Pedro H. F. Oliveira, pelos conselhos e pela ajuda com as análises de microscopia;

- Ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, pela infraestrutura disponibilizada para as caracterizações por microscopia;

Ao Instituto de Cerâmica y Vidrio - CSIC

- Ao Dr. Domingo Pérez-Coll pelas contribuições nos artigos e nas discussões de resultados fundamentais para este trabalho;

- Aos colegas de laboratório Ángel Peláez, Álvaro Naval Moral e Victor Zapata, por todo o auxílio dado durante minha estadia no ICV;

Aos órgãos de fomento

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

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, que fomentou os equipamentos utilizados para a execução deste trabalho;

“Sessenta anos atrás, eu sabia tudo. Hoje sei que nada sei. A educação é a descoberta progressiva da nossa ignorância”

Will Durant

RESUMO

MONTEIRO, F. R. **Parametrização do processo de sinterização *flash* com controle da rampa de corrente elétrica aplicada a 8YSZ**. 2024. 156 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2024.

A sinterização *flash* (FS) de cerâmicas vem atraindo interesse pela comunidade científica devido à economia energética, controle microestrutural e simplicidade dos equipamentos utilizados. A FS pode ser configurada de diferentes maneiras para contornar obstáculos inerentes a técnica como gradientes de temperatura, formação de caminhos preferenciais de passagem da corrente elétrica e heterogeneidade microestrutural relacionada a geometria dos corpos-de-prova. Para superar algumas destas limitações, este estudo propôs aprimoramentos na FS controlando a rampa de corrente elétrica, aplicada à zircônia estabilizada com 8% de ítria (8YSZ). Para isso, foram estudados os efeitos do formato dos corpos de prova, preparação dos pós, isolamento térmico e diferentes parâmetros relacionados com o controle da rampa de corrente elétrica, na densificação, microestrutura e propriedades elétricas. Os resultados mostraram que o uso do planejamento experimental combinado a superfície de resposta foi eficaz para encontrar os parâmetros elétricos ideais para obtenção de corpos-de-prova nos formatos cilíndricos e *dog-bone* com densidade relativa superior a 90%. Ao aplicar ciclos de moagem e calcinação durante o preparo do pó, foram observadas melhoras na densificação, heterogeneidade microestrutural e nas propriedades elétricas após a FS. Uma melhora mais evidente foi observada ao utilizar a rampa de controle da corrente elétrica. Ainda, ao aplicar diferentes taxas de controle de rampa, foi observado que até a menor taxa usada (15 mA/mm²) já foi suficiente para proporcionar melhoras na microestrutura. Ao combinar o controle na rampa de corrente com isolamento térmico dos corpos-de-prova, tanto a heterogeneidade microestrutural, quanto as propriedades elétricas dos contornos de grão foram aprimoradas. Por fim, a análise segmentada da rampa de controle de corrente confirmou a eficácia da técnica para projetar condições que controlam a densificação, porosidade e propriedades elétricas da 8YSZ.

Palavras-chave: Sinterização assistida por campo elétrico. 8YSZ. Espectroscopia de impedância. Processamento de cerâmicas.

ABSTRACT

MONTEIRO, F. R. **Parameterization of the flash sintering process with control of the applied electrical current ramp in 8YSZ.** 2024. 156 p. Thesis (Doctoral) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2024.

Flash sintering (FS) of ceramics has been attracting interest from the scientific community due to its energy efficiency, microstructural control, and simplicity of the equipment used. FS can be configured in different ways to overcome inherent technique obstacles such as temperature gradients, formation of preferential paths for electrical current flow, and microstructural heterogeneity related to the geometry of the specimens. To overcome some of these limitations, this study proposed enhancements in FS by controlling the current ramp applied to 8% yttria-stabilized zirconia (8YSZ). To achieve this, the effects of specimen shape, powder preparation, thermal insulation, and various parameters related to controlling the current ramp on densification, microstructure, and electrical properties were investigated. The results showed that the use of experimental design combined with response surface methodology was effective in finding the ideal electrical parameters for obtaining specimens in cylindrical and dog-bone shapes with relative densities exceeding 90%. By applying grinding and calcination cycles during powder preparation, improvements in densification, microstructural heterogeneity, and electrical properties after FS were observed. A more significant improvement was observed when using the current ramp control. Furthermore, applying different ramp control rates showed that even the lowest rate used ($15 \text{ mA}\cdot\text{mm}^{-2}$) was sufficient to improve the microstructure. By combining current ramp control with thermal insulation of the specimens, both microstructural heterogeneity and electrical properties of grain boundaries were enhanced. Finally, segmented analysis of the current ramp control confirmed the effectiveness of the technique in designing conditions that control the densification, porosity, and electrical properties of 8YSZ.

Keywords: Electric field-assisted sintering. 8YSZ. Impedance spectroscopy. Ceramic processing.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura cristalina da fase **(a)** monoclínica, **(b)** tetragonal e **(c)** cúbica do ZrO_2 . As esferas maiores (vermelhas) e as menores (verdes) representam os átomos de oxigênio e zircônio respectivamente 24
- Figura 2 - Fluxograma das operações básicas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos..... 26
- Figura 3 - Esquema simplificado do processo de sinterização **(a)** via fase líquida e **(b)** via fase sólida. 29
- Figura 4 - Representação dos processos envolvidos na redução da energia livre do sistema, **(a)** *coarsening* onde partículas grandes crescem às custas das menores e **(b)** densificação seguida pelo crescimento dos grãos 30
- Figura 5 - Representação esquemática de: **(a)** Interseção das partículas compactadas; **(b)** Mecanismos de sinterização: (1) Difusão superficial; (2) Difusão pela rede (a partir da superfície); (3) Transporte de vapor; (4) Difusão pelo contorno de grão; (5) Difusão pela rede (a partir do contorno de grão); (6) Fluxo plástico; **(c)** Resultados dos mecanismos que levam ao crescimento do grão (sem retração); **(d)** Resultados dos mecanismos que levam a densificação (com retração)..... 31
- Figura 6 - Ilustração dos estágios da sinterização representados por esferas em contato: **(a)** Estágio inicial; **(b)** Próximo ao final do estágio inicial; **(c)** Estágio intermediário; **(d)** Estágio final..... 33
- Figura 7 - Representação esquemática das rampas de aquecimento da TSS, para os métodos proposto por Chu e Wang **(a)** e por Chen *et al.* **(b)** 35
- Figura 8 - Retração linear em função da temperatura do forno para corpos-de-prova de 3YSZ sujeitas a diferentes campos elétricos e corrente contínua (CC), destacando a transição entre o regime *fast* e o *flash* 39
- Figura 9 - Representação dos estágios da FS por meio das curvas de campo elétrico, densidade de corrente elétrica e densidade de potência elétrica em função do tempo 40

Figura 10 - Corpos-de-prova de 3YSZ sinterizadas com campo (a) CA e (b) CC, evidenciando os efeitos direcionais decorrentes do modo utilizado	46
Figura 11 - Configurações dos fornos adaptados para executar a FS. Em (a) um forno tubular vertical; (b) um dilatômetro adaptado e (c) um forno SPS adaptado para a FS	50
Figura 12 - Geometrias dos corpos-de-prova comumente utilizados na FS (a) osso de cachorro; (b) prisma retangular e (c) pastilha cilíndrica...	52
Figura 13 - (a) Espectros de impedância no plano complexo com dois semicírculos representando a resposta resistiva (R_i) e capacitiva (C_i) do grão e dos contornos de grão; (b) modelo <i>brick-layer</i> para as regiões do grão e contornos de grão de uma cerâmica colocada entre dois eletrodos.....	61
Figura 14 - Fluxograma com as etapas da metodologia de estudo empregada neste trabalho.....	64
Figura 15 - Dimensões dos corpos-de-prova compactados nos formatos: (a) Cilíndrico e (b) <i>Dog-Bone</i>	66
Figura 16 - Representação dos principais componentes utilizados para o aquecimento e posicionamento dos corpos-de-prova no forno...	67
Figura 17 - Representação do forno utilizado nas sinterizações, destacando o posicionamento dos corpos-de-prova nos formatos cilíndrico e <i>dog-bone</i>	68
Figura 18 - Representação do sistema montado para executar a TIFS	72
Figura 19 - (a) Representação esquemática do corte realizado nos corpos-de-prova para realizar as análises microestruturais, (b) regiões de interesse para análise no MEV, onde I corresponde à superfície radial II à região central e III às regiões em contato com eletrodo	76
Figura 20 - Representação esquemática do histórico térmico do corpo-de-prova, da FS e das medidas de impedância <i>pseudo-in-situ</i> em função do tempo. Zona I , medidas de impedância do pó compactado; Zona II , sinterização <i>Flash</i> ; e Zona III , medidas de impedância do corpo-de-prova sinterizado	78
Figura 21 - Representação esquemática da segmentação da rampa de controle de corrente elétrica (linhas pretas contínua), com destaques nos	

intervalos onde foram realizadas medidas de impedância (linhas tracejadas vermelhas).....	79
Figura 22 - Gráficos residuais com os valores estimados versus observados para: (a) e (b) densidade teórica; (c) e (d) temperatura de <i>onset</i> ; (e) e (d) T_{BBR} ; para os corpos-de-prova cilíndricos e <i>dog-bone</i>	85
Figura 23 - Superfícies de resposta da densidade relativa (%) para os corpos-de-prova (a) cilíndrico; (b) <i>dog-bone</i>	86
Figura 24 - Superfícies de resposta da temperatura de onset da FS para os corpos-de-prova (a) cilíndricos e (b) <i>dog-bone</i>	87
Figura 25 - Superfícies de resposta da temperatura estimada pelo BBR para os corpos-de-prova (a) cilíndricos e (b) <i>dog-bone</i>	88
Figura 26 - Distribuição de tamanho de partícula para (a) pó comercial e (b) após a terceira etapa de calcinação (M2)	92
Figura 27 - Padrões de difração de raios X do pó inicial e após a terceira calcinação (M2)	93
Figura 28 - Análise termogravimétrica/termogravimetria derivada (TG/DTG) do pó de 8YSZ logo antes da terceira calcinação	93
Figura 29 - Imagens de MEV das superfícies de fratura de pós compactados de 8YSZ, produzidos pelos métodos M1 e M2	95
Figura 30 - Gráfico do plano complexo de impedância a 400 °C (a) , e gráfico espectroscópicos de C' (b) dos pós compactados de 8YSZ produzidos pelos métodos M1 e M2 . Alguns valores de frequência são destacados em (a)	97
Figura 31 - Gráficos de <i>Arrhenius</i> para a condutância elétrica aparente total corrigida pelo fator de porosidade, para 8YSZ preparadas pelos métodos M1 e M2	99
Figura 32 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas dos corpos-de-prova processados pelos métodos M1 e M2 e sinterizadas por CFS e CRFS	101
Figura 33 - Gráficos de plano complexo de impedância: (a) sinterizado a 500 °C; e (b) sinterizado a 650 °C	103
Figura 34 - Gráfico de <i>Arrhenius</i> para a condutividade total dos corpos-de-prova da 8YSZ, sinterizadas por CFS e CRFS e processadas pelos métodos M1 e M2	104

Figura 35 - Campo elétrico (E), densidade de corrente elétrica (J) e curvas de potência elétrica (P) em função do tempo para os corpos-de-prova CFS, TIFS, CRFS e TICRFS	108
Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da superfície próxima ao eletrodo, centro e superfície radial dos corpos-de-prova sinterizados por CS e por FS	110
Figura 37 - Mapas de orientação cristalina por figura inversa de polos (IPF) com contornos de grãos de baixo ângulo (contornos brancos), para as sinterizações: CS; CFS; TIFS; CRFS; TICRFS e triângulo de <i>Euler</i>	112
Figura 38 - Mapa de média de desorientação de Kernel (KAM), para as sinterizações: CS; CFS; TIFS; CRFS e TICRFS	114
Figura 39 - Gráficos de <i>Arrhenius</i> para: (a) condutividade elétrica do grão; (b) condutividade elétrica específica dos contornos de grão e (c) frequência de relaxação dos contornos de grão, para os corpos-de-prova sinterizados nas diferentes condições.....	117
Figura 40 - Gráfico de <i>Arrhenius</i> para a condutância elétrica total de todas as sinterizações estudadas	119
Figura 41 - Curvas de densidade de corrente elétrica (J), densidade de potência elétrica (P) e campo elétrico (E) em função do tempo para a FS com taxas de 150, 15, 1,5 e 0,15 mA/mm ² .s.....	121
Figura 42 - Retração linear em função do tempo dos corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica.....	122
Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura na região central e radial para os corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica	123
Figura 44 - Teste de <i>Tukey</i> da diferença entre médias de tamanho de grão com 5% de nível de significância, comparando as diferentes taxas de controle da rampa da J utilizada. Em y estão indicadas as condições comparadas.....	125
Figura 45 - Micrografias obtidas por MEV para a superfície radial dos corpos-de-prova: CRFS-150; CRFS-15, CRFS-1.5 e CRFS-0.15. As setas vermelhas destacam a formação de sub-grãos.....	126

Figura 46 - Gráfico de <i>Arrhenius</i> para a condutância elétrica total normalizada dos corpos-de-prova CS e FS com taxa de controle de J de 150 mA/mm ² .s e 0,15 mA/mm ² .s	127
Figura 47 - Imagens de MEV da superfície polida (região central (II) na Figura 19) e termicamente atacada dos corpos-de-prova sinterizados até a densidade de corrente máxima de: 25; 50; 75; 100; 125; 150 e 150 (com 60s de permanência) mA/mm ²	130
Figura 48 - Espectros de impedância a 350 °C e 900 °C para as medidas realizadas <i>ex-situ</i> (a) e <i>pseudo-in-situ</i> (b), respectivamente, para os corpos-de-prova em cada segmento da rampa de controle de corrente elétrica.....	132
Figura 49 - (a) Condutância elétrica normalizada do grão e do contorno de grão a 350 °C e densidade relativa (eixo y secundário), em função da temperatura estimada T _{BRR} ; (b) condutância elétrica normalizada do grão e contorno de grão a 350 °C e tamanho médio dos grãos (eixo y secundário).....	133
Figura 50 - Gráficos de <i>Arrhenius</i> para: (a) e (b) condutância elétrica normalizada do grão, com e sem a correção da porosidade, respectivamente; (c) e (d) condutância elétrica normalizada dos contornos de grão com e sem a correção da porosidade, respectivamente.....	135
Figura 51 - Energias de ativação do grão e contornos de grão em função da densidade relativa, obtidas a partir dos dados do gráfico de <i>Arrhenius</i> (Figura 49).....	136
Figura 52 - Frequência de relaxação para o processo de condução do grão (a) e contorno de grão (b) na faixa de temperatura de 300 - 450 °C, para as condições estudadas com diferentes valores de densidade relativa.....	137
Figura 53 - Condutividade específica dos contornos de grão na faixa de temperatura de 300 - 450 °C para as condições estudadas com diferentes valores de densidade relativa	138
Figura 54 - Espessura média dos contornos de grão estimada a partir dos dados de impedância coletados entre 300 e 400 °C, para as condições estudadas.....	139

Figura 55 - Condutância elétrica total normalizada para: **(a)** gráfico de *Arrhenius* e **(b)** em função da densidade relativa 140

Figura 56 - Condutância elétrica normalizada dos corpos-de-prova sinterizados com diferentes J, obtidos a partir dos experimentos de impedância realizados *pseudo-in-situ* e *ex-situ* 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mecanismos de sinterização e transporte de matéria.	32
Tabela 2 - Valores de capacitância e suas possíveis interpretações.	63
Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas em cada estudo de FS.	70
Tabela 4 - Condições de controle de rampa de corrente elétrica e de isolamento térmico utilizados nas diferentes sinterizações <i>flash</i> estudadas.	72
Tabela 5 - Condições de taxa de controle da rampa de corrente elétrica.	73
Tabela 6 - Condições de J e tempo de permanência utilizados nas diferentes sinterizações <i>flash</i> estudadas.	73
Tabela 7. Valores para E (V/cm) e J (mA/mm ²) e suas respectivas variáveis codificadas, X1 e X2, aplicadas ao planejamento experimental.....	81
Tabela 8 - Variáveis independentes (operacionais e codificadas) e variáveis dependentes (resultados) utilizadas no planejamento experimental para obter os coeficientes de regressão.....	82
Tabela 9 - Coeficientes de regressão codificados de segunda ordem para densidade aparente, temperatura de início e temperatura de radiação de corpo negro (T _{BRR}) para corpos-de-prova nos formatos cilíndrico e <i>dog-bone</i>	84
Tabela 10 - Valores de restrição utilizados para otimizar a densificação dos corpos-de-prova sinterizados.	89
Tabela 11 - Valores de ρ , <i>onset</i> e T _{BRR} obtidos utilizando os valores de E e J otimizados pelo <i>software Mathematica</i> , para a validação e validação cruzada dos modelos matemáticos obtidos.....	90
Tabela 12 - Temperatura de início do <i>flash</i> (T _{onset}) e densidade relativa (%) dos corpos-de-prova de 8YSZ, preparados pelos métodos M1 e M2 e sinterizadas usando CRFS e CFS.....	100
Tabela 13 - Condutividade total e energias de ativação (E _a) extraídas da Figura 34.	105
Tabela 14 - Densidade relativa e retração linear seguidas do desvio padrão para todas as condições estudadas.	106
Tabela 15 - Tamanho médio de grão da superfície próxima do eletrodo, centro e superfície radial dos corpos-de-prova sinterizados de forma convencional e por FS em diferentes condições.	111

Tabela 16 - Fração de contornos de grãos com baixo ($3 - 15^\circ$) e alto ($15 - 63,5^\circ$) ângulos, para as sinterizações estudadas.....	113
Tabela 17 - Condutividade elétrica do grão e dos contornos de grãos extraídas das Figuras 39 (a) e (b)	117
Tabela 18 - Condutância elétrica total e energias de ativação (E_a) extraídas da Figura 40.	119
Tabela 19 - Valores de densidade relativa, retração linear e tamanho médio dos grãos para os corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica.	124
Tabela 20 - Condutância elétrica total normalizada e energias de ativação (E_a) extraídas da Figura 46.....	128
Tabela 21 - Temperatura estimada, densidade relativa e tamanho médio de grão para os corpos-de-prova em cada segmento da rampa de controle de corrente elétrica.....	129

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3YSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com 3 % em mol de ítria
8YSZ	Zircônia estabilizada na fase cúbica com 8% em mol de ítria
Ag	Prata
Al ₂ O ₃	Óxido de alumina
BBR	Radiação do corpo negro
C	Capacitância elétrica
CA	Corrente alternada
CaO	Óxido de cálcio
CC	Corrente contínua
CRFS	Sinterização <i>flash</i> com controle da rampa de corrente
CFS	Sinterização <i>flash</i> clássica
CPE	Elemento de fase constante
CS	Sinterização convencional
DFS	Sinterização <i>flash</i> dupla
E	Campo elétrico
Ea	Energia de ativação
EBSD	Difração de elétrons retro-espalhados
<i>f</i>	Frequência de relaxação
FS	Sinterização <i>flash</i>
IPF	Figuras de polo inverso
J	Densidade de corrente elétrica
KAM	Orientação cristalina média por kernel
M1	Método de preparo de pós em almofariz
M2	Método de preparo de pós em ciclos de moagem e calcinação
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MgO	Óxido de magnésio
MoSi ₂	Dissiliceto de molibdênio
MSFS	Sinterização <i>flash</i> em múltiplas etapas
P	Densidade de potência elétrica
Pt	Platina
R	Resistência elétrica
RSM	Metodologia da superfície e resposta
Sc ₂ O ₃	Óxido de escândio III
SiC	Carbeto de silício
SOFC	Células a combustível de óxido sólido
SPS	Sinterização por faísca de plasma
TBBR	Temperatura estimada pela radiação do corpo negro
TICRFS	Sinterização <i>flash</i> com rampa controlada e isolamento térmico
TIFS	Sinterização <i>flash</i> com isolamento térmico
TiO ₂	Óxido de titânio
TSFS	Sinterização <i>flash</i> e duas etapas
TSS	Sinterização em duas etapas
Y ₂ O ₃	Óxido de ítria
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
ZnO	Óxido de zinco
ZrO ₂	Óxido de zircônio
δ	Espessura dos contornos de grão
σ	Condutividade elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivos específicos.....	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1	Zircônia estabilizada com ítria	24
3.2	Processamento de materiais cerâmicos	25
3.3	Sinterização de materiais cerâmicos.....	27
3.3.1	O processo de sinterização	28
3.3.2	Sinterização via fase sólida	29
3.3.3	Estágios da sinterização.....	32
3.3.4	Sinterização convencional em duas etapas.....	34
3.4	Sinterização não-convencional	36
3.5	Sinterização <i>Flash</i>.....	38
3.5.1	O fenômeno da Sinterização Flash	38
3.5.2	Estágios da sinterização flash	40
3.5.3	Mecanismos propostos para a rápida densificação na FS.....	42
3.5.4	Comportamento elétrico	45
3.5.5	Variáveis do processo de sinterização flash	49
3.5.6	Sinterização flash da 8YSZ.....	57
3.6	Caracterização elétrica de materiais cerâmicos	60
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	64
4.1	Material utilizado	65
4.2	Preparo do pó	65
4.3	Conformação dos corpos-de-prova.....	66
4.4	Sinterização	66

4.4.1	Aparato experimental.....	67
4.4.2	Sinterização convencional.....	69
4.4.3	Sinterização Flash.....	69
4.5	Técnicas de caracterizações realizadas.....	74
4.5.1	Distribuição de tamanho de partícula.....	74
4.5.2	Difração de raios X (DRX).....	74
4.5.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	74
4.5.4	Densidade relativa.....	74
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
4.5.6	Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD).....	76
4.5.7	Espectroscopia de impedância (IS).....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
5.1	Avaliação dos parâmetros de entrada da FS: otimização do E e J para obtenção de corpos-de-prova densos de 8YSZ nos formatos cilíndricos e <i>Dog-bone</i>	80
5.1.1	Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta	80
5.1.2	Determinação das Condições Ótimas do Processo e Validação Experimental.....	89
5.2	Influência dos contatos entre partículas na FS: microestrutura e condutividade elétrica da 8YSZ.....	91
5.2.1	Caracterização dos pós cerâmicos e dos corpos-de-prova compactados.....	91
5.2.2	Caracterização microestrutural e elétrica dos corpos-de-prova sinterizados.....	100
5.3	Controle da rampa de corrente elétrica e do uso de isolamento térmico na FS: influência na microestrutura e propriedades elétricas da 8YSZ.....	106
5.3.1	Caracterização da homogeneidade microestrutural.....	106
5.3.2	Caracterização das propriedades elétricas.....	115

5.4	Taxa de controle da rampa de corrente elétrica na FS: efeitos na densificação e evolução microestrutural da 8YSZ	120
5.4.1	Caracterização microestrutural dos corpos-de-prova de 8YSZ ...	120
5.5	Análise detalhada em segmentos da rampa de controle de corrente elétrica na FS: efeitos da porosidade nas propriedades de transporte elétrico dos grãos e contornos de grão da 8YSZ.....	128
5.5.1	<i>Caracterização microestrutural.....</i>	129
5.5.2	<i>Caracterização das propriedades elétricas do grão e dos contornos de grão.....</i>	131
6	CONCLUSÕES	142
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
	REFERÊNCIAS.....	145

INTRODUÇÃO

A zircônia cúbica estabilizada com ítria ($ZrO_2 - 8 \% Y_2O_3$, também conhecida como 8YSZ) é frequentemente utilizada para aplicações em cerâmicas eletro/eletrônicas devido a sua excelente condutividade iônica a altas temperaturas, e boa estabilidade química e mecânica em atmosferas oxidantes e redutoras (Cousland *et al.*, 2018; Flegler *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2019; Vendrell *et al.*, 2019). De maneira geral, essas propriedades podem ser melhoradas a partir do controle no processamento da 8YSZ, que busca a combinação de uma densidade relativa máxima com crescimento homogêneo de tamanho de grão (Downs; Sglavo, 2013; Muccillo; Muccillo, 2017).

O aumento na densidade relativa de materiais cerâmicos como a 8YSZ pode ser alcançado principalmente pela sinterização convencional (CS) a elevadas temperaturas (superior a 1500 °C) e patamar de várias horas. Apesar do aumento na densificação do material, o longo tempo de sinterização promove o crescimento dos grãos, que não é desejado quando se busca melhorar as propriedades mecânicas (Flegler *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2020; Steil *et al.*, 2013).

A fim de se evitar esse crescimento de grãos, a sinterização assistida por campo elétrico tem sido proposta como alternativa para a produção de materiais cerâmicos usando temperaturas inferiores às utilizadas na sinterização convencional (Biesuz; Sglavo, 2019b; Muccillo; Muccillo, 2019; Yu *et al.*, 2017). Dentre as sinterizações assistidas por campo elétrico, destaca-se a sinterização *Flash* (*Flash Sintering* - FS) apresentada pela primeira vez por Cologna e colaboradores (2010), o qual sinterizou a zircônia parcialmente estabilizada com 3 % de ítria (3YSZ) em poucos segundos a uma temperatura de 850 °C. Esse mesmo material, na sinterização convencional, necessita de temperaturas superiores a 1400 °C por várias horas (Cologna; Rashkova; Raj, 2010).

A FS ocorre pela aplicação de um campo elétrico por meio de dois eletrodos (geralmente de platina – Pt), concomitante ao aumento de temperatura no forno. A partir de um dado momento, ocorre um aumento súbito da corrente elétrica através do corpo-de-prova, junto a uma retração e densificação instantânea, caracterizando a FS. Nesse instante, o corpo-de-prova passa a

emitir luz intensamente (Biesuz; Sglavo, 2019b; Cologna; Rashkova; Raj, 2010; Yu *et al.*, 2017).

Diversos materiais cerâmicos já foram sinterizados por *flash* e apresentaram valores de densidade relativa elevados com inibição no crescimento dos grãos, em tempos e temperaturas inferiores aos da sinterização convencional (Campos *et al.*, 2023; Downs; Sglavo, 2013; Jesus *et al.*, 2020; Ojaimi *et al.*, 2020; Raftery *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2019a; Zhang *et al.*, 2017b).

Apesar das vantagens, alguns obstáculos ainda precisam ser vencidos na aplicação da FS. Dentre eles, destacam-se: contaminação do corpo-de-prova devido ao uso de tintas condutoras; influência do formato, tamanho e altura dos corpos-de-prova na heterogeneidade da microestrutura e, conseqüentemente, nas reações eletroquímicas próximas aos eletrodos (autocatálise), resultando em gradientes de temperatura ao longo do corpo-de-prova (Biesuz; Sglavo, 2019b; Campos *et al.*, 2019; Du *et al.*, 2016; Grimley; Prette; Dickey, 2019; Nie *et al.*, 2017; Vendrell *et al.*, 2019).

Como alternativas a esses obstáculos, variações no modo de controle dos parâmetros elétricos da FS vêm sendo apresentadas, como a *double flash sintering* - DFS (Steil *et al.*, 2013), *two-step flash sintering* - TSFS (Nie *et al.*, 2017), *multi-step flash sintering* - MSFS (Campos *et al.*, 2019) *controlled current ramp flash sintering* – CRFS (Charalambous *et al.*, 2018), entre outros.

A MSFS e a CRFS envolvem variações graduais da densidade de corrente elétrica máxima no início da retração do corpo-de-prova durante a FS, suavizando as curvas de retração e densidade de potência, evitando pico de potência e permitindo seu controle em tempo real. Nessas variações, uma rampa linear é obtida por meio do controle de vários níveis de densidade de corrente elétrica, com períodos da ordem de milissegundos. Como resultado dessas variações graduais da densidade de corrente elétrica, foram observadas microestruturas mais homogêneas ao longo de todo o corpo-de-prova, evidenciando o potencial do controle do aplicação da corrente elétrica para obtenção de microestruturas homogêneas (Campos *et al.*, 2019; Charalambous *et al.*, 2018; Lavagnini *et al.*, 2020; Monteiro *et al.*, 2023).

Dessa forma, é interessante o estudo e controle da aplicação da corrente elétrica durante a FS na 8YSZ visando melhorar a homogeneidade microestrutural. No entanto, nas eletrocerâmicas, além das mudanças

microestruturais, as propriedades elétricas também podem sofrer influência do campo elétrico e da corrente elétrica aplicados durante a FS (Biesuz; Sglavo, 2019b; Grimley; Prette; Dickey, 2019; M'Peko; Francis; Raj, 2013; Muccillo; Muccillo, 2013; Vendrell *et al.*, 2019).

A análise das propriedades elétricas, em conjunto com análise microestrutural, proporciona uma compreensão mais profunda dos fenômenos envolvidos na FS. A espectroscopia de impedância, sendo uma das técnicas de caracterização elétrica mais empregadas, surge como uma ferramenta padrão para investigar os constituintes microestruturais, como grãos, contornos de grão e segunda fase. Ao empregar essa técnica, é possível obter informações fundamentais sobre o comportamento elétrico desses constituintes, permitindo uma análise detalhada da influência dos parâmetros da sinterização nas propriedades elétricas dos materiais. Esse enfoque contribui significativamente para uma compreensão mais aprofundada dos processos que ocorrem durante a FS (Fonseca; Florio; Muccillo, 2009; Li *et al.*, 2019; Triviño-Peláez; Pérez-Coll; Mather, 2019).

Conhecer o desenvolvimento microestrutural de um material durante a sinterização permite prever suas propriedades finais, bem como determinar as melhores condições para maior eficiência do seu processamento. Desta forma, a combinação entre as variações no modo de controle dos parâmetros elétricos na FS em conjunto com a espectroscopia de impedância e análise microestrutural, pode contribuir e viabilizar a utilização em escala industrial, consequentemente, reduzindo os custos de produção de cerâmicas eletro/eletrônicas. Além disso, há a possibilidade de projetar diferentes microestruturas e entender os efeitos dos parâmetros da FS nas propriedades elétricas dos materiais sinterizados.

Mediante ao exposto, no presente trabalho visou estudar a CRFS como ferramenta para controlar a homogeneidade microestrutural de corpos-de-prova cilíndricos de 8YSZ. O uso da espectroscopia de impedância contribuiu no entendimento da influência dos parâmetros elétricos utilizados no desenvolvimento microestrutural durante a FS.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi controlar a homogeneidade microestrutural de corpos-de-prova de 8YSZ, parametrizando o uso da técnica de sinterização assistida por campo elétrico, com e sem controle da rampa de corrente elétrica (CRFS) e sua comparação com a sinterização convencional.

Objetivos específicos

- I. Parametrizar e correlacionar estatisticamente os dados de entrada da FS (campo elétrico, densidade de corrente máxima, temperatura e tempo de patamar, entre outros), em diferentes geometrias de corpos-de-prova, visando obter alta densificação e homogeneidade microestrutural;
- II. Explorar as propriedades elétricas dos corpos-de-prova sinterizados nas diferentes configurações da FS, a fim de entender como os parâmetros elétricos aplicados durante a sinterização afetam essas propriedades;
- III. Avaliar as variações nas propriedades elétricas e microestruturais em resposta a diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica e em diferentes segmentos da rampa, visando uma compreensão abrangente dos processos envolvidos durante o processo de sinterização;
- IV. Correlacionar as propriedades elétricas com o desenvolvimento da microestrutura, a fim de compreender os principais mecanismos de transporte que podem ocorrer durante a FS e, por conseguinte, melhorar o controle microestrutural.

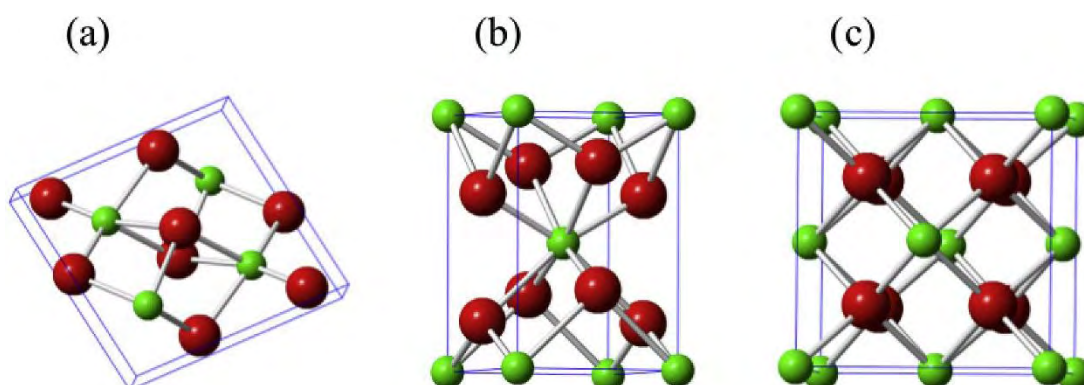
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para uma maior compreensão, alguns conceitos fundamentais abordados neste trabalho serão apresentados.

1.1 Zircônia estabilizada com ítria

O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é um pó branco com ponto de fusão de ~ 2710 °C, e existe em três formas cristalinas bem definidas dependentes da pressão e temperatura (Chevalier; Gremillard, 2008; Cousland *et al.*, 2018). A Figura 1 apresenta as três fases cristalinas: monoclinica (m) a temperaturas inferiores a 1170 °C; tetragonal (t) de 1170 °C até 2370 °C; e cúbica (c) de 2370 °C até 2680 °C.

Figura 1 - Estrutura cristalina da fase (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica do ZrO_2 . As esferas maiores (vermelhas) e as menores (verdes) representam os átomos de oxigênio e zircônio respectivamente



Fonte: COUSLAND, G. P. *et al.* Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 122, n. September 2017, p. 51–71, 2018.

As aplicações e propriedades da ZrO_2 dependem fortemente de sua estrutura cristalina e a adição de óxidos aliovalentes como: óxido de cálcio (CaO), óxido de ítria (Y_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de escândio III (Sc_2O_3) e alguns óxidos de terras raras, que permitem estabilizar as fases tetragonal e cúbica a temperatura ambiente, sendo Y_2O_3 o mais utilizado. Uma vez que o Y_2O_3 é adicionado à estrutura do ZrO_2 , alguns íons de Zr^{4+} são substituídos por íons Y^{3+} , produzindo vacâncias de oxigênio, permitindo a

condução de íons O^{2-} . Quando estabilizada na fase cúbica, contendo entre 8 e 10% em mol de Y_2O_3 , a condutividade iônica da ZrO_2 é máxima (0,1 S/cm a 1000 °C) (Cousland *et al.*, 2018; Flegler *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2019).

No contexto deste trabalho, conduziu-se investigações experimentais exclusivamente da zircônia estabilizada na fase cúbica com 8% em mol de ítria (8YSZ). Essa escolha se deveu á sua elevada condutividade de íons de oxigênio, estabilidade química, térmica e alta resistência mecânica. Além disso, a decisão foi respaldada pelo status consolidado desse material na literatura e sua ampla aplicação em dispositivos de conversão de energia, como células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*). Além da estabilização na fase cúbica, para que a condutividade máxima do 8YSZ seja alcançada, é necessário que o material final seja denso e com uma microestrutura uniforme. Na sinterização convencional, a condutividade iônica do 8YSZ é predominantemente afetada pelos contornos de grãos, onde um maior número de contornos de grãos e maior porosidade resultam em um aumento na resistividade do material (Lai *et al.*, 2023; Taguchi *et al.*, 2021).

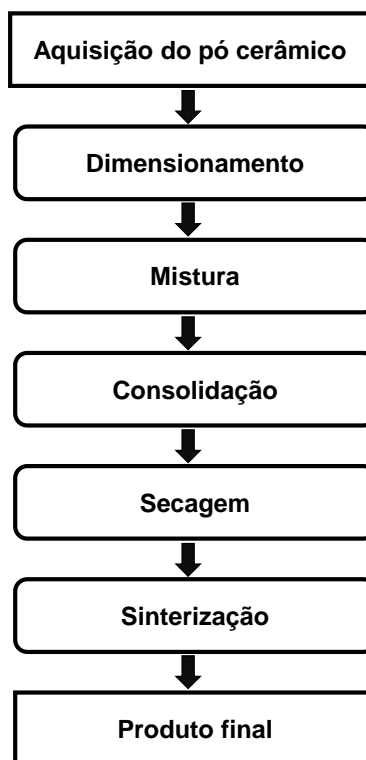
1.2 Processamento de materiais cerâmicos

O processamento de um material cerâmico consiste em uma sequência de operações que mudam propositalmente aspectos químicos e físicos da estrutura do material. Essas operações são dependentes das interações complexas entre as matérias primas, os processos tecnológicos envolvidos e a aplicação final do produto (Reed, 1995).

Cada operação envolvida no processamento deve ser rigorosamente controlada, principalmente quando se deseja obter um conjunto específico de propriedades dos materiais cerâmicos (Rahaman, 2003).

A Figura 2 ilustra de maneira simplificada as operações envolvidas no processamento de um material cerâmico desde a obtenção da matéria prima até o produto.

Figura 2 - Fluxograma das operações básicas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em: RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

A aquisição da matéria prima pode ser feita pela obtenção direta de um mineral natural (a qual apenas a separação física é realizada) ou por síntese (produzida pelo tratamento químico de matérias-primas naturais ou pela transformação química de materiais sintéticos), e a pureza do pó resultante dependerá dos meios utilizados para sua obtenção (Ring, 1996).

As operações de dimensionamento e mistura podem ser feitas isoladamente ou simultaneamente. O dimensionamento tem como principal objetivo cominuir as partículas da matéria prima para um tamanho desejado, podendo ser feito em diferentes equipamentos. Na mistura é feita a adição de compostos orgânicos (geralmente óleos ou polímeros) ao pó cominuído, com a finalidade de melhorar as propriedades do pó para o processo seguinte de consolidação (Rahaman, 2003; Ring, 1996).

Na consolidação é produzido um corpo-de-prova a verde (nome dado a um pó cerâmico compactado) com o pó cerâmico, e os principais métodos de consolidação são: prensagem a seco ou semi-seco do pó; colagem de barbotina; mistura do pó com água e/ou polímeros para produzir uma massa plástica

moldada por deformação, e “*tape casting*” que é a produção de uma suspensão cerâmica concentrada com uma viscosidade que a permite deslizar sob uma superfície formando uma “fita”. A escolha do processo de consolidação é feita de acordo com as limitações geométricas e os acabamentos que o produto deve apresentar (Carter; Norton, 2013; Rahaman, 2003).

Após a consolidação é feita a secagem das peças, eliminando os materiais orgânicos adicionados na mistura e removendo a água remanescente (Carter; Norton, 2013; Rahaman, 2003). Por fim, a peça então é sinterizada, sendo está a operação que demanda elevadas temperaturas e longos tempos. Esta operação pode ser feita de diferentes maneiras, e seu controle irá determinar as propriedades finais do produto além de seu custo (Carter; Norton, 2013; Rahaman, 2003; Reed, 1995; Ring, 1996).

1.3 Sinterização de materiais cerâmicos

De modo geral, o processo de sinterização convencional começa com um corpo-de-prova a verde, com uma densidade relativa em torno de 40% a 60% da densidade teórica do material, que é aquecido a uma temperatura próxima a 70% da temperatura de fusão e mantido por horas para que o processo seja concluído (Sohrabi Baba Heidary; Lanagan; Randall, 2018; Yu *et al.*, 2017).

O processo de sinterização foi desenvolvido antes da Idade do Cobre (5.000 a 3.000 a.C.), a sua simplicidade e eficiência permaneceu inalterada durante séculos, até que na década de 1940, com o controle da sinterização de metais e cerâmicas, foi possível desenvolver modelos teóricos e práticos, alavancando o seu desenvolvimento tecnológico (Carter; Norton, 2013; Rahaman, 2007).

Desde então, o desafio do entendimento do processo de sinterização visa produzir microestruturas que fornecem as propriedades desejadas para a peça final. Na prática, para desenvolver um material com um conjunto específico de propriedades, é necessário estudar e identificar a microestrutura adequada e tentar projetar condições de processamento que resultarão nessa microestrutura. Sendo assim, entender como as variáveis de processamento

influenciam na evolução microestrutural é um desafio até os dias de hoje (Rahaman, 2003; Ring, 1996).

1.3.1 O processo de sinterização

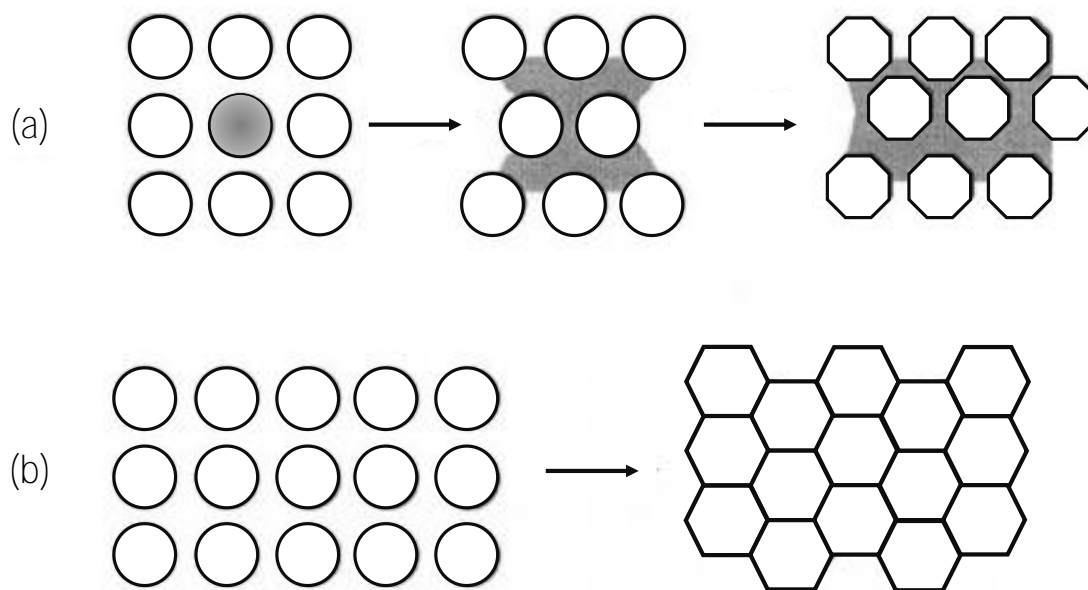
A sinterização é um processo irreversível e termicamente ativado no qual um pó cerâmico já conformado é transformado em uma peça sólida. Para que isso ocorra, a energia livre do sistema deve ser reduzida, sendo a curvatura das superfícies livres do pó a força motriz para a sinterização (Carter; Norton, 2013; German, 2013; Rahaman, 2007).

Tanto a densificação quanto o crescimento de grãos são fundamentais para que a sinterização ocorra, e ambos são termodinamicamente favoráveis, pois diminuem a energia superficial total do sistema (Sohrabi Baba Heidary; Lanagan; Randall, 2018).

Durante a sinterização, ocorrem alterações no tamanho e formato dos grãos e poros. Essas alterações são regidas pela cinética do transporte de matéria. Para um material cristalino, o transporte de matéria ocorre predominantemente por difusão de átomos, íons ou outras espécies carregadas (Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Rahaman, 2007; Ring, 1996).

De maneira simplificada, a sinterização pode ocorrer com ou sem a presença de uma fase líquida. No primeiro caso, o material sinterizado irá formar uma fase líquida durante o aquecimento, devido à presença de um material com menor ponto de fusão em sua composição, como exemplificado na Figura 3 **(a)**. Na ausência de uma fase líquida, o processo é conhecido como sinterização via fase sólida exemplificado na Figura 3 **(b)**, e a difusão ocorre por vários caminhos que definem os mecanismos de difusão e, portanto, os mecanismos de sinterização (Barsoum, 2002; Carter; Norton, 2013).

Figura 3 - Esquema simplificado do processo de sinterização **(a)** via fase líquida e **(b)** via fase sólida.



Fonte: BARSOU, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2002.

No presente trabalho, será abordada a sinterização via fase sólida, sendo esse o processo predominante que ocorre no material de estudo.

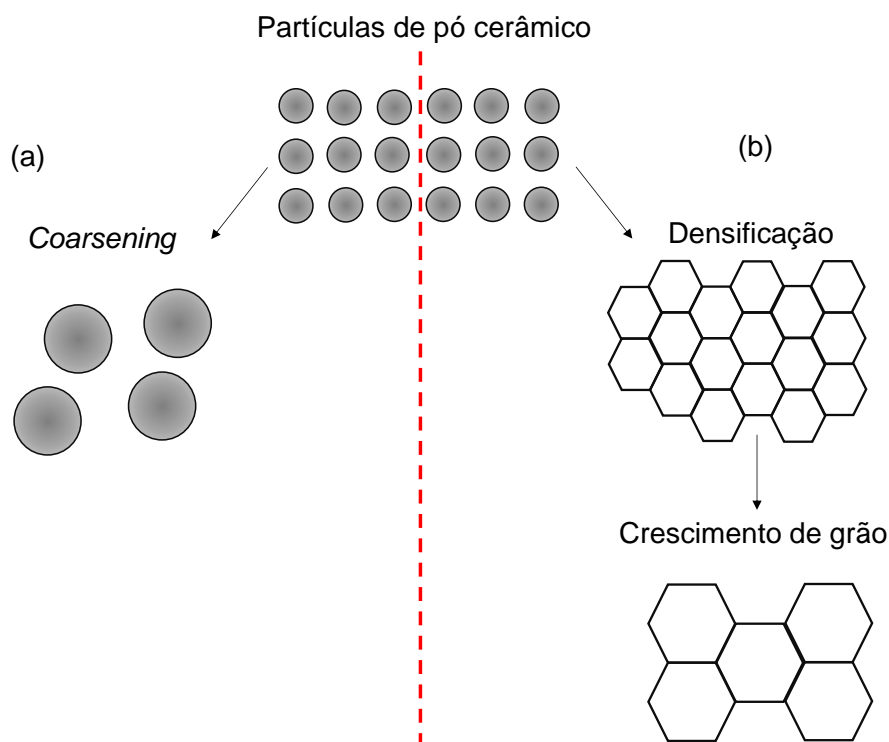
1.3.2 Sinterização via fase sólida

A força motriz necessária para que o processo de sinterização ocorra é a redução da energia livre e/ou potencial químico que há entre as partículas do pó cerâmico. Durante o aquecimento do corpo cerâmico a verde, ocorre o transporte de massa de várias regiões das partículas em direção as suas interseções, denominadas como pescoço. O pescoço possui uma curvatura negativa em comparação com a curvatura positiva da partícula cerâmica, dessa forma, torna-se uma região energeticamente favorável para o material (Barsoum, 2002; Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Ring, 1996).

A Figura 4 ilustra os dois processos que podem ocasionar a redução do excesso de energia, sendo que: em **(a)**, o aumento do tamanho médio das partículas reduzindo a área total da superfície (*coarsening*), fornecendo uma rota alternativa para diminuir a energia livre do sistema e reduzindo a força motriz da densificação; em **(b)**, a eliminação da interface sólido/vapor, criando uma região

de limite entre os grãos (contornos de grão) que é acompanhada pelo crescimento dos grãos resultando na densificação do material. Esses dois processos estão geralmente em competição (Barsoum, 2002; Rahaman, 2003, 2007).

Figura 4 - Representação dos processos envolvidos na redução da energia livre do sistema, **(a)** *coarsening* onde partículas grandes crescem às custas das menores e **(b)** densificação seguida pelo crescimento dos grãos



Fonte: Adaptado de BARSOU, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2002.

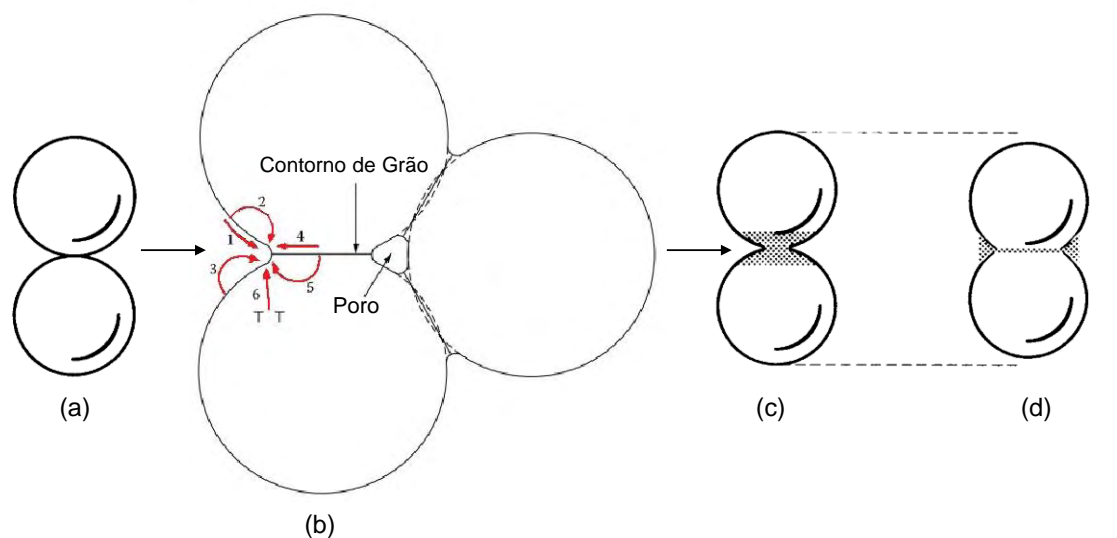
Devido à presença dos contornos de grão e da disponibilidade de vários caminhos para o transporte de matéria, os fenômenos de sinterização em materiais policristalinos (via fase sólida) são consideravelmente mais complexos em comparação com a sinterização viscosa de materiais amorfos (Rahaman, 2003).

No estado sólido, o transporte de matéria durante a sinterização pode ocorrer por pelo menos seis caminhos diferentes que definem os mecanismos de sinterização, conforme apresentado na Figura 5 e na Tabela 1. Também são apresentados a fonte e o destino da matéria e se ocorre ou não densificação. Na prática, mais de um mecanismo pode operar durante qualquer regime de sinterização, e a ocorrência de múltiplos mecanismos dificulta a sua

determinação, bem como a análise das taxas de sinterização (Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Rahaman, 2003; Ring, 1996).

Embora os seis mecanismos proporcionem a ligação e o crescimento dos pescoços, apenas certos mecanismos geram a densificação, e geralmente é feita uma distinção entre os mecanismos quanto a sua capacidade de densificar.

Figura 5 - Representação esquemática de: **(a)** Interseção das partículas compactadas; **(b)** Mecanismos de sinterização: (1) Difusão superficial; (2) Difusão pela rede (a partir da superfície); (3) Transporte de vapor; (4) Difusão pelo contorno de grão; (5) Difusão pela rede (a partir do contorno de grão); (6) Fluxo plástico; **(c)** Resultados dos mecanismos que levam ao crescimento do grão (sem retração); **(d)** Resultados dos mecanismos que levam a densificação (com retração)



Fonte: Adaptado de: **(a), (c), (d)** BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. 1. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2002. E **(b)** RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007.

Tabela 1 - Mecanismos de sinterização e transporte de matéria

Nº	Mecanismo	Fonte da matéria	Destino da matéria	Densificação
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço	Não ocorre
2	Difusão pela rede	Superfície		Não ocorre
3	Transporte de vapor	Superfície		Não ocorre
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão		Ocorre
5	Difusão pela rede	Contorno de grão		Ocorre
6	Fluxo plástico	Discordância		Ocorre

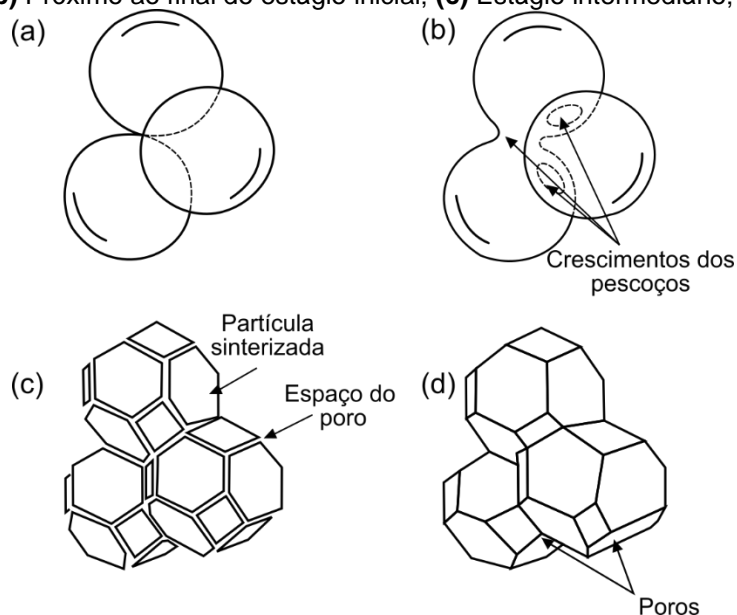
Fonte: Adaptado de CARTER, C. B.; NORTON, G. N. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2013. E RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007.

Assim, para que o processo de sinterização seja bem-sucedido, a taxa de densificação deve ser superior à taxa de crescimento de grãos.

1.3.3 Estágios da sinterização

De modo geral, o processo de sinterização via fase sólida ocorre em 3 estágios. Coble (1961) e Rahaman (2007) descrevem um estágio de sinterização como um intervalo de tempo ou densidade durante o qual a microestrutura é considerada razoavelmente bem definida. Em outras palavras, um estágio está diretamente relacionado com mudanças no formato do poro (quando a geometria é definida) ou em seu tamanho (quando a geometria permanece inalterada e o tamanho do poro reduz). A Figura 6 apresenta esses estágios representados por esferas em contato (BARSOU, 2002; COBLE, 1961; RAHAMAN, 2007).

Figura 6 - Ilustração dos estágios da sinterização representados por esferas em contato: **(a)** Estágio inicial; **(b)** Próximo ao final do estágio inicial; **(c)** Estágio intermediário; **(d)** Estágio final



Fonte: Adaptado de BARSOU, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2002.

Inicialmente, há apenas o contato instantâneo entre as partículas (Figura 6 **(a)**), e o estágio inicial é caracterizado pela formação e crescimento dos pescoços (Figura 6 **(b)**). As superfícies de contato são suavizadas dando início à formação dos contornos de grãos e à formação dos poros. Nesse estágio os mecanismos de sinterização de difusão superficial, transporte de vapor e fluxo plástico são predominantes. Há uma redução da energia livre com a diminuição das curvaturas das superfícies, em conjunto com uma homogeneização do material segregado por difusão. A densidade relativa está entre 50% e 60%, e a retração linear em torno de 3% a 5%, o material ainda possui uma grande quantidade de poros abertos e a redução da porosidade ainda é pequena (inferior a 12%) (Coble, 1961; Rahaman, 2007; Ring, 1996).

Conforme o material é aquecido, inicia-se o estágio intermediário, no qual os poros atingem suas formas de equilíbrio. Há um encolhimento dos poros abertos e a porosidade de modo geral reduz substancialmente. Os contornos de grão se interceptam em pontos tríplices e formam canais de poros (Figura 6 **(c)**) acompanhados por um lento crescimento de grão. É o estágio que atua durante a maior parte do processo de sinterização e onde ocorre a maior parte da densificação, atingindo valores de até 90% da densidade relativa no seu término. A densificação ocorre pela difusão de vacâncias dos canais de poros para os

contornos de grão, que atuam como aniquiladores de vacâncias (Barsoum, 2002; Coble, 1961; Rahaman, 2007; Ring, 1996).

Por fim, o estágio intermediário dá lugar ao estágio final de sinterização. Esta etapa inicia quando os poros ficam isolados nos contornos de grão, como exemplificado na Figura 6 (d). Supõe-se que os poros encolhem continuamente até desaparecerem ou atingirem um tamanho limitado. Poros grandes tendem a encolher de forma mais lenta, e a eliminação da porosidade remanescente acontece simultaneamente ao crescimento de grão da microestrutura (Barsoum, 2002; Rahaman, 2007; Ring, 1996).

Haja vista a importância do entendimento dos mecanismos de sinterização e seu funcionamento, tem-se buscado alternativas para otimizar a microestrutura dos materiais, por meio de alterações nas variáveis do processo de sinterização. Essas alterações, e como elas atuam na projeção de microestruturas, serão abordadas a seguir.

1.3.4 Sinterização convencional em duas etapas

Projetar condições que, durante o processo de sinterização, forneçam uma microestrutura adequada para um conjunto específico de propriedades é crucial para a fabricação de materiais cerâmicos. No entanto, com o uso da sinterização convencional, muitas vezes não é possível a obtenção de microestruturas refinadas, devido ao crescimento dos grãos inerente ao processo de sinterização, dificultando a obtenção de cerâmicas densas e com grãos na ordem nanométrica ou submicrométrica, para alguns materiais (Lóh *et al.*, 2016).

Visando superar essas limitações, em meados de 1960, Palmour III e colaboradores (1987) publicaram vários artigos com ideias e métodos experimentais para o desenvolvimento de um equipamento capaz de controlar as rampas de aquecimento durante a sinterização, até que em 1965, Palmour III apresentou a técnica de sinterização com taxa de aquecimento e patamar controlados (Palmour III; Hare, 1987).

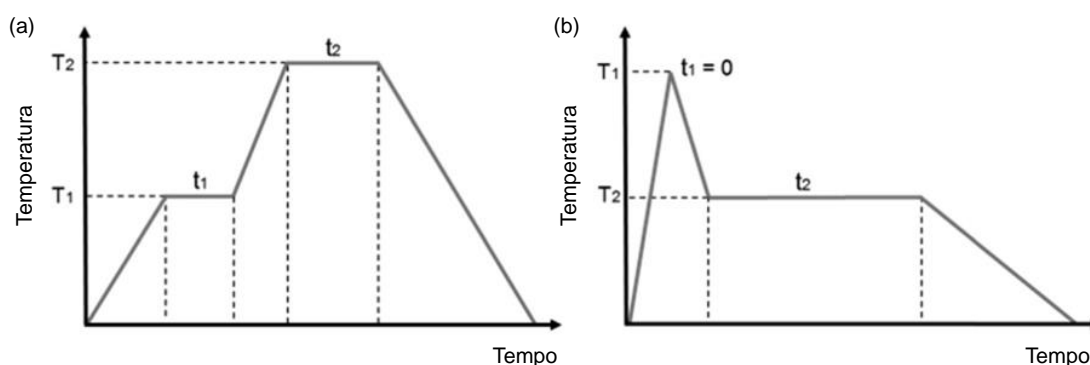
Com base nos estudos de Palmour III, Chu e colaboradores (1991) apresentaram a técnica de sinterização em duas etapas (*Two Step Sintering* –

TSS). A técnica consiste em um estágio inicial de aquecimento (pré-tratamento) a uma temperatura relativamente baixa, seguido de um segundo estágio a uma temperatura mais alta. Esse processo permite que o material permaneça por maior tempo no estágio intermediário da sinterização, a fim de promover uma inibição/atraso do crescimento dos grãos no estágio final da sinterização. Esse atraso no crescimento dos grãos proporciona um refinamento da microestrutura, melhorando as propriedades mecânicas do material (Chu *et al.*, 1991; Lóh *et al.*, 2016).

Chen e Wang (2000) sugeriram uma modificação na TSS apresentada por Chu e colaboradores (1991). Nessa modificação, o estágio inicial é feito a uma temperatura elevada. Ao atingir a temperatura do estágio inicial, o corpo-de-prova é rapidamente resfriado (entre 50 e 100 °C) e mantido em um segundo estágio. Esse processo permitiu que a microestrutura fosse “congelada”. O resfriamento rápido a uma taxa constante suprime o crescimento dos grãos permitindo que a densificação ocorra gerando um refinamento da microestrutura final do material (Chen; Wang, 2000; Lóh *et al.*, 2016; Wang; Chen; Chen, 2006).

A Figura 7 ilustra as rampas de aquecimento da TSS para o método apresentado por Chu e Wang **(a)** e por Chen *et al.* **(b)**.

Figura 7 - Representação esquemática das rampas de aquecimento da TSS, para os métodos proposto por Chu e Wang **(a)** e por Chen *et al.* **(b)**



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

Por meio dessa modificação, Chen e colaboradores (2000; 2006) propõem uma "janela cinética" durante a sinterização, onde a densificação ocorre sem crescimento dos grãos, eliminando a porosidade residual. Isso é alcançado atingindo uma densidade crítica (acima de 75% da teórica) na primeira etapa de temperatura (T_1), induzindo a formação de junções triplas nos

contornos de grão. Os mecanismos de sinterização durante a T1 variam com a densidade do material, podendo seguir difusão por contorno de grão se a densidade crítica for alcançada, resultando em microestrutura "congelada" pelas junções triplas. Caso contrário, ocorre rearranjo e coalescência das partículas, sem garantia de densificação. Na segunda etapa (T2), o crescimento limitado dos grãos permite a mobilidade lenta do contorno de grão, com difusão ainda ativa para viabilizar a densificação. Contudo, se a T2 estiver acima de uma faixa específica, o crescimento de grão pode ser favorecido, enquanto abaixo dessa faixa a difusão atômica pode se esgotar, resultando em material poroso. A "janela cinética" é crucial para suprimir o crescimento dos grãos e eliminar a porosidade residual simultaneamente (Chen; Wang, 2000).

1.4 Sinterização não-convencional

Técnicas não convencionais de sinterização são aquelas que, por meio da aplicação de um ou mais fatores externos (atmosfera, pressão, campo elétrico, campo magnético, *laser*, plasma, entre outros), possibilitam a redução do tempo e temperatura de sinterização. Por favorecerem a atuação dos mecanismos de sinterização, os processos de sinterização não convencionais tem seu consumo energético reduzido quando comparados aos métodos convencionais (Saeedi Heydari; Baharvandi, 2015).

O uso destas técnicas permitiu a fabricação de cerâmicas de difícil densificação usando a sinterização convencional. Materiais como carbetos, nitretos e boretos, possuem um alto grau de ligações covalentes, e isso torna inviável o uso da sinterização convencional, por demandar de temperaturas extremamente altas (algumas vezes próximas a 2000 °C no caso do carbetos de silício – SiC) (Rahaman, 2007; Raju; Yoon, 2016; Saeedi Heydari; Baharvandi, 2015).

Assim, ao utilizar técnicas como as assistidas por pressão (prensagem a quente, prensagem isostática a quente e forjamento a quente), é possível densificar materiais de difícil sinterização. A pressão mecânica fornecida aumenta significativamente a taxa de densificação, atuando na fase inicial da sinterização e rearranjando das partículas compactadas. Após atingir uma

densidade relativamente alta, a pressão mecânica atua contra a pressão interna dos poros, sem que haja um aumento na taxa de crescimento dos grãos, garantindo a obtenção de uma alta densidade com um tamanho de grão reduzido (Awotunde *et al.*, 2019; Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Raju; Yoon, 2016).

O uso de campo elétrico/magnético também tem sido empregado para aumentar a taxa da densificação em diferentes materiais cerâmicos. Como exemplo tem-se a sinterização por micro-ondas (Oghbaei; Mirzaee, 2010).

Quando utilizadas nas frequências entre 915 MHz e 2,45 GHz, as micro-ondas apresentam uma propriedade de aquecimento de diferentes materiais. Na sinterização esse mecanismo de aquecimento ocorre de forma volumétrico no corpo-de-prova. O calor é gerado no interior do corpo-de-prova por meio da interação das micro-ondas com os átomos, íons e moléculas do material. Diferente da sinterização convencional, onde o aquecimento ocorre inicialmente na superfície do corpo-de-prova e é feito geralmente por resistências elétricas (Oghbaei; Mirzaee, 2010; Rahaman, 2003, 2007).

Em decorrência da interação das micro-ondas com os componentes do material, altas taxas de aquecimento podem ser alcançadas sem que haja fratura do material por expansão térmica. Consequentemente, a sinterização ocorre em tempos mais curtos, o que inibe o crescimento dos grãos (Awotunde *et al.*, 2019; Oghbaei; Mirzaee, 2010).

Outra técnica muito utilizada de sinterização não convencional é a *spark plasma sintering* (SPS), ou sinterização por faísca de plasma. Esta técnica combina corrente elétrica pulsada e pressão mecânica para consolidar e/ou sintetizar materiais por meio de uma reação exotérmica no pó, semelhante à sinterização por micro-ondas (Raju; Yoon, 2016; Saeedi Heydari; Baharvandi, 2015).

Na SPS, acredita-se que a taxa de sinterização é ampliada devido às descargas elétricas produzidas nas interfaces das partículas. Os valores observados para as taxas de aquecimento são bastante altos, podendo alcançar valores próximos a 400 °C/min. A combinação de pressão, descarga elétrica, aquecimento *Joule* e difusão, permite que a SPS proporcione densificações eficientes para materiais de difícil sinterização, além de inibir o crescimento de grãos em pós nanométricos devido à dinâmica do método (Awotunde *et al.*, 2019; Raju; Yoon, 2016).

O uso da SPS tem como principais vantagens: facilidade de operação, taxas de aquecimento elevadas, auto-aquecimento com pouca ou nenhuma dependência de fonte de calor externa. Isso possibilita o processamento de pós sem que ocorra a degradação das suas características originais, rápida taxa de resfriamento (até 300 °C/min), e alta eficiência com tempo de sinterização reduzido, quando comparado ao da sinterização convencional ou assistida por pressão. Essas características permitem o controle do crescimento dos grãos durante todo o processo (Hu *et al.*, 2020; Raju; Yoon, 2016; Saeedi Heydari; Baharvandi, 2015).

Entretanto, a técnica demanda moldes específicos, além de um controle atmosférico preciso, aumentando o custo do processo em alguns casos. Em vista disso, nas últimas décadas foi apresentada por Cologna e colaboradores (2010) a técnica conhecida como *Flash Sintering* (FS), que, de forma análoga à SPS também usa uma descarga elétrica, porém sem que haja a necessidade de um molde, salvo algumas exceções (Cologna; Rashkova; Raj, 2010).

1.5 Sinterização Flash

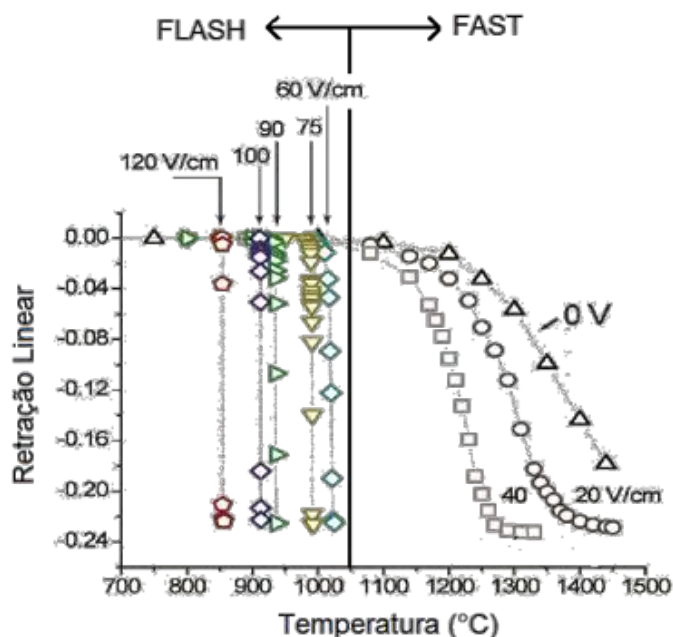
1.5.1 O fenômeno da Sinterização Flash

O relato mais antigo na literatura sobre o uso do termo *Flash Sintering* é de Hill e colaboradores (1952), em seu estudo sobre a produção de cermetos de carbeto de titânio com 20% de níquel (Hill *et al.*, 1952). Entretanto, foram os estudos de Ghosh e colaboradores (2009) que levaram aos primeiros experimentos de sinterização por *flash* como são feitos atualmente. Os autores perceberam que, durante a sinterização, a aplicação de um pequeno campo elétrico (poucos V/cm) reduz a taxa de crescimento dos grãos na zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria (3YSZ) e desloca levemente a curva de retração para temperaturas de forno inferiores às observadas na sinterização convencional (Ghosh *et al.*, 2009).

Visto que o campo elétrico possui um efeito sobre o processo de sinterização, Cologna, Rashkova e Raj (2010) foram pioneiros ao apresentarem dois regimes de sinterização com a variação do valor do campo elétrico aplicado,

em que, ao exceder um valor limite (no caso apresentado de 60 V/cm), a densificação da 3YSZ ocorreu em poucos segundos (Cologna; Rashkova; Raj, 2010). A Figura 8 apresenta as curvas de retração linear obtidas por Cologna em função da temperatura, para diferentes valores de campo elétrico, evidenciando a transição entre o regime *fast* e *flash*.

Figura 8 - Retração linear em função da temperatura do forno para corpos-de-prova de 3YSZ sujeitas a diferentes campos elétricos e corrente contínua (CC), destacando a transição entre o regime *fast* e o *flash*



Fonte: Adaptado de 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.

No regime *fast* ($E < 60\text{ V/cm}$) a curva de retração é deslocada levemente para temperaturas mais baixas do forno em relação à sinterização convencional (0 V/cm), enquanto para o regime *flash* ($E \geq 60\text{ V/cm}$), a retração ocorre abruptamente a uma temperatura de forno muito mais baixa. Essa transição entre *fast* e *flash* depende da magnitude do campo elétrico aplicado, da temperatura do forno, da resistividade do material e do tamanho das partículas. Ao sinterizar a 8YSZ, que possui uma resistividade menor que a 3YSZ, Cologna e colaboradores (2011) observaram que a transição ocorreu na faixa entre 15 V/cm e 30 V/cm, e na 3YSZ ocorreu na faixa entre 40 V/cm e 60V/cm (Cologna; Prette; Raj, 2011; Cologna; Rashkova; Raj, 2010).

Cologna explica que a ocorrência da FS requer duas condições: (i) a dissipação de energia deve exceder um nível crítico de 10 mW/mm³ e (ii) a

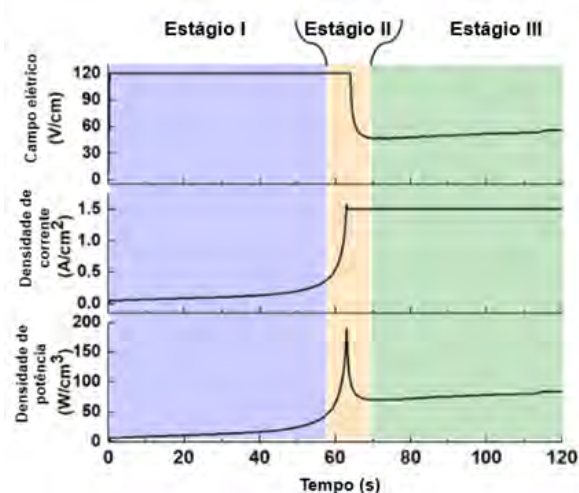
temperatura do forno deve estar acima de um valor limite para um determinado campo elétrico. Ademais, a aplicação do campo elétrico diretamente no corpo-de-prova cerâmico, sem o uso de moldes condutores como no SPS, e a densificação instantânea que ocorre durante o evento *flash* são características específicas que caracterizam a FS (Cologna; Rashkova; Raj, 2010; Yu *et al.*, 2017).

1.5.2 Estágios da sinterização flash

Analogamente à sinterização convencional, a FS também ocorre em estágios. Entretanto, na sinterização convencional os estágios são definidos de acordo com a evolução do formato/tamanho dos poros, enquanto na FS os estágios são caracterizados em decorrência da passagem de corrente elétrica.

Na Figura 9 estão representadas as curvas de campo elétrico, densidade de corrente elétrica e densidade de potência elétrica, mostrando o comportamento elétrico dessas curvas em cada estágio da FS.

Figura 9 - Representação dos estágios da FS por meio das curvas de campo elétrico, densidade de corrente elétrica e densidade de potência elétrica em função do tempo



Fonte: Adaptado de WANG, H. *et al.* Staged microstructural study of flash sintered titania.

Materialia, v. 8, n. August, 2019.

O estágio I (voltagem controlada) é conhecido como período de incubação, em que o material começa a transição de resistivo para condutivo, e a passagem de corrente elétrica ainda é desprezível. Um campo elétrico é aplicado ao corpo-de-prova e, durante esse período, a temperatura do forno

pode estar sob aquecimento ou mantida isotermicamente. O tempo de incubação é dependente da magnitude do campo elétrico aplicado e da temperatura do forno, com uma duração que pode variar de segundos a horas. Ren e colaboradores (Ren; Liu; Wang, 2020) explicam que, quando o aquecimento *Joule* ultrapassa a dissipação de calor por transferências de calor durante o estágio I, a condutividade elétrica e a temperatura do material são aumentadas devido ao coeficiente negativo de temperatura que alguns materiais apresentam, assumindo então que o aquecimento *Joule* causa uma fuga térmica que provavelmente desencadeia o início da FS (Jha *et al.*, 2016; Ren; Liu; Wang, 2020; Wang *et al.*, 2019a).

Com o aumento da condutividade do material, a corrente elétrica começa a fluir rapidamente através do corpo-de-prova, e o aumento do seu valor ocorre de forma não linear, iniciando a fuga térmica. Ao atingir uma densidade de corrente elétrica máxima, a fonte muda de controle de voltagem para controle de corrente, evitando que a corrente elétrica aumente de forma indefinida. Essa mudança de controle caracteriza o estágio II e sua duração é extremamente curta (poucos segundos). É nesse estágio onde acontece a maior densificação do material que é acompanhada por um pico de potência devido à queda da voltagem para manter a corrente elétrica constante. Jha e colaboradores (2016) enfatizam a velocidade com que o transporte de massa ocorre durante o estágio II, uma vez que os processos de sinterização ocorrem por transporte de massa estequiométrico (cátion e ânion movimentam-se juntos). Ao comparar a FS com a sinterização convencional, estima-se que o transporte seja de 4 a 5 ordens de magnitude mais rápidos (Jha *et al.*, 2016; Ren; Liu; Wang, 2020; Wang *et al.*, 2019a).

O estágio III, também conhecido como estágio estacionário, é representado pelo controle da corrente elétrica, em que o fluxo contínuo de corrente elétrica mantém a temperatura do corpo-de-prova mais alta que a do forno, devido ao aquecimento *Joule*. A dissipação de energia é constante e a passagem de corrente elétrica pode ser mantida indefinidamente, mesmo após o forno ser desligado, desde que o material permaneça condutor. Um tempo maior de permanência nesse estágio irá resultar em um crescimento dos grãos, já que a maior parte da densificação foi alcançada no estágio II. A maioria dos estudos relacionados à obtenção da real temperatura do corpo-de-prova durante

o *flash* são realizados no estágio III, em consequência de seu maior tempo de permanência quando comparado ao estágio II (Jha *et al.*, 2016; Ren; Liu; Wang, 2020; Wang *et al.*, 2019a).

1.5.3 Mecanismos propostos para a rápida densificação na FS

Os mecanismos envolvidos na rápida densificação da FS são motivo de debate entre os grupos de pesquisa, e a maioria das tentativas de explicação carecem de suporte experimental. Conhecer a real temperatura do corpo-de-prova durante a FS é de fundamental importância para entender a elevada taxa de densificação e o comportamento não linear da condutividade. Entretanto, medidas diretas da temperatura do corpo-de-prova com o uso de termopares não são possíveis, devido à corrente elétrica que flui durante o processo, enquanto pirômetros conseguem medir apenas a temperatura superficial (Campos *et al.*, 2021; Du *et al.*, 2016). O uso do modelo de radiação do corpo negro (*Black Body Radiation* – BBR) é amplamente aceito por muitos autores para estimar a temperatura de FS com base na potência volumétrica dissipada. Entretanto, as variações de densidade, rugosidade superficial, temperaturas e emissividade dos corpos-de-prova são fatores limitantes (Charalambous *et al.*, 2019; Raj, 2012).

Até o momento, a maneira mais precisa de estimar a temperatura durante a FS é por meio de experimentos de difração de raios X *in-situ*, nos quais a platina é usada como referência (Campos *et al.*, 2021; Terauds *et al.*, 2015). Esses experimentos permitem a correlação entre os deslocamentos dos picos de difração da platina e a temperatura do corpo-de-prova. A importância de medir com precisão a temperatura do corpo-de-prova está diretamente relacionada às correlações das variações de temperatura com os mecanismos de sinterização intrínsecos na presença de um campo elétrico (Du *et al.*, 2016; Todd *et al.*, 2015).

A incerteza associada à temperatura real do corpo-de-prova durante a FS gera uma controvérsia quando se trata de explicar os mecanismos subjacentes à rápida densificação. Essa controvérsia se estende à compreensão da condutividade elétrica e do transporte de massa. Alguns estudos e modelos propuseram que a aplicação de campo elétrico ou corrente elétrica pode acelerar

o processo de sinterização (Biesuz; Rizzi; Sglavo, 2019; Raj, 2012; Ren *et al.*, 2018), enquanto outros sustentam que o aprimoramento da densificação está predominantemente relacionado ao rápido aquecimento induzido pelo efeito *Joule* (Ji *et al.*, 2017, 2020; Zhang *et al.*, 2017b).

Biesuz e colaboradores (2021) classificam cinco modelos diferentes propostos para fornecer uma explicação teórica para rápida densificação, sendo eles: **(I)** Superaquecimento dos contornos de grãos ou termodifusão que proporciona fusão localizada (Biesuz; Sglavo, 2019a; Chaim; Estournès, 2019; Liu *et al.*, 2016); **(II)** Altas taxas de aquecimento (*Fast Firing*) (Ji *et al.*, 2017, 2020; Zhang *et al.*, 2017b); **(III)** Efeitos eletroquímicos (Biesuz *et al.*, 2018; Jovaní *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2018a); **(IV)** Interações entre os parâmetros elétricos com a cinética de difusão (Ren *et al.*, 2020); **(V)** Geração de defeitos na rede fora do equilíbrio termodinâmico (Mishra *et al.*, 2019, 2020).

Para fins didáticos, os cinco modelos serão sintetizados em três mecanismos de densificação, apresentados a seguir.

O mecanismo mais simples proposto para a FS é a presença do aquecimento *Joule* por meio da corrente elétrica que flui pelo corpo-de-prova. Raj (2012) explica que existe uma divisão importante da FS entre a densificação e a condutividade elétrica do material. Nesse caso, a velocidade da densificação é controlada pela espécie que se move mais lentamente (íon de maior massa) e a velocidade da condução é controlada pela espécie que se move mais rápido (elétron). O autor argumenta que o calor produzido pelo aquecimento *Joule* gera um aumento repentino da condutividade elétrica, que por sua vez aumenta a difusão atômica, solucionando a relação entre a densificação e a condutividade. Caso a densidade de potência durante o *flash* exceda o valor de 1000 mW/mm³, o corpo-de-prova pode atingir temperaturas próximas a 1800 °C, sendo essa energia suficiente para densificar o material em poucos segundos (Cologna; Rashkova; Raj, 2010; Raj, 2012).

A alta taxa de densificação por aquecimento *Joule* ocorre por três vias principais. A primeira via é a *fast firing*, usualmente utilizada em pós nanométricos onde a energia de ativação para o crescimento do grão é menor do que a para densificação. Neste caso a alta taxa de aquecimento irá “congelar” a microestrutura, evitando que a faixa de temperatura onde o mecanismo de crescimento de grão é favorecido seja alcançada, permitindo desta forma um

aumento na densificação. A segunda via considera a presença de materiais amorfos, como pós de vidro que densificam por fluxo viscoso. Nesse caso a taxa de aquecimento é tão alta que permite passar pela cristalização do material, atingindo a temperatura onde a sinterização é mais rápida que a vitrificação. Por fim, ocorre a formação de uma fase fora de equilíbrio nos contornos de grão, com a formação de uma fase líquida que aumenta a cinética de difusão. Esse comportamento foi relatado por alguns autores, onde os contornos de grão do corpo-de-prova submetidos a FS é 30% mais fino que os observados na sinterização convencional (Biesuz; Sglavo, 2019b; Caliman *et al.*, 2015; Campos *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2016; M'peko; Francis; Raj, 2013; Muccillo; Muccillo, 2017).

Outro mecanismo proposto para a FS é baseado também no aquecimento *Joule*, especificamente em sua atuação nos contornos de grão que possuem algumas características como coeficiente de difusão mais alto e a formação de cargas espaciais, aumentando sua resistência elétrica (Liu *et al.*, 2016; M'Peko; Francis; Raj, 2013; Zhang; Jung; Luo, 2015). Por consequência, ocorre um aquecimento localizado nos pescoços/contornos de grão que aumenta os processos de difusão, podendo ser amplificado com a formação de uma fase líquida. Um fator que contribui para o superaquecimento dos contornos de grãos, é a seção transversal disponível para o fluxo da corrente elétrica na região dos pescoços, por serem regiões menores em relação ao volume da partícula; assim, a densidade de corrente elétrica nessa região é maior que a nominal, gerando uma temperatura maior dos contornos de grão em relação ao volume (Biesuz; Sglavo, 2019b; Chaim, 2016; Chaim *et al.*, 2017).

Por fim, o terceiro mecanismo proposto está relacionado com a formação de defeitos de *Frenkel* induzidos pela presença do campo elétrico (Jongmanns; Wolf, 2020; Mishra *et al.*, 2020; Prette *et al.*, 2011). Acredita-se que a densificação rápida é alcançada pelas vacâncias e íons intersticiais gerados sob a influência do campo elétrico, que migram para os contornos de grãos e poros respectivamente, e aumentam a taxa de sinterização. Alguns autores (Jha *et al.*, 2016; Phuah *et al.*, 2019; Raj; Cologna; Francis, 2011) explicam que a formação de elétrons e buracos eletrônicos na estrutura aumentam a condutividade eletrônica dos materiais cerâmicos, e que alguns fenômenos observados durante o evento *flash* estão relacionados a esses defeitos, como por exemplo a eletroluminescência. Jha e colaboradores (2016) observaram que o

comprimento de onda da emissão de luz durante o evento *flash* depende do nível de energia ocupado pelas cargas (estrutura eletrônica) enquanto a temperatura determina a concentração de elétrons e buracos eletrônicos (Jha *et al.*, 2016; Jha; Raj, 2014; Terauds *et al.*, 2015).

Estudos com simulações moleculares dinâmicas realizados por Jongmanns e Wolf (2020) investigaram as condições para que o mecanismo de formação e propagação de pares de *Frenkel* fossem suficientes para explicar a rápida densificação da FS (Jongmanns; Wolf, 2020). Os autores explicam que os pares de *Frenkel* podem ser gerados em uma concentração consideravelmente fora do equilíbrio se três condições forem atendidas, sendo elas:

- (I) As vibrações atômicas devem estar próximas ao limite da zona de Brillouin (Frequência máxima de uma onda em um meio específico);
- (II) A taxa de propagação das vibrações atômicas deve ser suficientemente altas;
- (III) A temperatura do corpo-de-prova deve estar acima da temperatura de *Debye*, porém, abaixo do ponto de fusão.

Apesar dos avanços ocorridos para explicar os mecanismos de densificação da FS, ainda não há um consenso de como os parâmetros elétricos interage com o material, em específico no estágio *II*. A teoria da formação de defeitos de *Frenkel* fornece explicações únicas para os fenômenos observados durante a FS, atraindo o interesse da comunidade científica, uma vez que observações diretas dos defeitos foram pouco investigadas.

1.5.4 Comportamento elétrico

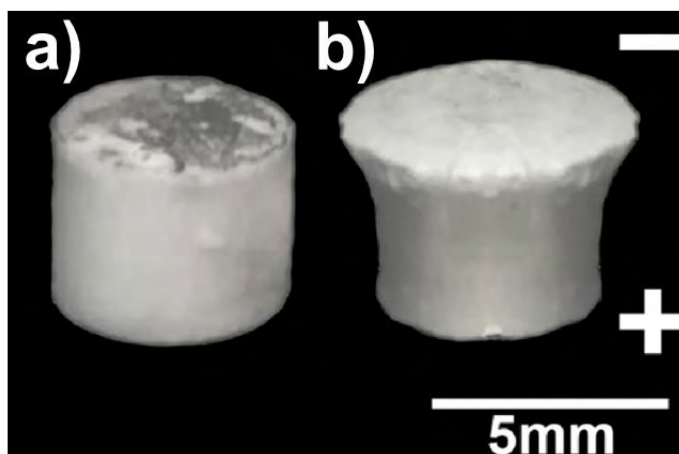
Interpretar o comportamento elétrico dos corpos-de-prova na FS é desafiador, devido à complexidade para estimar a real temperatura durante o evento *Flash*, conforme mencionado anteriormente. Ainda, durante o processo de sinterização diversos mecanismos de condução são ativados variando para diferentes tipos de materiais, logo, não se pode propor uma conclusão geral.

Apesar disso, a busca para entender o comportamento elétrico e a influência dos parâmetros elétricos (campo e corrente elétrica, modo de corrente, frequência entre outros) na FS tem sido explorado por diversos grupos de pesquisa.

Os estudos iniciais da FS foram conduzidos utilizando fontes de corrente contínua (CC), sendo o modo de corrente elétrica mais utilizado entre os pesquisadores da técnica, devido ao menor custo quando comparado a fontes de corrente alternada (CA). Na FS com fonte CC, efeitos direcionais de campo foram observados (conforme apresentado na Figura 10) em decorrência do mecanismo de condução do material. Condutores iônicos como YSZ, e semicondutores como ZnO e TiO₂, tendem a exibir microestruturas heterogêneas ao serem sinterizados por FS em modo de corrente CC. Ademais, o tamanho de grão e da porosidade aumentam do eletrodo positivo (ânodo) para o eletrodo negativo (catodo), devido à redução eletroquímica e aos gradientes térmicos gerados (Kim *et al.*, 2011; Molina-Molina *et al.*, 2023; Phuah *et al.*, 2021b).

Comparativamente, em pesquisas conduzidas com fontes CA, uma maior homogeneidade microestrutural foi observada ao longo dos corpos-de-prova sinterizados por *Flash* quando comparados aos sinterizados com fontes CC (Biesuz *et al.*, 2018; Campos *et al.*, 2019; Phuah *et al.*, 2021b). Isso se deve à restrição da migração de íons na direção do campo elétrico. Além disso, enquanto no modo CC os corpos-de-prova geralmente apresentam um comportamento resistivo, e para o modo CA efeitos capacitivos e indutivos podem ser observados (Biesuz *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2017).

Figura 10 - Corpos-de-prova de 3YSZ sinterizadas com campo (a) CA e (b) CC, evidenciando os efeitos direcionais decorrentes do modo utilizado



Fonte: Adaptado de 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, fev. 2019.

Quando realizada em fontes CA, frequências entre 50 Hz e 1 kHz são comumente utilizadas (Biesuz; Sglavo, 2019b; Campos *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2017). Contudo, para compreender a influência da frequência na FS, foram conduzidos estudos com frequências variando entre 0,1 Hz a 24 GHz (Biesuz *et al.*, 2018; Bykov *et al.*, 2016; Molina-Molina *et al.*, 2023). Em condutores iônicos, foi observado que frequências maiores que 10 Hz já são suficientes para inibir a assimetria térmica, reduzir presença do *Blackening* (responsável pela condução eletrônica pós-*flash* na YSZ) e da dependência da energia de ativação para o equilíbrio das contribuições iônicas e eletrônicas, além de diminuir a temperatura de início da FS (Campos *et al.*, 2019; Charalambous *et al.*, 2019; Molina-Molina *et al.*, 2023). Para condutores eletrônicos, até o momento não foram reportados diferenças significativas com relação a microestrutura, condutividade e temperaturas relacionadas ao início e o estágio estacionário da FS (Molina-Molina *et al.*, 2023).

Além das considerações sobre o modo e a frequência em CA, os efeitos de diferentes magnitudes de campo elétrico são de grande importância na FS. A medida que a magnitude do campo elétrico aumenta, observou-se uma redução significativa da temperatura de *onset* para diferentes materiais (Campos *et al.*, 2019; Gaur; Sglavo, 2014; Mohebbi; Mirkazemi, 2021; Wang *et al.*, 2019b). Ademais, o tamanho dos grãos e a condutividade elétrica tendem a aumentar com o aumento da magnitude do campo elétrico. Os autores explicam que este aumento da condutividade elétrica está diretamente correlacionado com um aumento na formação dos defeitos de *Frenkel*, e a redução da energia de ativação da condução pelos grãos e contornos de grãos quando comparado a sinterizações convencionais (Liu *et al.*, 2016; Mohebbi; Mirkazemi, 2021; Xu *et al.*, 2021).

Em relação a densidade de corrente elétrica, um dos primeiros estudos dos seus efeitos na FS foi feito por Francis e Raj (2013) durante o aquecimento isotérmico do forno. Eles analisaram o aquecimento *Joule* por meio do cálculo da radiação do corpo negro, separando-o em dois regimes: no primeiro a energia é imediatamente transmitida durante o *flash* e é representada por um pico de dissipação de potência elétrica, visível também nas curvas de densidade de

corrente elétrica. No segundo um estado estacionário de dissipação da energia é alcançado durante a passagem de corrente elétrica. Os autores explicam que a magnitude do campo elétrico é o fator que determina o início do *flash* mas não é responsável pela retração alcançada durante o evento. Já a corrente elétrica que aumenta de modo não linear e flui no corpo-de-prova, afeta diretamente a retração durante a sinterização. A hipótese proposta pelos autores é de que o campo elétrico fornece a força motriz, para criação de uma alta concentração de defeitos, que aumentam o transporte de matéria e a condutividade, enquanto a corrente elétrica controla a concentração de defeitos produzidos durante o evento (Francis; Raj, 2013).

Com base nesse estudo, outros autores investigaram qual o papel da densidade de corrente elétrica na FS, sendo fundamental para a densificação dos materiais sinterizados. Assim, alguns pontos importantes podem ser destacados como: a taxa de aquecimento e sinterização, que são diretamente influenciadas pela magnitude da corrente elétrica, determina a rapidez com que o material atinge temperaturas elevadas; a distribuição da temperatura e a homogeneidade microestrutural, que estão intimamente relacionadas à forma como a corrente elétrica se propaga, influencia a uniformidade do processo; a densificação do material sinterizado, a temperatura máxima alcançada e a eficiência energética que podem ser moldadas pela corrente elétrica, evidencia a complexidade das interações nesse contexto (Charalambous *et al.*, 2019; Ingraci Neto *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2020b; Ouyang *et al.*, 2022; Steil *et al.*, 2013).

A condutividade elétrica dos materiais submetidos a FS desempenha um papel fundamental, e está intrinsecamente relacionada com a fuga térmica conhecida como “*Thermal Runaway*”, que ocorre em todo processo de FS e é responsável pelo aumento súbito da temperatura e a geração de calor. De acordo com Todd e colaboradores (Todd *et al.*, 2015), existe um ponto de partida para a investigação da resposta elétrica, devido ao coeficiente negativo de temperatura que a maioria das cerâmicas possuem. Visto que durante o aquecimento *Joule* ocorre um aumento na dissipação de energia, levando a um aumento da taxa de aquecimento e possibilitando fuga térmica. Zhang e colaboradores (Zhang; Jung; Luo, 2015) explicam que a fuga térmica implica na ocorrência de um aumento instável da temperatura quando a quantidade de calor gerado é maior que a quantidade dissipada. Esse aumento da temperatura leva

a um aumento da condutividade, que subsequentemente aumentará a dissipação de energia elétrica/geração de calor, e aquecerá ainda mais o corpo-de-prova resultando em um *loop* de realimentação de corrente e condutividade crescente (Biesuz; Sglavo, 2019b; Todd *et al.*, 2015; Zhang; Jung; Luo, 2015).

Para evitar fugas térmicas catastróficas, ao se atingir a corrente elétrica máxima, a fonte de alimentação deve mudar rapidamente de controle de tensão para controle de corrente elétrica, resultando em um pico de energia, em que a tensão cai rapidamente com o aumento da corrente elétrica. O aumento não linear da corrente elétrica seguido do seu controle, resulta em um aumento significativo da potência no material, canalizando a corrente elétrica em caminhos preferenciais de passagem conhecidos como *hot spots* (Campos *et al.*, 2019; Charalambous *et al.*, 2018).

Assim, a fuga térmica sempre irá ocorrer durante o evento *flash*, sendo considerada o seu início. Compreender e ser capaz de controlar as condições de fuga térmica é de suma importância, pois influencia diretamente no aquecimento súbito do corpo cerâmico devido à geração interna de calor. O conhecimento preciso e a habilidade de gerenciar esse fenômeno são cruciais para otimizar o processo de FS, garantindo resultados mais eficientes e controlados na fabricação de materiais cerâmicos.

1.5.5 Variáveis do processo de sinterização flash

Determinar condições ideais para que haja uma compatibilidade dos parâmetros utilizados na FS para diferentes materiais ainda não é uma tarefa simples. Os equipamentos utilizados pelos grupos de pesquisa, que trabalham com *flash*, geralmente são fornos comerciais adaptados, como por exemplo SPS ou dilatômetro, e diferem em seus meios de aquecimento, monitoramento, geometria do corpo-de-prova, além do material do eletrodo e sua fixação.

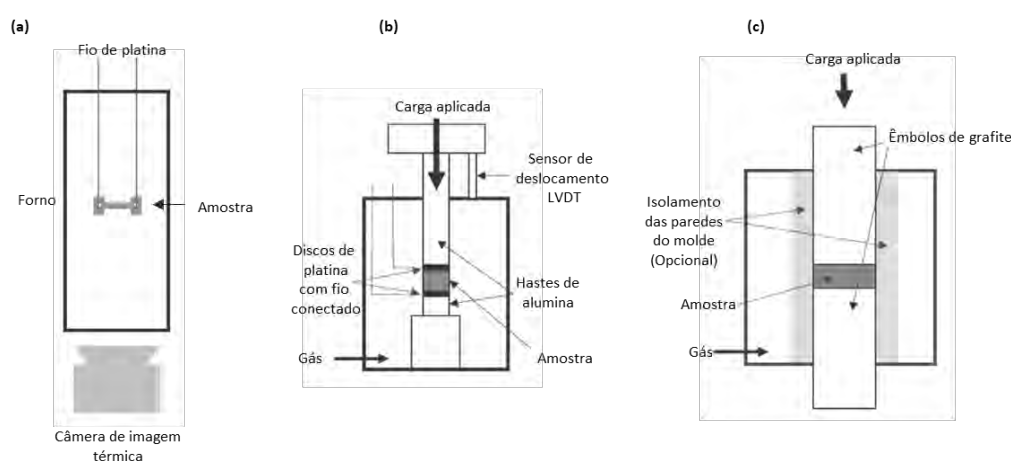
1.5.5.1 Tipos de equipamentos utilizados na sinterização flash

Uma das principais vantagens da técnica de FS é a simplicidade dos equipamentos utilizados. Basicamente são constituídos de três componentes

fundamentais, que são: um forno para aquecimento do corpo-de-prova, uma fonte de alimentação e eletrodos para fazer a conexão entre a fonte de alimentação e o corpo-de-prova.

Dancer (2016) classifica três configurações principais de fornos para a FS, ilustrados na Figura 11. De maneira simplificada, os aparelhos utilizados na FS consistem em fornos de alta temperatura com uma fonte de alimentação conectada ao corpo-de-prova cerâmico e um equipamento adicional que monitora a retração e a tensão/corrente elétrica durante a sinterização (Dancer, 2016).

Figura 11 - Configurações dos fornos adaptados para executar a FS. Em **(a)** um forno tubular vertical; **(b)** um dilatômetro adaptado e **(c)** um forno SPS adaptado para a FS



Fonte: Adaptado de DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, 2016.

Na primeira configuração, (Figura 11**(a)**) é utilizado um forno tubular vertical, onde o corpo-de-prova pode ter um formato de osso de cachorro (*dog bone*) ou prisma retangular, e fica suspenso horizontalmente por fios metálicos conectados à fonte de alimentação, que também servem como eletrodos. Os dispositivos de monitoramento de corrente e tensão estão incluídos no circuito de potência. Uma câmera termográfica é acoplada na base do forno para medir a retração e a temperatura do corpo-de-prova (Cologna; Rashkova; Raj, 2010).

A segunda configuração apresenta um dilatômetro adaptado, Figura 11 **(b)**, onde o corpo-de-prova com formato cilíndrico é colocada entre dois eletrodos (geralmente de platina) apoiados por hastes de alumina. Uma pequena pressão é aplicada para manter o contato físico entre os eletrodos e o corpo-de-prova. A fonte de alimentação é conectada aos eletrodos por fios metálicos e um sensor

de deslocamento é utilizado para medir a retração do corpo-de-prova (Campos *et al.*, 2019; Muccillo; Muccillo, 2013).

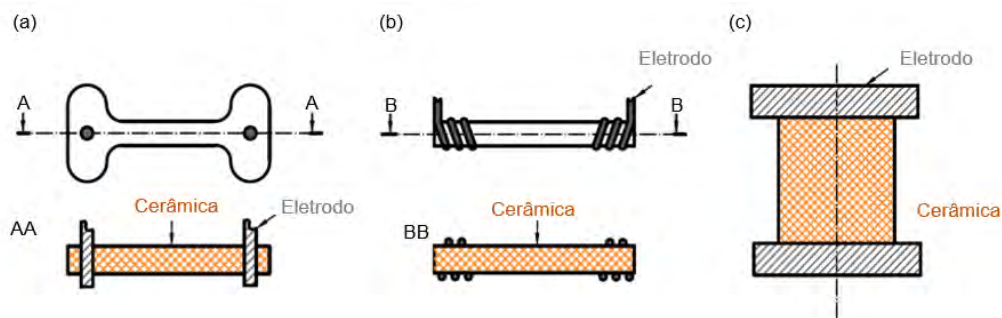
A terceira configuração, Figura 11 (c) é semelhante a um forno usado na SPS sem o molde de grafite usual e com altas taxas de aquecimento. O pó cerâmico é colocado em uma matriz com revestimento isolante e os eletrodos são os êmbolos de grafite que aplicam uma pressão uniaxial mínima para manter o contato. Os êmbolos são conectados diretamente à fonte de alimentação e a detecção da sinterização depende da observação de oscilações na energia e/ou alterações no deslocamento (Zapata-Solvas *et al.*, 2015).

Componentes adicionais como pirômetro, espectrômetro (de luz ultra violeta, visível ou do infravermelho próximo), difratômetro de raios X e câmeras termográficas são usados para medição da temperatura no corpo-de-prova, durante a FS. A medição da temperatura do corpo-de-prova é um dos maiores desafios da FS. A dificuldade em realizar essa medida é provavelmente o principal motivo das divergências entre as condições usadas na FS por diferentes grupos de pesquisa, uma vez que a temperatura varia de acordo com a configuração do forno utilizado (Biesuz; Sglavo, 2019b; Campos *et al.*, 2021; Dancer, 2016).

1.5.5.2 Geometria dos corpos-de-prova

A seleção da geometria adequada para estudar a FS é feita de acordo com o tipo de forno usado. Na Figura 12 estão representadas as três geometrias de corpos-de-prova mais comuns para estudar o processo. Recentemente, os grupos de pesquisa que estudam a FS apresentaram resultados promissores ao sinterizar cerâmicas com geometrias complexas como engrenagens, triângulos e por manufatura aditiva (Molina-Molina *et al.*, 2022; Nunes *et al.*, 2024). Ressalta-se que, independentemente do tipo de geometria utilizada, os corpos-de-prova devem passar por um processo de pré-sinterização, que fornece resistência ao compacto. Essa pré-sinterização geralmente é feita em fornos convencionais e pode interferir nos benefícios do aquecimento direto (Grasso *et al.*, 2016).

Figura 12 - Geometrias dos corpos-de-prova comumente utilizados na FS (a) osso de cachorro; (b) prisma retangular e (c) pastilha cilíndrica



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

Nos primeiros experimentos com *flash*, foi utilizado o formato *dog bone* com dois orifícios nas extremidades para fixação do fio metálico (eletrodo) (Figura 12 (a)), e é uma das melhores opções para se estudar a FS, por reduzir os problemas de concentração de corrente elétrica, devido a sua seção transversal mais fina. Porém, sua complexidade é um fator limitante para aplicações tecnológicas. Para o prisma retangular (Figura 12 (b)) o eletrodo é fixado como uma bobina nas bordas do corpo-de-prova; nesse caso, a corrente e o campo elétrico são homogêneos apenas na parte central do corpo-de-prova. No uso de pastilhas cilíndricas, o corpo-de-prova fica entre os eletrodos, que podem ser discos ou telas, levemente pressionados por hastes sobre as suas superfícies planas. Dependendo da altura do corpo-de-prova, a heterogeneidade microestrutural pode ocorrer, decorrente de gradientes de temperatura e concentrações de corrente elétrica (Biesuz; Sglavo, 2019b; Campos *et al.*, 2020; Dancer, 2016; Grasso *et al.*, 2016; Lewin *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2017).

O contato metal/cerâmica entre o eletrodo e o corpo-de-prova está diretamente relacionado com a geometria utilizada, podendo ser melhorado com o uso de tintas ou pastas condutoras. No entanto, o uso dessas tintas pode causar contaminações no corpo-de-prova, além de aumentar o custo do processo. Caliman e colaboradores (2016) estudaram pela primeira vez o impacto do uso de eletrodos de platina e de prata na FS para a beta-alumina (β - Al_2O_3), um condutor catiônico de Na^+ . Os autores mostraram que o tipo de eletrodo utilizado é decisivo para a ocorrência do *flash*, e devem ser projetados para permitir reações eletroquímicas reversíveis na interface metal/cerâmica, garantindo o fluxo de corrente através do corpo-de-prova. Esse resultado foi

observado ao utilizar eletrodo de prata (Ag) que permitiu uma transferência eletroquímica suficientemente eficiente na interface Ag/ β -Al₂O₃, resultando no evento *flash*. Esse comportamento não foi observado ao utilizar o eletrodo de platina (comumente utilizado para ZrO₂), que é um eletrodo de bloqueio para β -Al₂O₃ e torna a FS completamente ineficiente (Caliman *et al.*, 2016).

As dimensões adequadas dos corpos-de-prova também permitem que as manipulações no controle da densidade de corrente elétrica e do campo elétrico máximo possam ser facilmente feitas, uma vez que na escala laboratorial, a tensão e a corrente elétrica fornecidas pela fonte de alimentação são relativamente baixas. Para permitir a maior magnitude do campo elétrico e a maior densidade de corrente elétrica, todas as dimensões do corpo-de-prova devem ser feitas com o menor tamanho possível. Reduções no comprimento do corpo-de-prova (para o prisma retangular e o *dog bone*), permitem o aumento da magnitude do campo elétrico e, para a pastilha cilíndrica, esse aumento pode ser feito com a redução da sua altura. Enquanto reduções na espessura ou diâmetro dos corpos-de-prova, irão permitir um aumento no valor de densidade de corrente elétrica máxima aplicada. Até o momento, existem poucos estudos detalhados na literatura sobre os efeitos das dimensões dos corpos-de-prova na FS (Campos, 2020; Dancer, 2016; Grasso *et al.*, 2016; Lewin *et al.*, 2023).

1.5.5.3 Adaptações da técnica

Na sinterização não convencional é comum utilizar diferentes métodos (como por exemplo o uso de etapas de temperatura, pressão, atmosfera, entre outros) para promover uma melhora na densificação suprimindo algumas limitações que são inerentes ao processo convencional. Para a FS, além das adaptações utilizadas na sinterização não convencional, mudanças nos parâmetros elétricos, bem como alterações físicas nos equipamentos utilizados, permitem gerar melhoras nos mecanismos de densificação.

A aplicação de um campo elétrico em um corpo-de-prova cerâmico a verde a uma dada temperatura de forno com a mudança do controle voltagem-corrente elétrica é comumente conhecida como *flash* clássico (CFS) e pode ocorrer de forma isotérmica ou dinâmica. Ambos os processos podem ser empregados com modo de corrente elétrica CC ou CA, e diferem apenas quanto

ao tempo de incubação e homogeneidade de temperatura do forno na hora do *flash* (Francis; Raj, 2013; Jha *et al.*, 2016; Ji *et al.*, 2017; M'Peko; Francis; Raj, 2013; Muccillo; Muccillo, 2014; Ren; Xia; Wang, 2019; Todd *et al.*, 2015).

Muccillo e Muccillo (2019) explicam que existem duas fontes de calor para o *flash* dinâmico, sendo a primeira fornecida pelo forno que atinge as superfícies externas do corpo-de-prova e a segunda o aquecimento *Joule* produzido pela corrente elétrica que passa pelas regiões entre as partículas. Isso resulta na retração do corpo-de-prova tanto na superfície quanto no volume. No entanto essas fontes de calor possuem taxas de aquecimento diferentes, o que explica as diferenças na microestrutura relatada pelos autores (Muccillo; Muccillo, 2019).

Estudos realizados por Steil e colaboradores (2013) foram precursores em entender como as variações nos parâmetros elétricos da FS, no tempo de permanência no estágio estacionário e na temperatura do forno influenciam na microestrutura do material. Os autores realizaram ensaios com condições convencionais, moderadas e elevadas (*hyper-flash*) de densidade de corrente elétrica, campo elétrico e tempo no estágio estacionário. Além disso, fizeram um ensaio denominado de *double flash*, em que os corpos-de-prova foram sinterizados duas vezes consecutivas por *flash* (iniciando com um *hyper-flash* por 1 s seguido de um *flash* convencional por 130 s) (Steil *et al.*, 2013).

Os autores observaram que o valor da densidade relativa tende a aumentar com o aumento da magnitude da densidade de corrente elétrica para as condições convencionais e moderadas. Para condições mais severas (*hyper-flash*), o aumento da magnitude da densidade de corrente elétrica fez com que a temperatura dos corpos-de-prova, na ocorrência do *flash*, fosse suficientemente alta para ocasionar a fusão do material. Todas as condições permitiram que a densidade relativa dos corpos-de-prova ficasse entre 80 e 90% do valor teórico. Para o *double-flash*, os autores verificaram que a aplicação de um segundo *flash* permitiu que a densificação total do corpo-de-prova fosse alcançada, sendo que o primeiro *flash* possibilitou que o material retraísse rapidamente e o segundo manteve-se uma temperatura suficiente para que o material pudesse densificar (Steil *et al.*, 2013).

Por meio de estudos publicados usando 3YSZ (Dong; Chen, 2015; Grasso *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2016), Biesuz e colaboradores (2019)

observaram que durante os processos clássicos de *flash* ocorre uma perda de calor significativa por radiação (cerca de 90% da energia absorvida), que além de ser ineficiente ao processo, também afeta de forma negativa a homogeneidade da microestrutura (Biesuz *et al.*, 2019).

Partindo dessas considerações, os Biesuz e colaboradores (2019) apresentam a técnica conhecida *Thermally-insulated flash sintering* (TIFS), em que o corpo-de-prova cerâmico é envolto por um isolamento térmico (que pode ser uma manta ou lã de alumina ou uma cama de ZrO₂ em pó), evitando a dissipação de calor do corpo-de-prova para o ambiente. Os resultados apresentados da TIFS para a 8YSZ demonstraram que o uso do isolamento resultou em um aumento na densidade em comparação a FS convencional, além de reduzir o consumo de energia do processo. Os corpos-de-prova utilizados apresentaram uma microestrutura mais homogênea, demonstrando que a aplicação da TIFS possivelmente reduz a formação dos caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica (Biesuz *et al.*, 2019).

Nie e colaboradores (Nie *et al.*, 2017), também realizaram estudos para melhorar a microestrutura e a densificação na FS. Usaram como base os estudos realizados por Chen e Wang (2000) para sinterização convencional em etapas. Os autores apresentaram a *two-step flash sintering* (TSFS), onde durante a FS são utilizadas duas etapas de densidade de corrente elétrica; uma etapa inicial, com valor de densidade de corrente elétrica mais alto por um tempo curto, seguido de uma segunda etapa, com valor ligeiramente mais baixo, com uma permanência maior. Os resultados apresentados da TSFS demonstraram um aumento da densidade relativa do material e uma microestrutura com crescimento de grãos suprimido, quando comparados a resultados da FS para o mesmo material (Nie *et al.*, 2017).

Apesar do uso da TSFS ter melhorado a densificação, ainda há o problema de formação de caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica durante a mudança de controle de campo elétrico para controle de corrente elétrica. Visando superar esse obstáculo, Charalambous e colaboradores (2018) apresentam a técnica conhecida como *Controlled Current Ramp Flash Sintering* (CRFS) (Charalambous *et al.*, 2018).

De maneira simplificada, a CRFS atenua o aumento abrupto da corrente elétrica durante o *flash*, evitando o pico de densidade de corrente elétrica, que

gera caminhos preferenciais para a passagem da corrente elétrica nos corpos-de-prova. Desta forma, a CRFS proporciona uma melhora na densificação, além de evitar o crescimento dos grãos e a heterogeneidade na microestrutura (Charalambous *et al.*, 2018).

Campos e colaboradores (2019) também estudaram o uso do controle de rampa de densidade de corrente. Os autores conseguiram controlar vários níveis de densidade de corrente elétrica durante o evento *flash* com a técnica de *multi-step flash sintering* (MSFS), por meio de um forno automatizado para executar a FS (Campos *et al.*, 2019).

Os autores conseguiram suavizar o aumento abrupto da densidade de corrente elétrica, evitando a formação de caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica. Além disso, os resultados obtidos demonstraram que essa variação na técnica da FS permitiu um maior controle na homogeneidade da microestrutura dos corpos-de-prova, que normalmente apresentavam grãos grandes no centro do corpo-de-prova e menores perto das superfícies radiais e próximas do contato com os eletrodos, para corpos-de-prova sinterizados em modo de corrente CA (Campos *et al.*, 2019).

Alguns autores têm investigado como reduzir o tempo/temperatura para o início da FS. Nie e colaboradores (2018) conseguiram aumentar a condutividade elétrica do ZnO em 10000 vezes (de $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ S/cm para $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ S/cm) com a adição de vapor d'água, sinterizando o material por *flash* à temperatura ambiente sem a necessidade de um aquecimento por forno, alcançando uma densidade relativa de 98%. A adição de vapor d'água reduz drasticamente o tempo e a temperatura do processo de sinterização, promovendo uma redução de custo do processo (Nie *et al.*, 2018).

Embora todas essas variações tenham proporcionado melhoras na FS, o contato elétrico eficiente entre o corpo-de-prova e o eletrodo tem gerado custos adicionais ao processo. Esse contato é geralmente feito com eletrodos de platina ou pastas condutoras desse material e possuem um alto custo. Embora melhorem o contato elétrico, as pastas reduzem a produtividade do processo e não podem ser reutilizadas, e, como comentado anteriormente, devem possibilitar reações reversíveis na interface metal-cerâmica, necessitando de diferentes eletrodos dependendo da cerâmica a ser sinterizada (Dong *et al.*, 2020).

Uma possibilidade de minimizar esse problema foi apresentada por Dong e colaboradores (2020), com o uso de um plasma atmosférico frio e de descarga de barreira dielétrica. Por ser um plasma frio, sua temperatura é menor que um arco plasma, evitando a decomposição do material e podendo ser utilizado a pressão ambiente. Os autores conseguiram alcançar a densidade relativa de 99% sem a necessidade de calcinação para a 3YSZ com o uso da *contactless flash sintering*, nome dado à técnica com o uso de plasma. Além de não necessitar do uso de pastas condutoras, os resultados demonstraram que o uso do plasma reduziu a heterogeneidade de densificação (Dong *et al.*, 2020).

Além das alterações citadas, estudos mais recentes usando FS vêm apresentando resultados relevantes, como a síntese e sinterização em uma única etapa (*reactive flash sintering*) (Taibi *et al.*, 2021); sinterização de materiais com baixa condutividade elétrica (*microwave flash sintering*) (Riquet *et al.*, 2023); sinterização de carbetos sem o uso de altas pressões (*pressureless flash sintering*) (Gibson *et al.*, 2022); sinterização a temperatura ambiente por indução de arco elétrico (*arc-induced flash sintering*) (Li *et al.*, 2023); cristalização de vidros (*Flash Sinter-Crystallization*) (Campos *et al.*, 2023); entre outros.

1.5.6 Sinterização flash da 8YSZ

Em função dos resultados apresentados, o interesse em entender como a FS pode atuar na densificação da 8YSZ tem aumentado significativamente, principalmente para aplicações em SOFCs devido à condutividade iônica que esse material apresenta. Até o momento, vários parâmetros da FS foram testados (Biesuz *et al.*, 2018, 2019; Muccillo; Muccillo, 2019; Steil *et al.*, 2013). Entretanto, nem sempre é possível alcançar a densificação completa da 8YSZ na FS. Geralmente a comparação entre os dados obtidos não é possível devido a configuração dos fornos e também dos corpos-de-prova, dificultando a determinação de condições ideais para realizar o processo (Dancer, 2016).

Para entender como a FS atua na microestrutura da 8YSZ, Kim e colaboradores (2011) estudaram a influência da corrente elétrica na mobilidade dos contornos de grãos da 8YSZ, evidenciando a importância da magnitude da corrente elétrica aplicada no crescimento dos grãos. Neste estudo, os autores

submetem corpos-de-prova sinterizados por prensagem isostática a quente, a uma corrente elétrica CC, observando grãos maiores próximo ao catodo, em comparação com o anodo, atribuindo essa característica à migração de vacâncias de oxigênio através do corpo-de-prova (KIM et al., 2011).

Outros autores (Biesuz *et al.*, 2018; Ren; Xia; Wang, 2019) também observaram essa diferença na microestrutura entre o catodo e o anodo, ao realizar a FS com uma corrente elétrica CC (Biesuz *et al.*, 2018; Ren; Xia; Wang, 2019). Entretanto, para o modo de corrente elétrica CA, os estudos realizados por Lavagnini e colaboradores (2020), apontam um crescimento dos grãos no centro do corpo-de-prova em relação à superfície radial e às superfícies em contato com os eletrodos (Lavagnini *et al.*, 2020).

Muccillo e Muccillo (2014) avaliaram a influência que a densidade de corrente elétrica desempenha na microestrutura da 8YSZ na FS. Eles explicam que para ocorrer a retração instantânea, um valor mínimo de densidade de corrente elétrica deve ser aplicado, e que valores inferiores ao mínimo não resultam na retração instantânea. Entretanto, se os valores de densidade de corrente elétrica forem elevados, irá ocorrer uma fragilização dos contornos de grão, mudando o mecanismo de fratura do material de intragranular para intergranular (Muccillo; Muccillo, 2014).

Em função dos resultados apresentados da influência da densidade de corrente elétrica na microestrutura, Liu e colaboradores (2018b) investigaram como a densidade de corrente elétrica, no estágio III (estacionário), se correlaciona com a temperatura do corpo-de-prova durante a FS. Os autores utilizaram corpos-de-prova do tipo *dog bone* para a 8YSZ, e ao analisar a temperatura durante a FS, constataram uma assimetria de temperatura, em que o lado próximo ao anodo apresenta uma temperatura superior ao lado próximo ao catodo (Liu *et al.*, 2018b).

Os autores atribuem essa assimetria a inserção de elétrons promovida pelo catodo, a formação de vacâncias de oxigênio no anodo e as reações entre os elétrons e as vacâncias na região do anodo, complementando os resultados observados por Kim para a heterogeneidade da microestrutura (Liu *et al.*, 2018b).

A temperatura do corpo-de-prova durante a FS também foi investigada por Charalambous e colaboradores (2019) usando difração de raios X *in-situ*.

Isso possibilitou medir a temperatura da 8YSZ durante a FS, por meio da sua expansão da rede cristalina (Charalambous *et al.*, 2019).

Os autores observaram que o aumento na magnitude da densidade de corrente elétrica resulta em temperaturas mais elevadas no corpo-de-prova na hora do *flash*, proporcionando um crescimento dos grãos de forma exagerada quando comparado ao uso de valores moderados de densidade de corrente elétrica. Os autores ressaltam que a dissipação de energia que causa o efeito *Joule* e o campo elétrico aplicado que induz a avalanche de defeitos de *Frenkel* são os fatores mais importantes na FS da 8YSZ (Charalambous *et al.*, 2019).

Entender a influência dos parâmetros elétricos da FS na geração e movimentação de defeitos, bem como na resistividade do material, permite ampliar o entendimento dos mecanismos presentes na rápida densificação, uma vez que um dos mecanismos propostos está relacionado com a migração de vacâncias de oxigênio para os contornos de grãos, modificando sua resistividade (M'Peko; Francis; Raj, 2013).

Muccillo e Muccillo (2017) utilizaram medidas de impedância *in-situ* em corpos-de-prova de 8YSZ sinterizados convencionalmente e por FS, para entender como a FS atua na condutividade dos grãos, contornos de grãos e na interface eletrodo/cerâmica. Os autores observaram dois semicírculos distintos devido aos grãos e aos contornos de grãos no espectro de impedância para os corpos-de-prova sinterizados de forma convencional, em que possivelmente os portadores de cargas (íons e vacâncias) estão bloqueados nos contornos de grãos (Muccillo; Muccillo, 2017).

Entretanto, para os corpos-de-prova sinterizados por FS, foi observado apenas um semicírculo bem definido proveniente dos grãos. A partir desses resultados, os autores apresentaram duas explicações possíveis para esse comportamento: a primeira é que o pulso de corrente elétrica que passa pelo corpo-de-prova durante o *flash* pode eliminar impurezas localizadas nas interfaces responsáveis pelos bloqueios de cargas, facilitando o fluxo dos portadores de cargas e transferindo as impurezas para as junções triplas. E a segunda é a soldagem dos grãos (formação de uma fina camada de fase líquida durante a FS nas interfaces de contato entre os grãos), que facilita a transferência de cargas por meio dos contornos de grãos (Muccillo; Muccillo, 2017).

Vendrell e colaboradores (Vendrell *et al.*, 2019) ao estudar a influência da FS na condutividade iônica da 8YSZ, observaram um comportamento que corrobora os resultados apresentados por Muccillo e Muccillo (2017). Os autores relatam que o aumento da condutividade iônica dos corpos-de-prova sinterizados por *flash* ocorre devido a uma maior mobilidade das vacâncias de oxigênio (Vendrell *et al.*, 2019).

Estudos realizados por Sousa e colaboradores (2023) utilizaram os dados de densidade a verde, modo do campo elétrico, magnitude da densidade de corrente elétrica, tempo de permanência de passagem da corrente elétrica e as dimensões dos corpos-de-prova de 8YSZ e 3YSZ para prever a temperatura de início da FS e a densidade relativa, com uma análise multivariada utilizando rede neural (Abreu *et al.*, 2021; Sousa *et al.*, 2023).

Embora o entendimento da FS tenha avançado desde a sua descoberta, ainda não há estudos suficientes que correlacionem as interações entre os parâmetros elétricos utilizados, a geometria do corpo-de-prova e as configurações de FS utilizadas com as propriedades elétricas da 8YSZ e sua microestrutura.

1.6 Caracterização elétrica de materiais cerâmicos

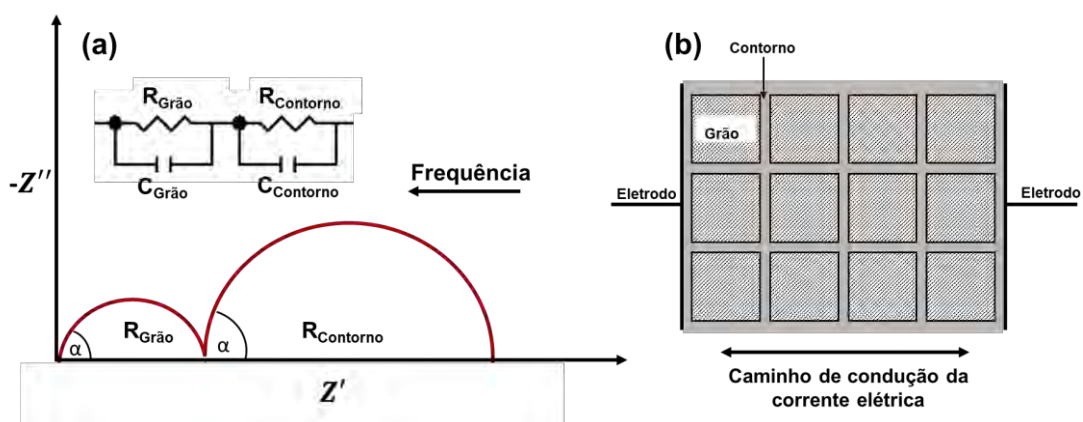
Caracterizar as propriedades elétricas pode ajudar a entender os fenômenos que ocorrem durante a FS. Uma das técnicas de caracterização elétrica mais utilizada é a espectroscopia de impedância. A utilização desta técnica como ferramenta padrão para o estudo das propriedades elétricas permite obter informações referentes ao comportamento elétrico dos constituintes microestruturais, como grãos, contornos de grão, e segunda fase, além de informações a respeito de reações eletroquímicas nas interfaces (Li *et al.*, 2019; Ouyang *et al.*, 2022; Triviño-Peláez; Pérez-Coll; Mather, 2019). Desta forma, é possível analisar a influência dos parâmetros da FS no comportamento elétrico dos materiais, permitindo melhor compreensão dos processos que ocorreram durante a sinterização.

A espectroscopia de impedância envolve a aplicação de um sinal elétrico alternado de baixa amplitude, em que a corrente elétrica é medida durante uma

varredura em uma ampla faixa de frequências, para determinar a impedância (Z^*). As diferentes microrregiões dos materiais cerâmicos medidos são caracterizadas de acordo com seus tempos de relaxação elétrico ou constantes de tempo (Irvine; Sinclair; West, 1990; Muccillo; Muccillo, 2017).

Destas varreduras são obtidos os espectros de impedância, comumente representados no plano complexo conhecido como *Nyquist*, composto por uma parte real (Z') relacionada aos efeitos resistivos e uma parte imaginária (Z'') associada aos efeitos capacitivos. A Figura 13 (a) ilustra um espectro típico de impedância para uma cerâmica policristalina (como a 8YSZ), apresentando dois semicírculos: um em alta frequência devido à resistividade elétrica do grão e outro em frequências intermediárias devido à resistividade nas interfaces dos contornos de grão. A polarização gerada nas interfaces material/eletrodo em baixas frequências não está representada. A resistência elétrica é determinada pela interseção do semicírculo com o eixo real (Z'), o ângulo α representa a depressão dos semicírculos, e está associado ao quão homogêneo estão os componentes responsáveis pelos semicírculos (tamanhos de grãos e densidade de contornos de grãos). A altura máxima dos semicírculos é dada por $\omega_0 = 2\pi f_0$, sendo ω_0 e f as frequências angulares e lineares, respectivamente, utilizadas para determinar a capacitância via $\omega_0 \cdot R \cdot C = 1$, com R e C sendo a resposta resistiva e capacitiva respectivamente (Fleig, 2000; Irvine; Sinclair; West, 1990; Muccillo; Muccillo, 2017).

Figura 13 - (a) Espectros de impedância no plano complexo com dois semicírculos representando a resposta resistiva (R_i) e capacitiva (C_i) do grão e dos contornos de grão; (b) modelo *brick-layer* para as regiões do grão e contornos de grão de uma cerâmica colocada entre dois eletrodos



Fonte: Adaptado de IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. *Electroceramics Characterisation by Impedance Spectroscopy*. **Advanced Materials**, 1990; e KIDNER, N. J. *et*

al. The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1733–1746, 2 jun. 2008.

A caracterização dos semicírculos pode ser feita por meio de circuitos elétricos, chamados de circuitos equivalentes. Nestes, um resistor (R_i) e um capacitor (C_i), associados em paralelo (circuito RC) e ligados em série, seguindo o modelo de *brick-layer*, é comumente utilizado para descrever o comportamento elétrico em cerâmicas policristalinas. Na Figura 13 **(b)** é possível entender como a microestrutura é tratada no modelo *brick-layer*, em que os grãos e os contornos de grãos são representados por uma matriz de grãos cúbicos no plano 3D separados por contornos de grãos planos (Irvine; Sinclair; West, 1990; Kidner *et al.*, 2008).

Na teoria, o caminho de condução em que a corrente elétrica passa pelos grãos e em seguida pelos contornos de grão é válido para a maioria dos materiais cerâmicos, em que a condutividade elétrica do grão é maior que a dos contornos de grão. Neste caso, a associação de circuitos RC em paralelo conectadas em série, como mostrado na Figura 13 **(a)** é utilizada como um circuito equivalente para representar e analisar as respostas do grão e dos contornos de grãos. Na prática, nos circuitos RC , a capacitância (C_i) é substituída por um elemento de fase constante (CPE), isso porque os espectros de impedância obtidos experimentalmente podem se apresentar achatados com seus centros deslocados em relação ao eixo real, devido a distribuição dos tempos de relaxação (Irvine; Sinclair; West, 1990; Kidner *et al.*, 2008).

Assim, para determinar a impedância por meio do ajuste dos dados experimentais, fora do comportamento ideal, o mais apropriado é analisar o circuito equivalente utilizando o CPE a Equação (1):

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (1)$$

em que Q representa a pseudo-capacitância ajustada experimentalmente e n é a defasagem do semicírculo e varia de 0 a 1, sendo 1 o comportamento de um capacitor ideal. Com os dados de impedância do CPE (Q e n), a capacitância pode ser determinada pela Equação (2):

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (2)$$

Com os ajustes dos valores experimentais, os microconstituintes (grãos, contornos de grãos, segunda fase, interfaces, entre outros) podem ser determinados de acordo com a ordem de grandeza da capacitância. A Tabela 2 apresenta as ordens de grandeza de capacitância para cada microconstituente, conforme apresentado por Irvine; Sinclair; West (Irvine; Sinclair; West, 1990).

Tabela 2 - Valores de capacitância e suas possíveis interpretações

Capacitância (F)	Fenômeno Responsável
10^{-12}	Grãos
10^{-11}	Fases secundárias ou minoritárias
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contornos de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grãos ferroelétricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface material/eletrodo
10^{-4}	Reações eletroquímicas

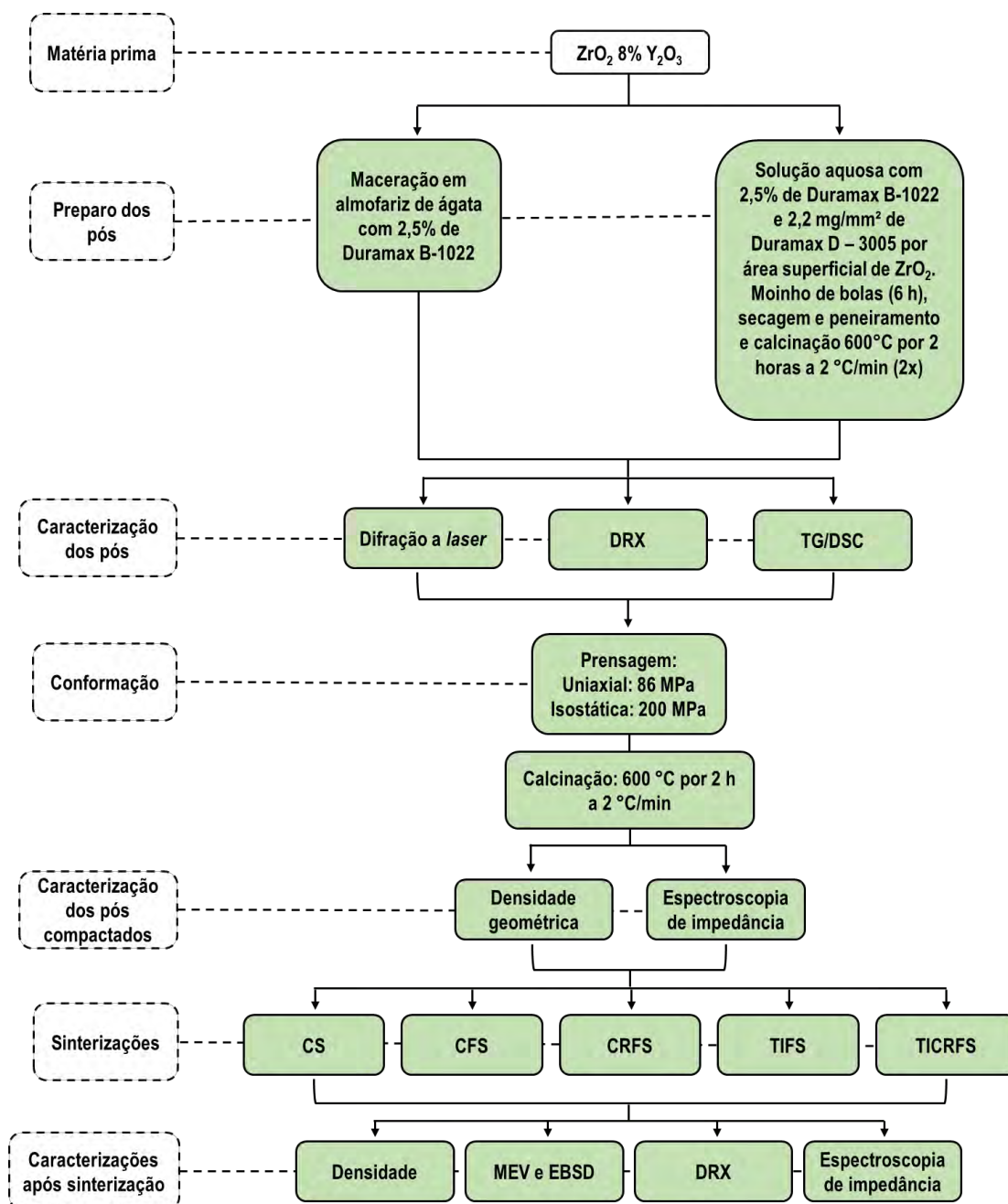
Fonte: Adaptado de IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. *Electroceramics Characterisation by Impedance Spectroscopy*. **Advanced Materials**, 1990.

Assim, a espectroscopia de impedância combinada as caracterizações microestruturais, densidade, entre outros, foram utilizadas para ajudar a entender os efeitos da FS e suas variações nas propriedades elétricas e na microestrutura da 8YSZ.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão da metodologia proposta para o desenvolvimento do trabalho, foi esquematizado o fluxograma resumido apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma com as etapas da metodologia de estudo empregada neste trabalho



Fonte: Própria autoria.

2.1 Material utilizado

Foi utilizado como matéria prima o pó comercial de ZrO_2 estabilizada na fase cúbica com 8% em mol de Y_2O_3 , marca Tosoh (Japão), com tamanho médio de partícula de 44 nm, área superficial específica de $14,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade de $5,90 \text{ g}/\text{cm}^3$.

2.2 Preparo do pó

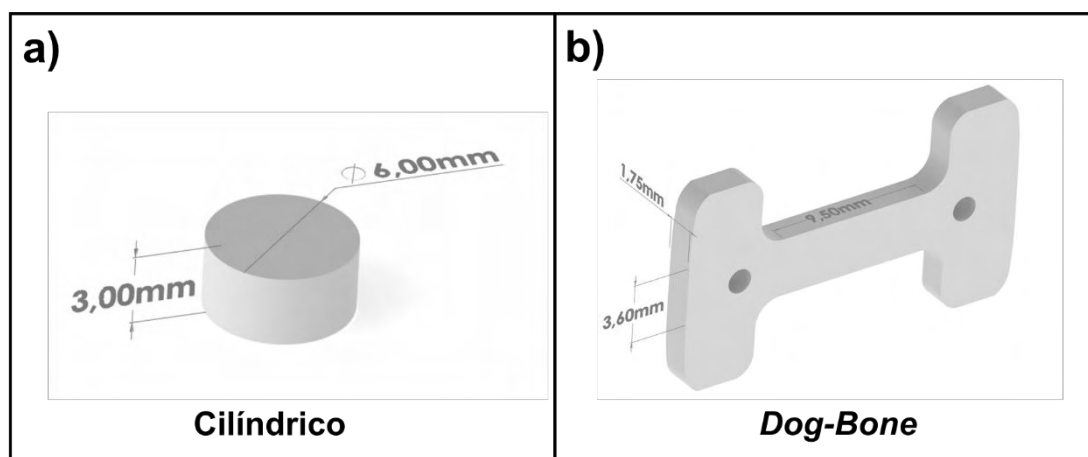
O preparo do pó foi feito por duas vias. Na primeira, o Duramax B-1022 foi adicionado ao pó comercial na função de ligante para o processo posterior de conformação por prensagem. A adição foi feita em um almofariz de ágata, adicionando-se 1 gota do Duramax B-1022, para cada 1 g de pó. Em seguida, o pó foi macerado até soltar das paredes do almofariz. Na segunda, foram preparadas suspensões de 8YSZ. Para isso, o pó foi adicionado a um frasco de polipropileno sem carga, autoclavável (marca Nalgene), com bolas de t- ZrO_2 de 3 mm de diâmetro, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1. Foi adicionado como dispersante o DURAMAX D-3005 e como ligante o DURAMAX B-1022 seguindo as recomendações do fabricante, completando o preenchimento do frasco com água destilada até 75% do seu volume. A suspensão resultante foi levada ao moinho de bolas excêntrico (BP Instruments model CB2-T) por 6 horas a 185 rpm. Após a mistura, a suspensão foi seca a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo contínuo de ar quente e posteriormente o pó foi desaglomerado manualmente em almofariz de ágata e passado em peneira de malha 80 *mesh*. Em seguida, o pó foi calcinado a uma temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h a uma taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A etapa de mistura do pó em moinho de bolas foi feita em duplicata, intercalando com os processos de secagem, desaglomeração e calcinação a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Na última moagem foi adicionado o ligante DURAMAX B-1022, seguindo o mesmo procedimento de moagem e calcinação. Esse método foi feito com base em resultados obtidos pelo grupo de pesquisa, em que uma melhora no contato entre as partículas foi promovido (Monteiro *et al.*, 2023; Ramos *et al.*, 2023).

2.3 Conformação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial seguido de prensagem isostática, em formato cilíndrico com dimensões de 6 mm de diâmetro e 3 mm de altura e no formato *dog-bone* com dimensões de 9,50 mm de comprimento, 3,60 mm de altura e 1,75 mm de espessura, conforme apresentado na Figura 15. A prensagem uniaxial foi realizada em prensa hidráulica (Charlott – PH10) com uma pré-carga de aplicação de 86 MPa apenas para dar o formato dos corpos-de-prova, seguido de uma prensagem isostática realizada em uma prensa automática (AIP, modelo CP360) com 200 MPa de pressão.

Figura 15 - Dimensões dos corpos-de-prova compactados nos formatos: (a) Cilíndrico e (b) *Dog-Bone*



Fonte: Própria autoria.

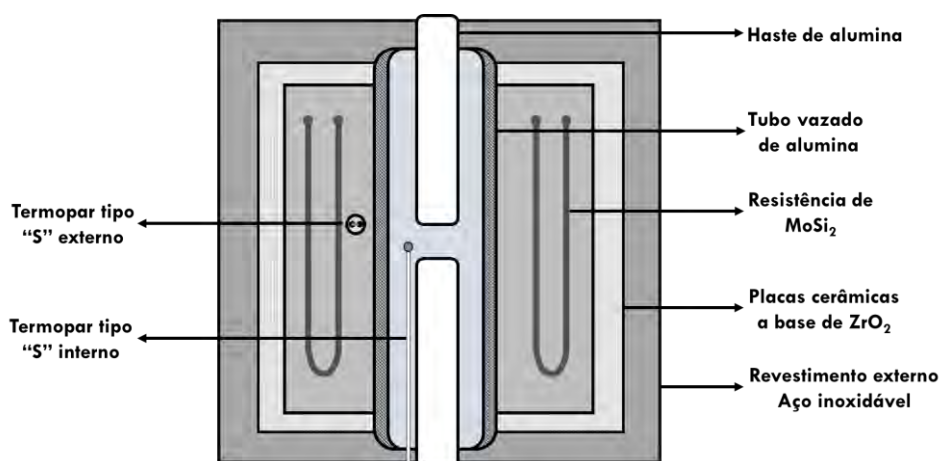
2.4 Sinterização

Antes de serem sinterizados, os corpos-de-prova foram calcinados a 600 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Essa etapa visa eliminar os materiais orgânicos que foram utilizados no preparo do pó, além de fornecer resistência mecânica aos corpos-de-prova a verde.

2.4.1 Aparato experimental

As sinterizações (convencionais e não convencionais) foram realizadas em um forno tubular adaptado e automatizado desenvolvido pelo grupo de pesquisa (CAMPOS *et al.*, 2019), ilustrado na Figura 16. O forno possui resistência de dissiliceto de molibdênio (MoSi_2), capazes de atingir temperaturas de até 1800 °C, operando a uma tensão de 220 V e com potência elétrica de 5,5 kW. O revestimento externo do forno é de aço inoxidável, seguido por uma camada espessa de fibra cerâmica a base de ZrO_2 . Um tubo de Al_2O_3 (99,9% de pureza) vazado (50 mm diâmetro interno, 54 mm diâmetro externo) fica alocado no centro do forno, em que hastes de Al_2O_3 são utilizadas no interior deste tubo para posicionar e fixar os corpos-de-prova na região central do forno.

Figura 16 - Representação dos principais componentes utilizados para o aquecimento e posicionamento dos corpos-de-prova no forno

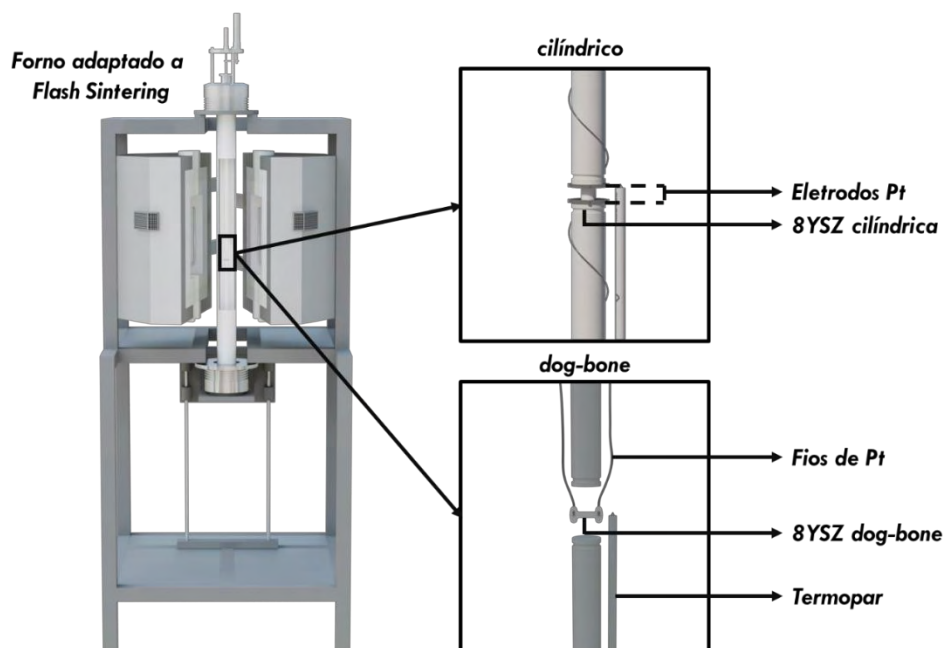


Fonte: Própria autoria.

A aquisição da temperatura de trabalho é feita por dois termopares do tipo "S" (um no interior do tubo de alumina e outro no exterior), com capacidade de medição de até 1700 °C, posicionados na região central do forno.

A Figura 17 destaca o posicionamento dos diferentes corpos-de-prova no forno adaptado a FS.

Figura 17 - Representação do forno utilizado nas sinterizações, destacando o posicionamento dos corpos-de-prova nos formatos cilíndrico e *dog-bone*



Fonte: Própria autoria.

No caso de corpos-de-prova cilíndricos, uma pressão mecânica de 300 kPa é aplicada a haste superior para manter o contato do corpo-de-prova com os eletrodos, e a retração linear é medida por um sensor do tipo LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*), posicionado na haste superior.

Uma fonte elétrica programável (série 751iX II, California Instruments), com potência máxima de 750W, foi utilizada para gerar um campo elétrico e controlar a corrente durante a FS. Esta fonte pode operar como controle de corrente e voltagem com parâmetros variáveis, como voltagem, corrente, modo (alternado, contínuo e híbrido), forma de onda e frequência. Ainda, possui um voltímetro e amperímetro conectados internamente para medir a voltagem e a corrente elétrica que são efetivamente consumidas durante a FS.

Um programa supervisor foi criado em linguagem e ambiente de programação LabVIEW 2013 (National Instruments), possibilitando que todos os parâmetros do forno e da fonte elétrica possam ser operados a partir de um computador. Outros detalhes do aparato experimental utilizado pode ser encontrado no trabalho de Campos e colaboradores (Campos *et al.*, 2019).

2.4.2 Sinterização convencional

A sinterização convencional foi feita com a finalidade de se obter parâmetros de comparação com a FS. Para isso, foram sinterizados corpos-de-prova a temperatura de 1500 °C por 2 h, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

2.4.3 Sinterização Flash

A metodologia utilizada na FS foi subdividida em 5 seções, para um melhor entendimento das condições estudadas. Em cada seção foram abordadas características importantes da FS, buscando uma melhor compreensão dos seus efeitos na microestrutura e propriedades da 8YSZ. As características abordadas em cada estudo foram as seguintes:

- I. Efeitos da J e E, e do formato dos corpos-de-prova na FS;
- II. Efeitos do preparo do pó e uso do controle da rampa de corrente elétrica na FS;
- III. Efeitos do controle da rampa de corrente elétrica, uso de isolamento térmico e da combinação desses dois fatores na FS;
- IV. Efeitos da taxa de controle da rampa de corrente elétrica na FS;
- V. Avaliação segmentada na rampa de controle da corrente elétrica.

Em todos os estudos, fixou-se a taxa de aquecimento do forno, a frequência do campo elétrico aplicado e o tempo de *flash* em 20 °C/min, 1000 Hz e 60 s. A Tabela 3 lista as principais diferenças para cada estudo realizado.

Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas em cada estudo de FS

Estudo	Condição	Formato	E (V/cm)	J (mA/mm ²)	Taxa J (mA/mm ² .s)	Tempo permanência (s)	Isolamento térmico
1	CFS	<i>Dog-Bone</i> Cilíndrico	80 a 200	80 a 200	80 a 200	60	Nenhum
2	CFS CRFS	Cilíndrico	80	150	150	60	Nenhum
3	CFS	Cilíndrico	80	150	150	60	Nenhum
	TIFS						Manta de alumina
	CRFS				Nenhum		
	TICRFS			0,15		Manta de alumina	
4	CRFS	Cilíndrico	80	150	0,15 a 150	60	Nenhum
5	CRFS	Cilíndrico	80	25 a 150	1,5	1 a 60	Nenhum

Fonte: Própria autoria.

2.4.3.1 Avaliação dos parâmetros de entrada da FS

Neste estudo foram sinterizados corpos-de-prova nos formatos cilíndrico e *dog-bone*, em que o fator geométrico (razão área superficial-volume (V/A), onde ocorre a passagem da corrente elétrica) dos corpos-de-prova foi de 1.33 e 1.91 mm, respectivamente. Um planejamento fatorial completo 2^2 , com três pontos centrais, combinado com a metodologia de superfície de resposta (RSM), foi utilizado para investigar a influência de E e J na densificação, temperatura de início e temperatura estimada (*Black body radiation* - T_{BBR}) durante o estado estacionário da FS, resultando em 11 experimentos. O planejamento permite comparar as condições utilizadas e correlacionar os seus efeitos em diferentes geometrias.

Os valores mínimos e máximos de campo e densidade de corrente elétrica para as duas geometrias de corpos-de-prova foram de 80 e 200 V/cm e 80 e 200 mA/mm², respectivamente. Estes valores foram determinados de acordo com estudos da literatura (Charalambous *et al.*, 2021; Mohebbi; Mirkazemi, 2021; Xu *et al.*, 2021) e com as limitações da fonte elétrica, onde

buscou-se uma faixa das duas variáveis que pudessem ser aplicadas nas duas geometrias de corpos-de-prova utilizados.

Os corpos-de-prova com formato *dog-bone* foram estudados somente neste estudo. Os estudos subsequentes foram todos realizados com corpos-de-prova cilíndricos.

2.4.3.2 *Influência dos contatos entre partículas na FS*

Os corpos-de-prova cilíndricos foram sinterizados de duas maneiras:

- i) Sinterização de controle clássico tensão-corrente (*Classical Flash Sintering – CFS*), em que o aumento da densidade de corrente elétrica (J) ocorre de forma descontrolada até o valor máximo definido (caracterizado por um pico na densidade de potência (P)).
- ii) Sinterização com rampa de corrente elétrica controlada (*Controlled current ramp flash sintering – CRFS*), em que o aumento da densidade de corrente elétrica foi controlado a uma taxa de 1,5 mA/mm².s.

Em ambos os modos, a J máxima (150 mA/mm²) foi mantida pelo tempo de permanência fixado antes do desligamento da fonte elétrica.

2.4.3.3 *Controle da rampa de corrente elétrica e do uso de isolamento térmico na FS*

Um campo elétrico de 80 V/cm foi aplicado desde o início do aquecimento do forno e o valor de J foi definido como 150 mA/mm². Ao atingir o valor de J, os corpos-de-prova permaneceram sob a passagem da corrente elétrica pelo tempo especificado, e no final desse tempo a fonte então foi desligada.

As sinterizações *flash* foram feitas de 4 maneiras: *classical flash sintering* (CFS), *thermally-insulated flash sintering* (TIFS), *controlled current ramp flash sintering* (CRFS), e uma combinação entre a TIFS e a CRFS, denominada de

thermally-insulated controlled ramp flash sintering (TICRFS). A Tabela 4 lista as condições utilizadas em cada experimento.

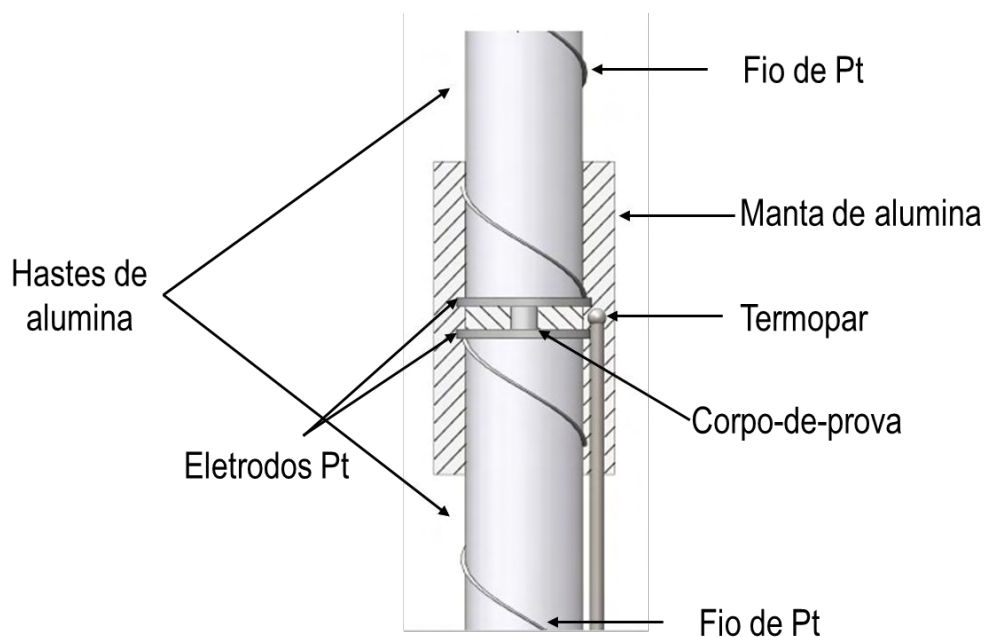
Tabela 4 - Condições de controle de rampa de corrente elétrica e de isolamento térmico utilizados nas diferentes sinterizações *flash* estudadas

Condição	Rampa de corrente elétrica (mA/mm ² ·s)	Isolamento térmico
CFS	150	Sem isolamento
CRFS	0,15	Sem isolamento
TIFS	150	Manta de alumina
TICRFS	0,15	Manta de alumina

Fonte: Própria autoria.

A Figura 18 ilustra o posicionamento do corpo-de-prova no forno, com o uso da manta de isolamento térmico.

Figura 18 - Representação do sistema montado para executar a TIFS



Fonte: Própria autoria.

2.4.3.4 Taxa de controle da rampa de corrente elétrica na FS

As sinterizações foram feitas com aplicação de um E de 80 V/cm durante o aquecimento do forno. O valor de J máximo foi definido como 150 mA/mm², com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica (Tabela 5).

Tabela 5 - Condições de taxa de controle da rampa de corrente elétrica

Condição	Taxa de controle da rampa de corrente elétrica (mA/mm ² .s)
CR-150	150
CR-15	15
CR-1.5	1,5
CR-0.15	0,15

Fonte: Própria autoria.

2.4.3.5 Análise detalhada em segmentos da rampa de controle de corrente elétrica na FS

O valor de E utilizado foi de 80 V/cm, a J foi variado de 25 a 150 mA/mm², com taxa de 0,15 mA/mm².s, e o tempo de permanência foi de 1 ou 60 s, conforme listado na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de J e tempo de permanência utilizados nas diferentes sinterizações *flash* estudadas

Condição	J (mA/mm ²)	Dwell time (s)
CRFS-25	25	1
CRFS-50	50	1
CRFS-75	75	1
CRFS-100	100	1
CRFS-125	125	1
CRFS-150	150	1
CRFS-150/60	150	60

Fonte: Própria autoria.

2.5 Técnicas de caracterizações realizadas

2.5.1 Distribuição de tamanho de partícula

O tamanho das partículas do pó 8YSZ foi analisado com o uso da difração a laser (DL; HORIBA, modelo LA-960V2) em meio alcoólico com 30 minutos de agitação em ultrassom antes da análise. Essa caracterização foi feita para o pó como recebido pelo fornecedor, e após o processo de moagem e calcinação em triplicata.

2.5.2 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalográficas presentes antes e após a sinterização foram caracterizadas pela difratometria de raios X (DRX; Rigaku, Ultimate IV), com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54 \text{ \AA}$, com uma tensão de 40 keV e uma corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ/\text{minuto}$, variando 2θ de 10° a 90° .

2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA; Model STA 449 F3 Jupiter®, NETZSCH) foi realizada com aproximadamente 225 mg dos pós (com adições dos ligantes e dispersantes), em ar sintético com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1100°C , para determinar a temperatura de calcinação dos corpos-de-prova.

2.5.4 Densidade relativa

Foram realizadas medidas de densidade a verde e relativa dos corpos-de-prova. A densidade a verde foi obtida por meio da razão massa/volume, dos corpos-de-prova conformados, medidas com auxílio de um paquímetro, e a massa dos corpos-de-prova determinada usando uma balança analítica.

Os valores de densidade relativa dos corpos-de-prova foram obtidos pelo princípio de Arquimedes (ASTM C373, 2018) e são apresentados em relação a porcentagem da densidade teórica. Para isso, realizou-se as medidas de massa dos corpos-de-prova secos em estufa a 100 °C, em seguida foram imersos em água destilada por 24 horas para realizar as medidas da massa imersa e úmida. A densidade relativa foi calculada usando a Equação (3):

$$DR = \frac{\left(\frac{M_s}{M_u - M_i}\right) \cdot \rho_a}{DT} * 100 \quad (3)$$

em que DR e DT representam a densidade relativa e teórica da 8YSZ, respectivamente, M_s , M_u e M_i as massas seca, úmida e imersa e ρ_a a densidade da água na temperatura ambiente (1 g/cm³).

2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

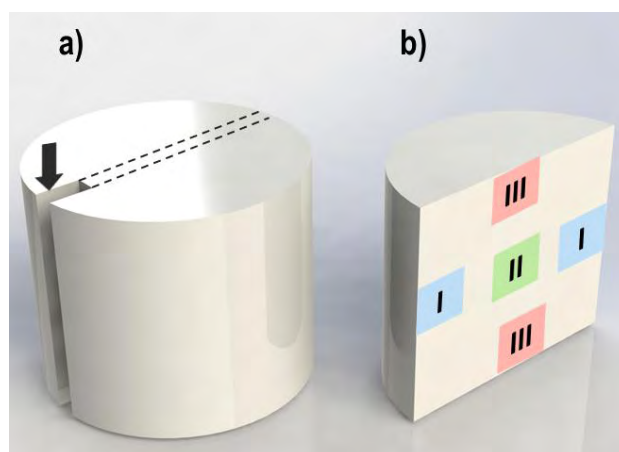
A microestrutura dos corpos-de-prova foi analisada nas superfícies de fratura e polida com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV; Philips -FEG XL30), com o objetivo de observar o tamanho dos grãos. A análise foi feita na seção transversal dos corpos-de-prova, como ilustrado na Figura 19.

Para a observação da superfície fraturada, os corpos-de-prova foram entalhados e fraturados, sendo levados para a observação em microscópio sem a necessidade de um tratamento térmico para exposição da microestrutura.

Na observação da superfície polida, os corpos-de-prova foram cortados com o uso de um disco diamantado e em seguida foram embutidos em resina epóxi, desbastados com lixas, de forma decrescente de granulometria e polidos com pasta de diamante nas granulometrias de 9, 6, 3 e 1 µm com o auxílio de uma politriz automática. O ataque térmico para revelar o contorno dos grãos foi feito em duas temperaturas: 1500 °C para os corpos-de-prova sinterizados de maneira convencional (50 °C abaixo da temperatura de sinterização) e 1440 °C por FS (valor determinado arbitrariamente). Todos os ataques térmicos tiveram uma permanência de 20 min com taxa de aquecimento de 15 °C/min na temperatura escolhida.

Em ambas as análises, foi realizado o recobrimento das superfícies com uma camada fina de ouro depositada por “*sputtering*” antes da observação no MEV. O *software Image J* (da *National Institute of Health* – uso livre) foi utilizado para calcular a distribuição média do tamanho dos grãos em cada região. O teste *Tukey* foi realizado com um nível de significância de 5%, assumindo a igualdade entre os tamanhos médios. O teste foi aplicado após uma análise de variância (ANOVA) a fim de determinar se as diferenças entre as médias dos tamanhos de grão em diferentes regiões dos corpos-de-prova são estatisticamente significativas, com base no intervalo e no nível de significância escolhido.

Figura 19 - (a) Representação esquemática do corte realizado nos corpos-de-prova para realizar as análises microestruturais, (b) regiões de interesse para análise no MEV, onde I corresponde à superfície radial II à região central e III às regiões em contato com eletrodo



Fonte: Própria autoria.

2.5.6 Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD)

A difração de elétrons retro-espalhados (EBSD; TESCAN MIRA, Bruker) foi realizada na região central (região II da Figura 19) das superfícies polidas dos corpos-de-prova sem o uso de qualquer recobrimento metálico. O detector EBSD foi operado em 15 kV em atmosfera controlada de N₂. Os dados de EBSD foram coletados usando um tamanho de passo de 0,2 μm e analisados no *software* ATEX©.

2.5.7 Espectroscopia de impedância (IS)

As propriedades elétricas foram analisadas por espectroscopia de impedância em ar natural de duas formas: “*ex situ*” e “*pseudo-in-situ*”. Para realizar as medidas de impedância *ex-situ* (IS; *Potentiostat Autolab PGStat302N*), as superfícies planas dos corpos-de-prova sinterizados foram pintadas com tinta de platina e calcinadas a 900 °C por 60 min para eliminação dos solventes. As medidas foram realizadas com uma frequência de 0,1 Hz até 10⁶ Hz, e uma amplitude de sinal de 50 mV, em um range de temperatura de 300 °C até 900 °C (a cada 50 °C) para obter as respostas da condutividade total. Todas as medidas foram realizadas durante o resfriamento a uma taxa de 5 °C min⁻¹ e tempo de estabilização de 10 min entre cada medida. Os dados foram coletados pelo *software* NOVA.

As medidas de impedância *pseudo-in-situ* (IS; MFIA, Zurich Instruments) foram feitas de duas maneiras distintas:

- i) *Medidas antes da FS (no pó compactado) e imediatamente após a FS (corpos-de-prova sinterizados)*

Corpos-de-prova cilíndricos compactados foram pintados em ambas as faces com tinta de platina para melhorar o contato elétrico (metal/cerâmica) com os eletrodos. Em seguida, foram posicionados no forno automatizado para executar a FS (Figura 17), no qual as medidas de impedância e a sinterização realizadas conforme ilustrado na Figura 20, como **Zonas I, II e III**:

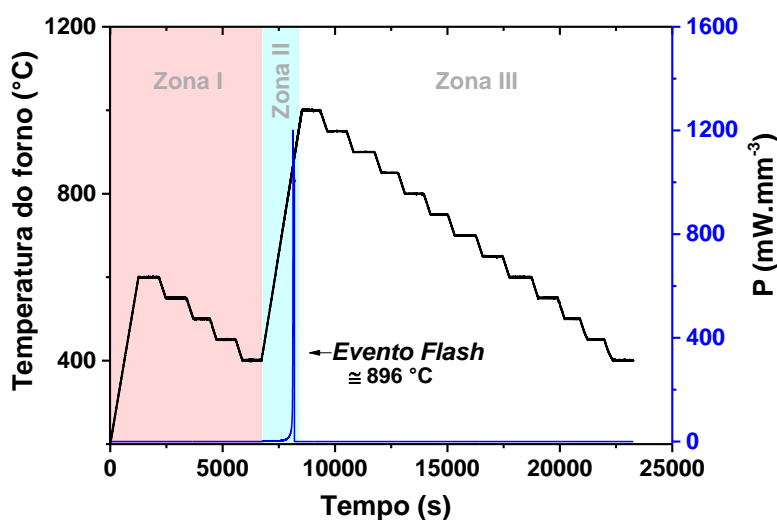
Zona I: *Medidas de impedância antes da FS.* Os corpos-de-prova foram aquecidos até 600 °C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. As medidas de impedância foram coletadas em uma faixa de 400-600 °C, com passo de 50 °C em uma faixa de frequência de 10 Hz – 5MHz, com 10 minutos de permanência em cada temperatura para assegurar a estabilidade térmica.

Zona II: *FS.* Sinterização dos corpos-de-prova: as medidas de impedância não foram realizadas nessa zona.

Zona III: Medidas de impedância após a FS. Nesta zona, as medidas de impedância foram coletadas em uma faixa de temperatura de 400-1000 °C, com intervalos de 50 °C e 10 minutos de estabilização em cada temperatura.

As medidas foram realizadas durante o resfriamento e os dados foram obtidos pelo software *LabOne*.

Figura 20 - Representação esquemática do histórico térmico do corpo-de-prova, da FS e das medidas de impedância *pseudo-in-situ* em função do tempo. **Zona I**, medidas de impedância do pó compactado; **Zona II**, sinterização *Flash*; e **Zona III**, medidas de impedância do corpo-de-prova sinterizado

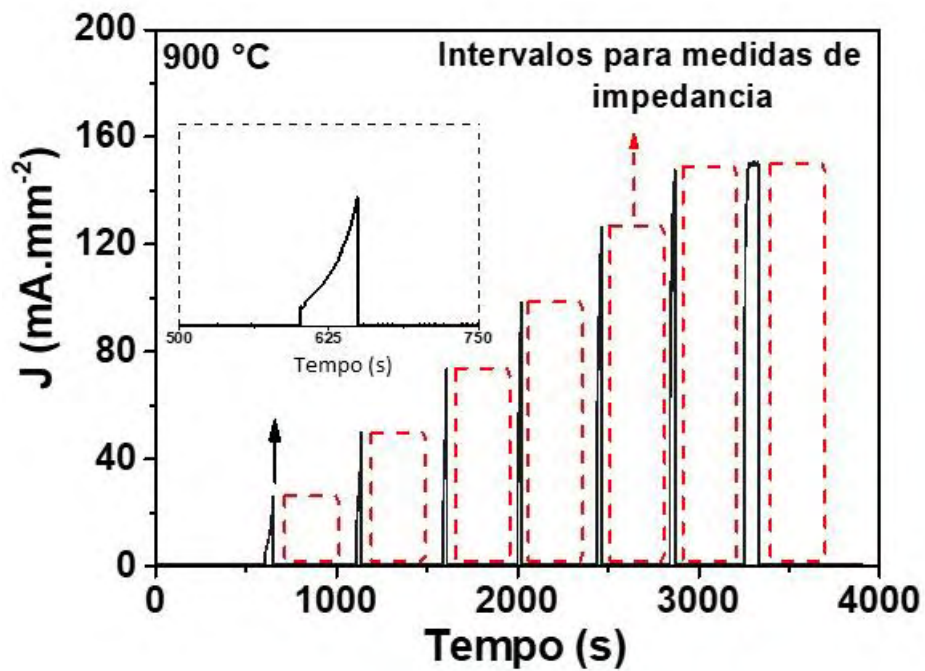


Fonte: Própria autoria.

ii) *Medidas de impedância durante a rampa de controle de corrente elétrica*

Os corpos-de-prova foram preparados nas mesmas condições das análises usadas na *pseudo-in-situ* descritas anteriormente (em (i)). Neste experimento, as medidas foram realizadas durante a FS. A rampa de controle de corrente elétrica foi segmentada em intervalos definidos e as medidas foram feitas durante o desligamento da fonte elétrica, com um patamar de 10 minutos para permitir que a temperatura dos corpos-de-prova (devido ao aquecimento *Joule*) se estabilizasse com a temperatura do forno. A Figura 21 ilustra a segmentação da rampa de controle de corrente elétrica destacando os intervalos em que as medidas de impedância foram realizadas.

Figura 21 - Representação esquemática da segmentação da rampa de controle de corrente elétrica (linhas pretas contínua), com destaques nos intervalos onde foram realizadas medidas de impedância (linhas tracejadas vermelhas)



Fonte: Própria autoria.

Os dados obtidos (*ex situ* e *pseudo-in-situ*) foram analisados pelo software ZView 3.5 (Scribner Associates, USA) para calcular os componentes do circuito equivalente e obter os valores de resistência, capacitância e condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os subtópicos a seguir apresentam os estudos realizados durante o desenvolvimento desta tese de maneira organizada, dividindo-os em cinco estudos principais. Cada subtópico fornecerá uma análise detalhada para uma compreensão abrangente das descobertas e de sua relevância.

3.1 Avaliação dos parâmetros de entrada da FS: otimização do E e J para obtenção de corpos-de-prova densos de 8YSZ nos formatos cilíndricos e Dog-bone

Neste estudo, foram analisados de maneira multivariada os efeitos das variáveis E e J em corpos-de-prova com diferentes geometrias, os quais foram sinterizados por FS. O objetivo principal foi compreender os efeitos dos parâmetros mencionados e estabelecer condições ótimas para a obtenção de corpos-de-prova densos, independentemente de sua geometria, por meio de uma abordagem aprimorada que requer um número reduzido de experimentos.

3.1.1 Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta

Os valores escolhidos e utilizados como mínimos e máximos de E e J estão listados na Tabela 3 e descritos na seção 2.4.3.1. A T_{BBR} foi calculada conforme a Equação (4) a seguir:

$$T_s = \left(T_0^4 + \frac{W}{A\epsilon\sigma_s} \right)^{1/4} \quad (4)$$

onde T_s é a temperatura estimada do corpo-de-prova; T_0 , a temperatura do forno; A_s , a área total da superfície do corpo-de-prova (considerada como a seção de medição); ϵ refere-se à emissividade do material ($\epsilon = 0,9$ é a emissividade da

maioria dos óxidos); W é a dissipação de energia elétrica; e σ_s , a constante de *Stefan-Boltzmann*, equivalente a $5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^2/\text{K}^4$.

Com os valores limites das variáveis independentes definidos (variáveis que representam os valores de E e J manipulados no experimento), o *software Estatística* (v. 13.5, StatSoft, Tulsa, EUA) foi utilizado para obter as condições experimentais testadas. As condições operacionais usadas no planejamento experimental, e seus valores codificados X_1 e X_2 , são listadas na Tabela 7. Variáveis codificadas foram usadas, pois permitem observar a importância relativa dos efeitos. A análise comparativa das geometrias selecionadas foi baseada nas superfícies de resposta obtidas pelas variáveis codificadas nos níveis -1,41, -1,00, 0,00, 1,00 e 1,41. A aplicação de variáveis codificadas (como 1,00 e -1,00) é comum para dimensionalizar os níveis experimentais e é chamada de codificação dos dados. Essa codificação ajuda na interpretação dos coeficientes ajustados a qualquer modelo experimental. Após a codificação das configurações dos fatores, os pontos centrais têm o valor "0,00". É uma transformação linear simples da escala de medida original.

Tabela 7 - Valores para E (V/cm) e J (mA/mm²) e suas respectivas variáveis codificadas, X_1 e X_2 , aplicadas ao planejamento experimental

Run	$E (X_1)$	$J (X_2)$
1	97.60 (-1.00)	97.60 (-1.00)
2	97.60 (-1.00)	182.00 (1.00)
3	182.00 (1.00)	97.60 (-1.00)
4	182.00 (1.00)	182.00 (1.00)
5	80.00 (-1.41)	140.00 (0.00)
6	200.00 (1.41)	140.00 (0.00)
7	140.00 (0.00)	80.00 (-1.41)
8	140.00 (0.00)	200.00 (1.41)
9	140.00 (0.00)	140.00 (0.00)
10	140.00 (0.00)	140.00 (0.00)
11	140.00 (0.00)	140.00 (0.00)

Fonte: Própria autoria.

Com combinações de E e J geradas pelo planejamento experimental (Tabela 7), os corpos-de-prova (cilíndricos e *dog-bone* preparados em almofariz de ágata) foram submetidos a FS. A Tabela 8 resume os resultados obtidos para ambas as geometrias. Nas colunas E e J , é possível encontrar as variáveis

independentes (operacionais e codificadas) geradas pelo planejamento experimental. As colunas restantes apresentam os demais resultados obtidos pela sinterização com as combinações de E e J geradas pelo planejamento experimental (variáveis dependentes).

Tabela 8 - Variáveis independentes (operacionais e codificadas) e variáveis dependentes (resultados) utilizadas no planejamento experimental para obter os coeficientes de regressão

	Run	E (V/cm) (X_1) ^a	J (mA/mm) (X_2) ^a	ρ (%) ^b	$Onset$ (°C) ^b	T_{BBR} (°C) ^b
Cilíndrico	1	97,60 (-1,00)	97,60 (-1,00)	81,36	804,00	1503,79
	2	97,60 (-1,00)	182,00 (1,00)	91,39	801,10	1884,63
	3	182,00 (1,00)	97,60 (-1,00)	82,28	714,90	1578,78
	4	182,00 (1,00)	182,00 (1,00)	92,28	718,40	1977,16
	5	80,00 (-1,41)	140,00 (0,00)	84,05	824,70	1681,45
	6	200,00 (1,41)	140,00 (0,00)	90,19	704,30	1764,64
	7	140,00 (0,00)	80,00 (-1,41)	79,64	747,30	1490,20
	8	140,00 (0,00)	200,00 (1,41)	86,83	753,10	1998,86
	9	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	86,79	751,00	1760,13
	10	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	88,18	727,10	1762,84
	11	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	87,75	752,90	1749,24
Dog-bone	1	97,60 (-1,00)	97,60 (-1,00)	92,70	816,50	1274,62
	2	97,60 (-1,00)	182,00 (1,00)	97,20	800,60	1555,03
	3	182,00 (1,00)	97,60 (-1,00)	93,80	748,30	1445,78
	4	182,00 (1,00)	182,00 (1,00)	94,90	716,20	1657,74
	5	80,00 (-1,41)	140,00 (0,00)	98,20	903,80	1450,85
	6	200,00 (1,41)	140,00 (0,00)	95,50	728,20	1509,96
	7	140,00 (0,00)	80,00 (-1,41)	91,50	759,00	1256,52
	8	140,00 (0,00)	200,00 (1,41)	97,60	721,30	1664,65
	9	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	97,90	727,90	1497,08
	10	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	95,10	707,70	1601,31
	11	140,00 (0,00)	140,00 (0,00)	93,60	764,50	1410,42

^a Valores das variáveis independentes (entre colchetes).

^b Resultados do planejamento experimental. ρ : densidade aparente (%); $Onset$: temperatura de início do *flash* (°C); e T_{BBR} : temperatura estimada de radiação de corpo negro na fase estacionária (°C), respectivamente.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos após a FS (Tabela 8) foram utilizados para estimar os coeficientes de um modelo polinomial de segunda ordem, conforme mostrado na Equação (5):

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + \beta_{12}X_1X_2 \dots \dots \dots (5)$$

onde Y é a resposta estimada, X_i é a variável independente codificada do processo na escala, e β_i é o coeficiente do modelo para a variável i . A análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste, determinação do coeficiente de regressão e geração da superfície de resposta foram realizados no *software Statistica*. Apenas os coeficientes estatisticamente significativos ($p < 0,05$) foram mantidos no modelo de regressão e na geração de modelos de superfície de resposta.

A Tabela 9 lista coeficientes de regressão para as equações polinomiais de segunda ordem codificadas (β_i) (Equação 3), os valores da razão entre variâncias (F), a probabilidade (p) e os coeficientes de determinação (R^2)

Tabela 9 - Coeficientes de regressão codificados de segunda ordem para densidade aparente, temperatura de início e temperatura de radiação de corpo negro (T_{BBR}) para corpos-de-prova nos formatos cilíndrico e *dog-bone*

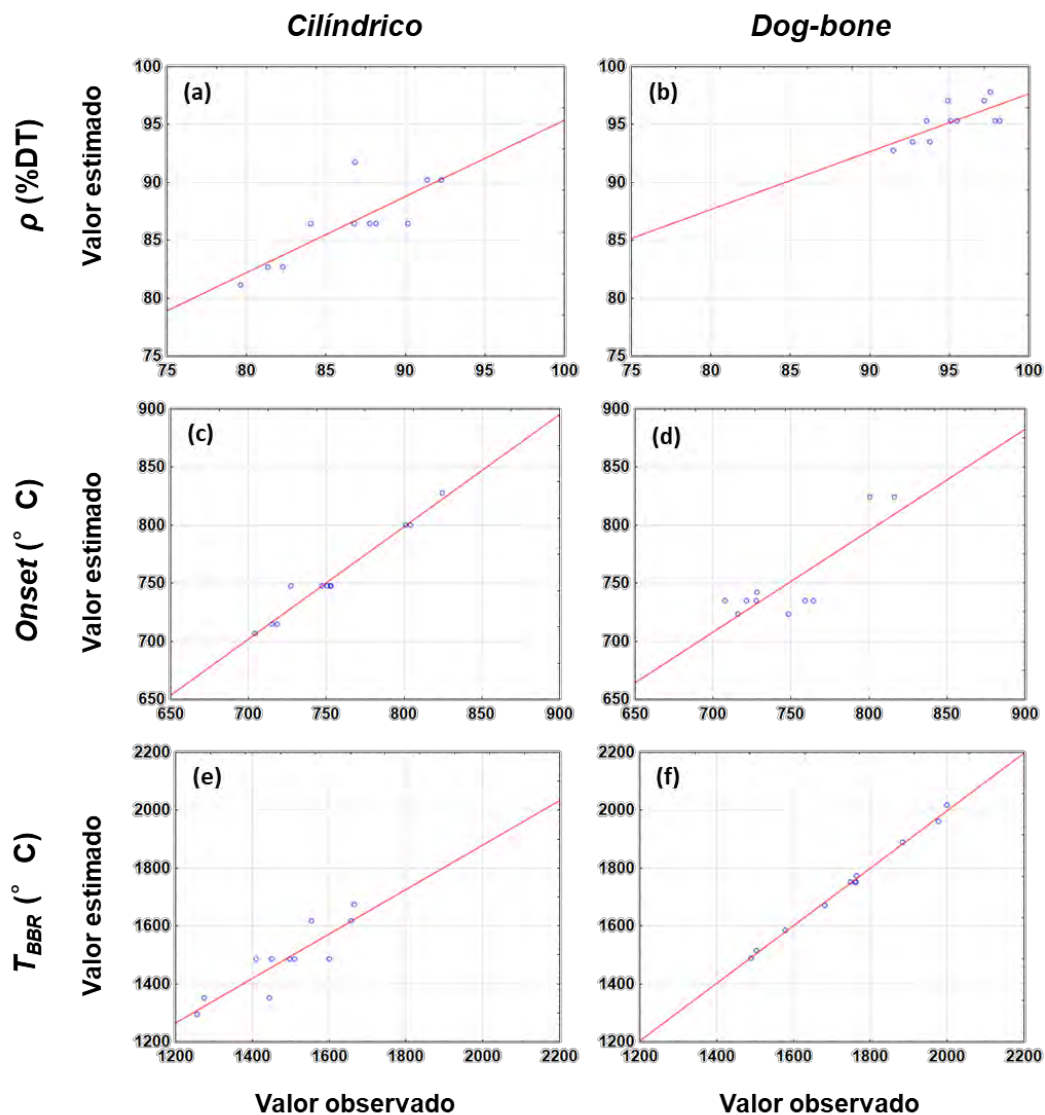
	Coef.	ρ (%)	Onset (°C)	T_{BBR} (°C)
Cilíndrico	β_0	84,43	747,27	1751,89
	β_1	NS	-42,75	35,65
	β_2	3,77	NS	187,22
	β_{11}	NS	9,85	-14,88
	β_{22}	NS	NS	NS
	β_{12}	NS	NS	NS
	R^2	0,66	0,96	1,00
	F	17,46	219,19	1717,68
	p	<0,002	<0,017	<0,023
	Dog-bone	β_0	95,27	732,75
β_1		NS	-50,12	NS
β_2		1,78	NS	133,7
β_{11}		NS	38,96	NS
β_{22}		NS	NS	NS
β_{12}		NS	NS	NS
R^2		0,50	0,87	0,77
F		8,98	37,51	29,9
p		<0,015	<0,000	<0,000

NS: Não-significativo ($p > 0,05$).

Fonte: Própria autoria.

As equações listadas na Tabela 9 foram testadas pela ANOVA. Os modelos ajustados foram adequados, mostrando regressão significativa, baixos valores residuais, falta de ajuste e coeficientes de determinação satisfatórios. A Figura 22 apresenta os gráficos residuais dos valores previstos versus observados. As relações lineares entre os valores previstos e observados indicam uma forte correlação entre os resultados obtidos com os dados experimentais e aqueles gerados com o modelo.

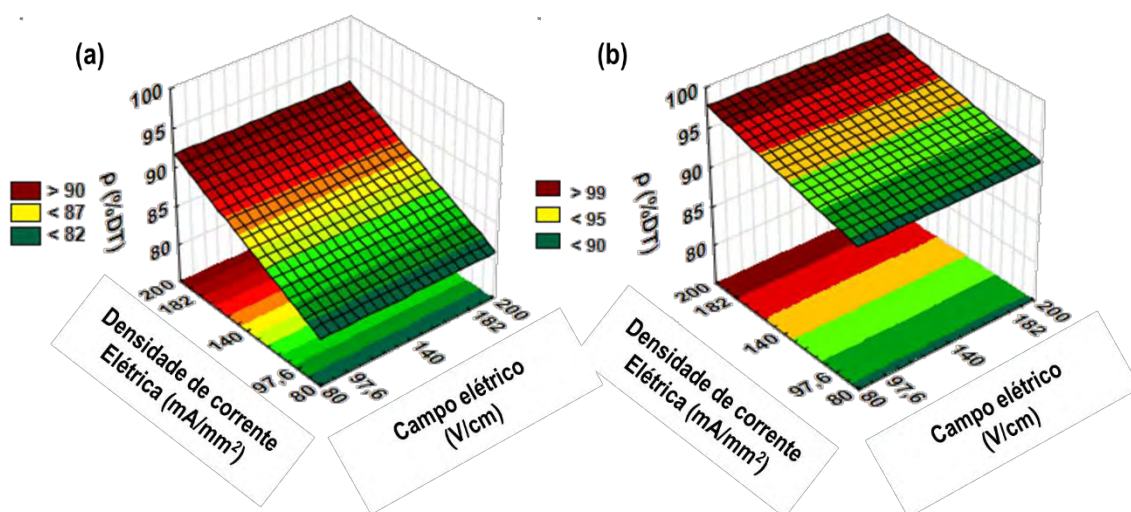
Figura 22 - Gráficos residuais com os valores estimados versus observados para: (a) e (b) densidade teórica; (c) e (d) temperatura de *onset*; (e) e (d) T_{BBR} ; para os corpos-de-prova cilíndricos e *dog-bone*



Fonte: Própria autoria.

As Figuras 23 (a) e (b) exibem as superfícies de resposta para a densidade relativa dos corpos-de-prova cilíndricos e *dog-bone*, respectivamente. Ambas as superfícies indicam que os valores de E não afetam a densificação. Como a Tabela 9 mostra, os coeficientes β_1 e β_{11} , referentes aos valores lineares e quadráticos de E , respectivamente, foram não significativos na equação de densidade relativa usada para ambas as geometrias. Esses resultados corroboram com resultados da literatura (Liu *et al.*, 2020a; Mohebbi; Mirkazemi, 2020, 2021; Zhang *et al.*, 2017a), na qual a densificação está diretamente relacionada à magnitude aplicada de J , em vez do valor de E .

Figura 23 - Superfícies de resposta da densidade relativa (%) para os corpos-de-prova (a) cilíndrico; (b) *dog-bone*



Fonte: Própria autoria.

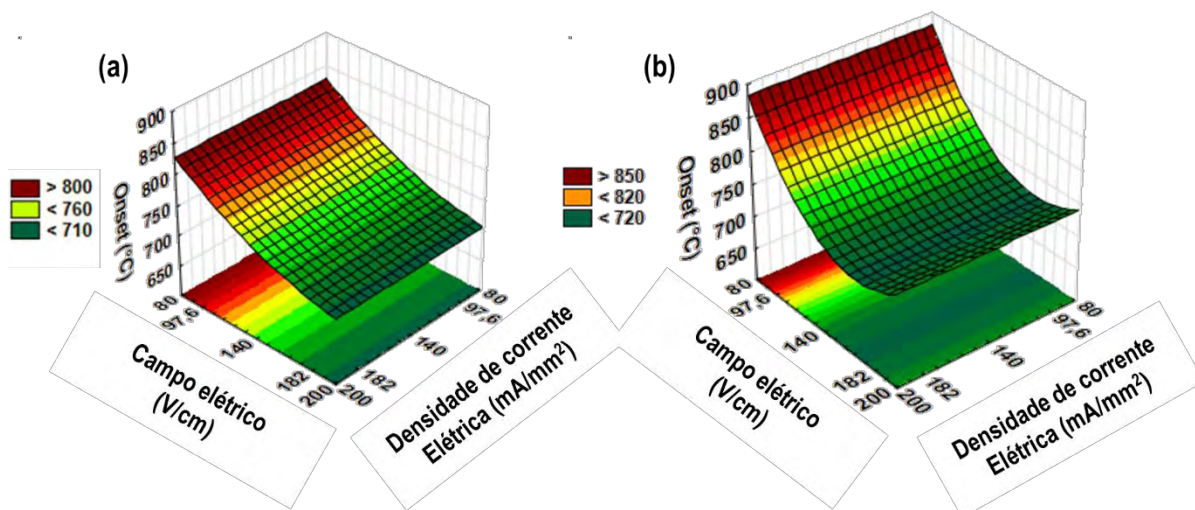
Foi observado também que as variações nos valores de densidade relativa, assim como no valor de J (coeficientes β_2 na Tabela 9), tendem a ser mais significativas para corpos-de-prova cilíndricos do que para o formato *dog-bone*. Essas variações estão possivelmente relacionadas ao fator geométrico (A/V). Corpos-de-prova cilíndricos apresentam uma área de seção transversal maior do que no formato *dog-bone* e, portanto, uma área maior pela qual a corrente elétrica pode passar. Matematicamente, corpos-de-prova cilíndricos exigiriam uma corrente elétrica mais alta para obter o mesmo valor de J .

Estudos de Grimley e colaboradores (2019) e Campos e colaboradores (2020) mostraram que o fator geométrico (A/V) limita a FS. Dependendo da área de superfície livre, heterogeneidades térmicas e microestruturais são observadas nos corpos-de-prova (Campos *et al.*, 2020; Grimley; Prette; Dickey, 2019). Isso está diretamente relacionado à densificação do material. Possivelmente devido a isso, corpos-de-prova no formato *dog-bone* apresentaram valores de densidade relativa mais altos do que os cilíndricos, quando se utilizam os mesmos parâmetros elétricos.

As Figuras 24 (a) e (b) mostram o comportamento da temperatura *Onset* da FS em função de E e J para os corpos-de-prova cilíndricos e *dog-bone*, respectivamente. De acordo com os resultados, a temperatura de *onset* é fortemente afetada pelo E aplicado, diminuindo drasticamente à medida que E aumenta. A variação de J não mostrou uma influência significativa na

temperatura de *onset*. Essas descobertas também corroboram os resultados observados na literatura (Jo; Raj, 2020; Liu *et al.*, 2020a; Vendrell *et al.*, 2019).

Figura 24 - Superfícies de resposta da temperatura de onset da FS para os corpos-de-prova (a) cilíndricos e (b) *dog-bone*



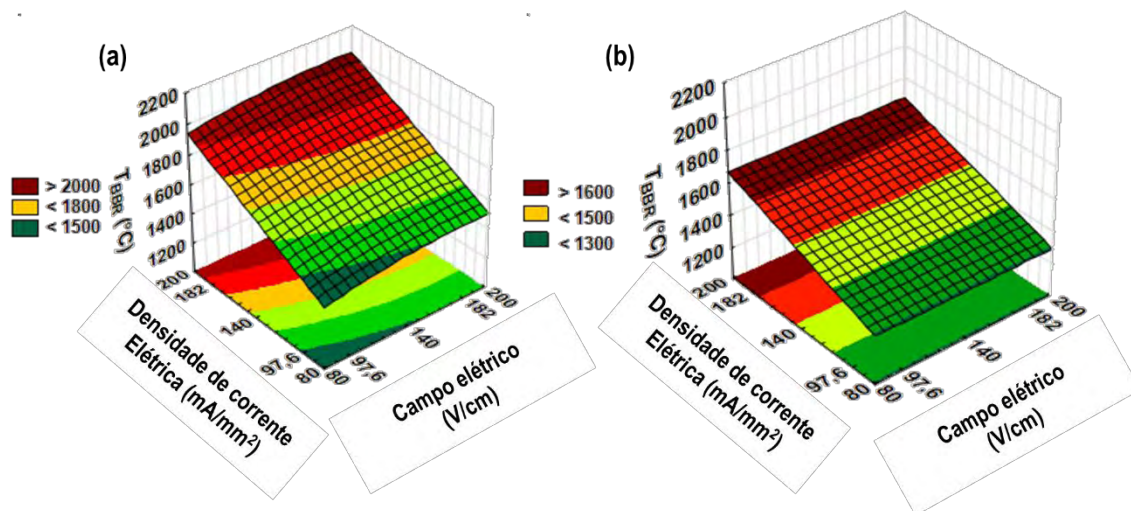
Fonte: Própria autoria.

As superfícies de resposta para a temperatura de *onset* apresentam uma curvatura ligeiramente côncava devido ao coeficiente β_{11} , que foi significativo para essas superfícies. Além disso, as superfícies dos corpos-de-prova *dog-bone* (Figura 24 (b)) mostram uma maior sensibilidade aos valores crescentes de E, conforme a região verde maior na Figura 24 (b) e os valores de β_1 e β_{11} indicam. Essa diferença é possivelmente devida às perdas térmicas por condução para os eletrodos que ocorre em corpos-de-prova cilíndricos, já que o contato elétrico é feito com o uso de discos de platina em superfícies planas para essa geometria. Nessa configuração, uma quantidade significativa de calor é dissipada por condução para os eletrodos. Portanto, para as mesmas condições de E e J, corpos-de-prova cilíndricos exigirão uma temperatura de forno mais alta para atingir a temperatura de início do que os corpos-de-prova em formato de *dog-bone* (Biesuz; Sglavo, 2019b; Campos *et al.*, 2020; Storion *et al.*, 2021b).

As Figuras 25 (a) e (b) mostram as superfícies de resposta para a temperatura estimada pelo modelo matemático do *Black body radiation* durante o estado estacionário do FS. Ao analisar os coeficientes de regressão de T_{BBR} (Tabela 9), observamos uma maior influência do coeficiente β_2 em J em ambos os corpos-de-prova. Além disso, o coeficiente β_{11} contribuiu negativamente para

a superfície de resposta dos corpos-de-prova cilíndricos, explicando sua curvatura convexa (Figura 25 (a)).

Figura 25 - Superfícies de resposta da temperatura estimada pelo BBR para os corpos-de-prova (a) cilíndricos e (b) *dog-bone*



Fonte: Própria autoria.

Temperaturas mais elevadas e uma faixa térmica mais ampla foram observadas nos corpos-de-prova cilíndricos em comparação aos *dog-bone*. Ao comparar as superfícies de T_{BBR} (Figura 25) e de densidade relativa (Figura 23), isso pode explicar a variação mais pronunciada nos valores de densidade relativa observados em corpos-de-prova cilíndricos (Figura 23 (a)). As temperaturas estimadas para corpos-de-prova *dog-bone* sob diferentes condições mostraram valores muito próximos, explicando sua menor variação de densidade. Além disso, como mostrado, corpos-de-prova cilíndricos tendem a atingir valores de T_{BBR} mais altos do que os estimados para *dog-bone*. Assim, durante a sinterização, é fornecida uma potência mais alta para a densificação. No entanto, os valores de densidade foram, em geral, mais baixos para corpos-de-prova cilíndricos, provavelmente devido à heterogeneidade microestrutural geralmente observada para essa geometria (Campos *et al.*, 2020).

As diferenças na T_{BBR} estão relacionadas às perdas térmicas. Como discutido anteriormente, a dissipação de calor por condução para os eletrodos de platina durante a sinterização dos corpos-de-prova cilíndricos causa uma menor condutividade elétrica. Assim, o evento *flash* ocorre em uma temperatura de forno mais alta para esta geometria do que para a *dog-bone*. Uma vez que as estimativas de T_{BBR} elevam as temperaturas do forno à quarta potência,

conforme mostrado na Equação (4), isso explica o aumento na temperatura estimada para corpos-de-prova cilíndricos.

3.1.2 Determinação das Condições Ótimas do Processo e Validação Experimental

Em uma segunda etapa de modelagem, foram obtidos os pontos mais desejáveis para o processo. As equações obtidas pelo método de planejamento experimental (*Design of Experiments* - DoE) foram delimitadas por um conjunto de restrições de contorno determinadas pelas superfícies de resposta geradas e pelas análises qualitativas dos corpos-de-prova sinterizados.

A ferramenta de otimização do *software Mathematica* (ver 12.3.1, Wolfram Research, Inc., EUA) foi utilizada para determinar as condições operacionais mais desejáveis de E e J, ou seja, aquelas em que ocorre alta densificação.

A otimização então foi realizada a partir do conjunto de restrições determinados de acordo com os resultados das superfícies de resposta. Para evitar temperaturas que possam gerar a fusão dos corpos-de-prova, a temperatura de *onset* foi delimitada na faixa de 700 a 900 °C com um valor máximo de T_{BBR} de 2000 °C.

A Tabela 10 lista os conjuntos de restrições usados para determinar os parâmetros otimizados para a densificação.

Tabela 10 - Valores de restrição utilizados para otimizar a densificação dos corpos-de-prova sinterizados

Parametro	Restrição
E (V/cm)	$80 \leq E \leq 200$
J (mA/mm ²)	$80 \leq J \leq 200$
<i>Onset</i> (°C)	$700 \leq Onset \leq 900$
T_{BBR} (°C)	≤ 2000

Fonte: Própria autoria.

Com as restrições definidas, foram estimados os valores otimizados de E e J. Em seguida, a FS foi realizado com os valores obtidos para validar o modelo matemático otimizado. Também foi realizada uma validação cruzada

para avaliar a capacidade de generalização dos modelos, visando analisar sua precisão e testá-los com todos os dados disponíveis.

A Tabela 11 lista os valores previstos e experimentais de ρ , $onset$ e T_{BBR} obtidos na FS, para a validação e a validação cruzada dos modelos matemáticos usando os valores otimizados de E e J obtidos pelo *software Mathematica*.

Tabela 11 - Valores de ρ , $onset$ e T_{BBR} obtidos utilizando os valores de E e J otimizados pelo *software Mathematica*, para a validação e validação cruzada dos modelos matemáticos obtidos

	Corpo-de-prova ^a	E (V/cm) ^b	J (mA/mm ²) ^b	Resultado ^a	ρ (%)	Onset (°C)	T_{BBR} (°C)
Validação	CL	122,75	200.00	Prev.	89,76	766,28	2000,00
				Expe.	87,00	765,00	2024,28
	DB	197,00	200.00	Prev.	97,79	735,74	1673,08
				Expe.	95,60	652,20	1888,55
Validação-cruzada	CL	197,00	200.00	Prev.	89,75	707,61	2000,00
				Expe.	86,60	722,20	2073,68
	DB	122,75	200.00	Prev.	97,79	737,29	1669,74
				Expe.	97,00	775,90	1727,96

^a Abreviações usadas para representar os corpos-de-prova: **CL** - Cilíndrico e **DB** - *dog-bone*, e para descrever os resultados: **Prev.** - Previsto pelo modelo matemático e **Expe.** - Obtido pelo planejamento experimental.

^b Valores de campo elétrico (E) e densidade de corrente elétrica (J) obtidos pela otimização e usados na sinterização.

Fonte: Própria autoria.

Como pode ser observado, os valores previstos e experimentais apresentam uma boa concordância. Os resultados de validação e validação cruzada mostram uma variação menor que 5,00% entre os valores estimados pelos modelos otimizados e os valores experimentais, exceto para a temperatura de início e T_{BBR} na validação do corpo-de-prova com formato *dog-bone*, que mostrou uma variação de 11,35% e 12,87%, respectivamente. Ao realizar a validação cruzada, o valor de densidade obtido para os corpos-de-prova com formato *dog-bone* foi ligeiramente maior do que o obtido pela validação da otimização. Além disso, os valores experimentais de T_{BBR} para os corpos-de-prova cilíndricos foram superiores ao valor de restrição para o modelo de otimização (2000 °C). Essas variações podem estar relacionadas a características físicas e microestruturais que foram ignoradas nos modelos utilizados, como tamanho de grão, emissividade real do corpo-de-prova, energia de ativação e condutividade elétrica, entre outros. Independentemente disso, em

geral, não encontramos diferenças significativas entre os valores estimados e experimentais, indicando que as metodologias aplicadas aqui são eficientes para o planejamento de experimentos de FS.

O uso da técnica de RSM mostrou-se eficaz na obtenção dos valores ideais de E e J para otimizar a densificação de corpos-de-prova de 8YSZ nos formatos cilíndrico e *dog-bone* durante a FS. Além disso, foi possível compreender e prever como os valores de E e J afetaram ρ , as temperaturas de *onset* e BBR. Assim, a otimização por RSM pode ser considerada uma ferramenta eficiente para determinar parâmetros otimizados da FS em corpos-de-prova com diferentes geometrias, permitindo a correlação de várias variáveis envolvidas no processo e a compreensão de suas tendências e correlações.

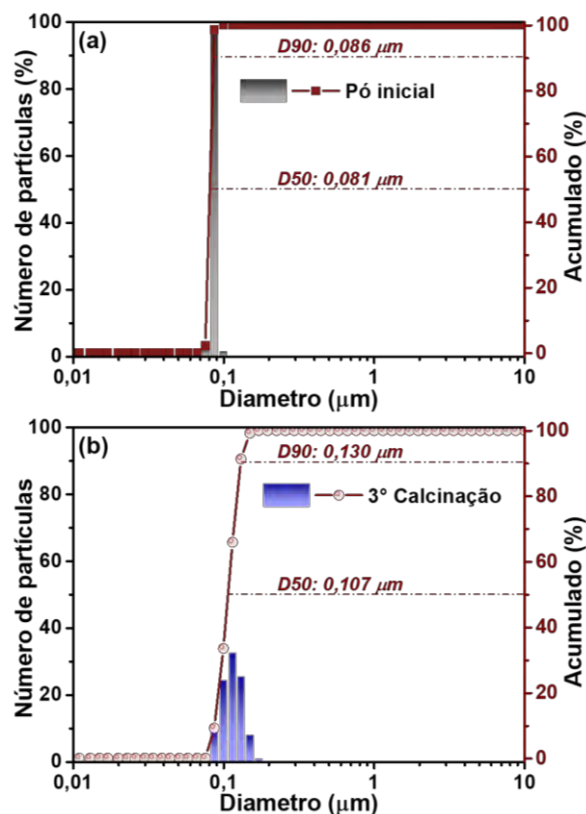
3.2 Influência dos contatos entre partículas na FS: microestrutura e condutividade elétrica da 8YSZ

Os resultados a seguir foram feitos comparando o método de preparo do pó cerâmico de 8YSZ. Para isso o pó foi adicionado em almofariz de ágata juntamente com ligante, denominado como método 1 (**M1**) e o uso de moagem e calcinação em triplicata como método 2 (**M2**). Corpos-de-prova no formato cilíndrico foram utilizados neste estudo. O objetivo deste estudo foi entender os efeitos do processamento do pó nas FS.

3.2.1 Caracterização dos pós cerâmicos e dos corpos-de-prova compactados

As Figuras 26 **(a)** e **(b)** apresenta a distribuição de tamanho de partícula de 8YSZ, tanto para o pó comercial quanto para o pó após a terceira calcinação (**M2**).

Figura 26 - Distribuição de tamanho de partícula para (a) pó comercial e (b) após a terceira etapa de calcinação (**M2**)

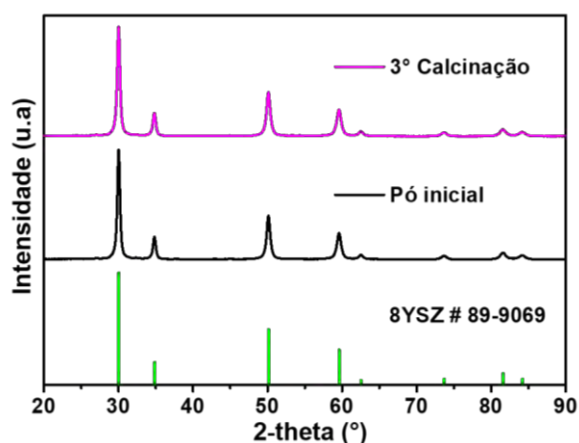


Fonte: Própria autoria.

O pó comercial de 8YSZ exibe uma distribuição estreita de tamanho de partícula. Após a moagem e calcinação em triplicata, pode-se observar uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla. Este resultado indica que o método M2 promove a aglomeração das partículas e, mais importante ainda, aumenta a distribuição de tamanho de partícula. Resultados semelhantes foram observados por Villas-Boas e colaboradores (2020) ao estudar os efeitos do processamento de pós na microestrutura final de materiais sinterizados à base de céria. Os autores mostraram que a moagem úmida não foi capaz de estreitar a distribuição de tamanho de partícula, mas resultou em uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla (Villas-Boas *et al.*, 2020).

Os padrões de difração de raios X do pó comercial e após a terceira calcinação calcinações (**M2**) (Figura 27) não mostram diferenças na composição de fases após os processos de moagem e calcinação em comparação com o pó inicial.

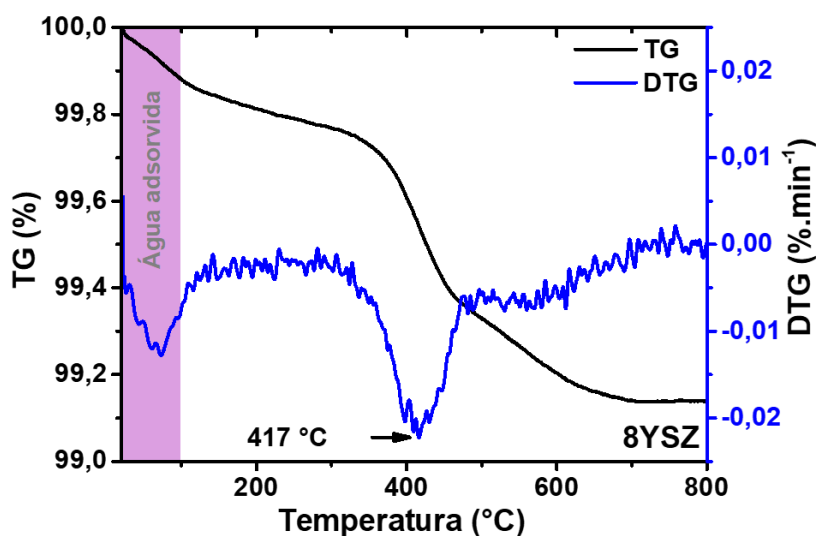
Figura 27 - Padrões de difração de raios X do pó inicial e após a terceira calcinação (M2)



Fonte: Própria autoria.

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 28 mostram dois eventos de perda de massa, o primeiro a $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à perda gradual de água adsorvida, e o segundo a $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à decomposição dos componentes orgânicos (ligante e defloculante), com estabilização do peso ocorrendo a $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Storion *et al.*, 2021b). Conhecer a temperatura de decomposição dos componentes orgânicos permitiu removê-los antes de medir os espectros de impedância. Assim, foi possível desconsiderar a influência deles nas propriedades elétricas, conforme observado a partir das medições de impedância do pó compactado.

Figura 28 - Análise termogravimétrica/termogravimetria derivada (TG/DTG) do pó de 8YSZ logo antes da terceira calcinação



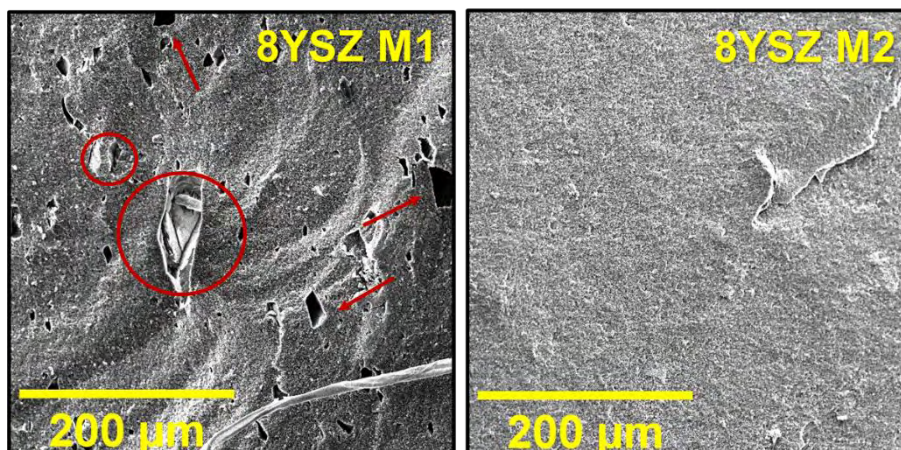
Fonte: Própria autoria.

Os valores de densidade relativa dos pós compactados preparados por **M1** e **M2** foram $47,10 \pm 0,20$ % e $51,80 \pm 0,10$ %, respectivamente. Assim, a densidade aumentou cerca de 5,00 a 6,00% quando o pó foi moído e calcinado em triplicata (pó preparado por **M2**). A densidade mais alta pode ser atribuída a uma melhor compactação do pó, já que o **M2** promoveu uma distribuição mais ampla de tamanhos de partículas (Figura 26), melhorando a compactação e consequentemente o aumento do número de contatos entre as partículas.

A densidade dos pós compactados é de grande importância durante a FS. Por exemplo, Storion e colaboradores (2021) observaram que variações nas densidades para o ZnO compactado por diferentes métodos afetaram drasticamente o tempo de incubação na FS. A densidade do pó compactado está relacionada à compactação das partículas, onde maior compactação significa mais contato partícula a partícula, ou seja, mais caminhos para a corrente elétrica passar, afetando não apenas o tempo de incubação, mas também a temperatura final da FS e as propriedades dos materiais sinterizados (Storion *et al.*, 2021a). Serrazina e colaboradores (2020) mostraram que melhores contatos entre as partículas exigem menos tempo para a dissipação de calor (por efeito *Joule*), favorecendo a passagem da corrente elétrica (devido à característica NTC), permitindo uma distribuição mais homogênea de corrente e temperatura através do corpo-de-prova (Serrazina *et al.*, 2020).

A Figura 29 mostra as micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos pós compactados preparados por **M1** e **M2**. Observa-se que o **M1** resultou em uma maior presença de poros (setas vermelhas) quando comparado ao **M2**, o que é consistente com os resultados apresentados na Figura 26 e os valores de densidade. Do ponto de vista da energia superficial, partículas com baixas dimensões (escala de nanômetros) têm uma forte atração entre si, o que tende a mantê-las juntas formando aglomerados duros (círculos vermelhos) (Lach *et al.*, 2017; Nur *et al.*, 2021).

Figura 29 - Imagens de MEV das superfícies de fratura de pós compactados de 8YSZ, produzidos pelos métodos *M1* e *M2*



Fonte: Própria autoria.

O comportamento de quebra e rearranjo dos aglomerados é diretamente influenciado por sua resistência e pelo atrito interno do pó com o molde. Nur e colaboradores (2021) explicam que, no final do processo de compactação, os aglomerados são quebrados e rearranjados, diminuindo a tensão entre as partículas devido à deformação plástica desses aglomerados (Nur *et al.*, 2021). Os mesmos autores observaram que o tamanho dos aglomerados afeta diretamente a tensão máxima necessária para ocorrer a deformação plástica, sendo que aglomerados grandes (100 nm) mostram comportamento menos elástico e mais plástico. Pode-se postular que o corpo-de-prova *M2*, que apresenta uma distribuição média de aglomerados da ordem de 100 nm (Figura 26), resultou em uma maior densidade compactada, mais contato entre as partículas e menor porosidade devido ao melhor rearranjo e quebra dos aglomerados durante a compactação.

A espectroscopia de impedância foi empregada como uma ferramenta comparativa para avaliar a influência do método de processamento do pó nas propriedades elétricas dos corpos-de-prova compactados. Os espectros de impedância obtidos a 400 °C para 8YSZ pouco antes do FS (**Zona I** na Figura 20) são apresentados na Figura 30 (**a**). Ambos os espectros exibem um arco semi-circular predominante deprimido em altas frequências, típico de corpos-de-prova compactados, atribuível às contribuições sobrepostas dos grãos (partículas) e das interfaces partícula-partícula; a contribuição muito menor em baixas frequências está associada à interface corpo-de-prova/eletrodo (Muccillo;

Muccillo, 2013). Este arco semi-circular predominante foi observado em toda a faixa de temperatura medida (400-600 °C). Além disso, pode-se observar que o corpo-de-prova preparado pelo método **M1** apresenta menor condutividade.

Essas respostas atribuídas são confirmadas ao plotar os dados usando o formalismo de capacitância (C'), Figura 30 **(b)**. Os valores de C' foram calculados da seguinte forma:

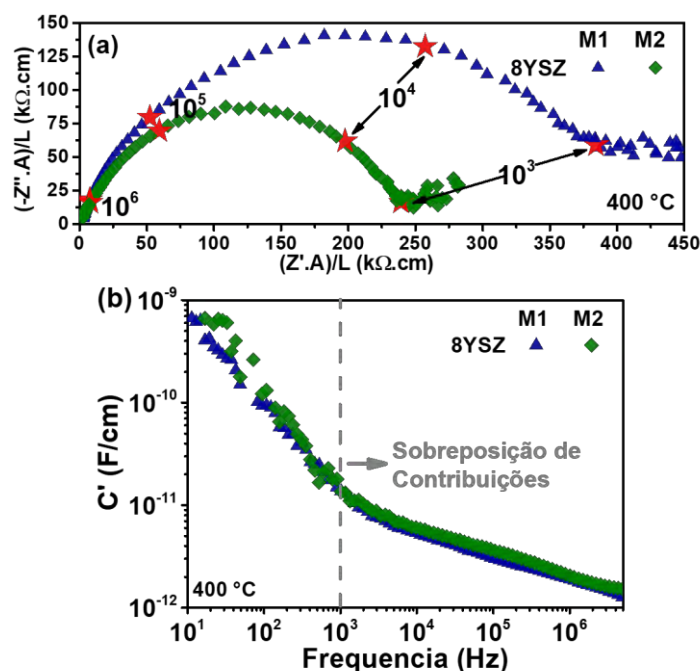
$$C' = C \cdot \frac{L}{A} = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \quad (6)$$

onde C' é a capacitância normalizada geometricamente, C é a capacitância, L é a espessura do corpo-de-prova, A é a área dos eletrodos, ε' é a permissividade relativa e ε_0 é a permissividade do vácuo com um valor de $8,85 \times 10^{-14}$ F/cm. A capacitância normalizada geometricamente (C) foi calculada da seguinte forma:

$$C' = \frac{-Z''}{2\pi \cdot f \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \cdot \frac{L}{A} \quad (7)$$

onde Z' e Z'' são os valores real e imaginário da impedância, respectivamente, e f é a frequência (Hz).

Figura 30 - Gráfico do plano complexo de impedância a 400 °C **(a)**, e gráfico espectroscópicos de C' **(b)** dos pós compactados de 8YSZ produzidos pelos métodos **M1** e **M2**. Alguns valores de frequência são destacados em **(a)**



Fonte: Própria autoria.

Um regime pode ser observado na Figura 30 **(b)** em altas frequências ($>10^3$ Hz) com capacitância da ordem de 10^{-11} F/cm, o que corresponde às contribuições sobrepostas do grão (partículas) e das interfaces partícula-partícula. Para corpos-de-prova cerâmicos sinterizados convencionalmente, em frequências altas e intermediárias, as faixas estimadas de capacitância do grão e da interface dos grãos são $\sim 10^{-12} - 10^{-11}$ F/cm e $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$ F/cm, respectivamente (Irvine; Sinclair; West, 1990). No entanto, nós pós compactados deste estudo, a resposta tanto dos contatos entre partículas quanto do grão resultou em capacitâncias da ordem de $10^{-11} - 10^{-12}$ F/cm. Como não há formação de contornos de grãos nesta fase, apenas um regime de capacitância enviesado é exibido devido à similaridade entre o tamanho médio de partícula e a espessura média dos contatos entre as partículas, resulta em valores de capacitância muito semelhantes para ambos os processos.

Para corpos-de-prova porosos, a área efetiva de seção transversal tende a ser menor do que a de corpos-de-prova densos, enquanto o comprimento efetivo tende a ser maior (Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010), aumentando o caminho ao longo do qual os portadores de carga são

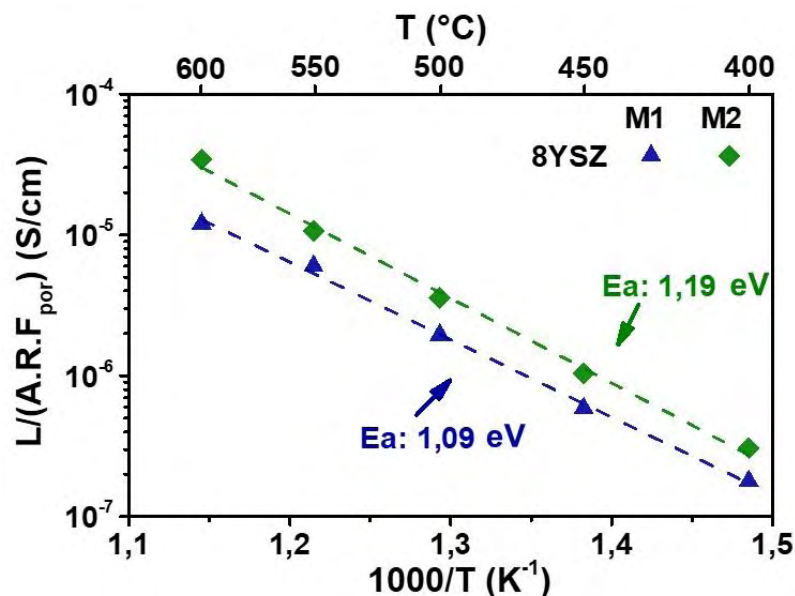
transportados e forçando a corrente a contornar os poros. Para considerar o efeito da porosidade na condução, a condutância elétrica aparente normalizada foi estimada usando uma adaptação do modelo de *brick-layer* com uma correção para alta porosidade (Archie, 1942; Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010), usando a Equação (8):

$$\sigma_{corr}^{app} = \frac{L}{R \cdot F_{por} \cdot A} \quad (8)$$

onde σ_{corr}^{app} representa a condutância elétrica aparente corrigida, R é a resistência total, e F_{por} representa o fator de correção de porosidade ($0 \leq F_{por} \leq 1$). Note que, no formalismo empregado, o fator de correção de porosidade diminui à medida que a porosidade (P) aumenta, de acordo com $F_{por} = (1-P)^m$, em que $P = 1 - (\rho_{app}/\rho_{u.c})$, em que ρ_{app} representa a densidade aparente dos corpos-de-prova e $\rho_{u.c}$ representa a densidade da célula unitária. Para uma estimativa do fator de porosidade, adotou-se um valor de 1,9 para m , com base em uma análise minuciosa de estudos consolidados, que consistentemente encontraram esse valor dentro de uma faixa de 2,0 a 1,8 (Archie, 1942; Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010).

A Figura 31 apresenta os gráficos de *Arrhenius* para a condutância elétrica aparente total corrigida pelo fator de porosidade.

Figura 31 - Gráficos de *Arrhenius* para a condutância elétrica aparente total corrigida pelo fator de porosidade, para 8YSZ preparadas pelos métodos *M1* e *M2*.



Fonte: Própria autoria.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, os corpos-de-prova preparados pelo método *M2* apresentam condutâncias elétricas mais altas do que aquelas preparadas pelo método *M1*. Dado que a influência da porosidade foi descontada, podemos assumir que o aumento observado na condutância elétrica aparente é devido à melhoria dos caminhos de condução por meio de interfaces de contato nos corpos-de-prova preparados pelo método *M2*. Esse achado é significativo para cerâmicas sinterizadas por FS, onde os caminhos aprimorados facilitaram a passagem da corrente elétrica de maneira homogênea através dos corpos-de-prova, reduzindo gradientes térmicos provenientes de caminhos preferenciais e possivelmente proporcionando uma microestrutura mais uniforme.

As energias de ativação obtidas a partir do gráfico de *Arrhenius* para a condutância elétrica aparente (Figura 31) foram de 1,09 e 1,19 eV, preparados pelos métodos M1 e M2, respectivamente. As semelhanças entre os resultados obtidos por diferentes metodologias de processamento sugerem que o mecanismo de transporte específico não é consideravelmente afetado. Observa-se que a contribuição do processo da interface eletrodo/material dificulta o ajuste dos espectros, aumentando a incerteza das resistências (Figura 30), afetando os valores experimentais das energias de ativação.

3.2.2 Caracterização microestrutural e elétrica dos corpos-de-prova sinterizados

A Tabela 12 lista os valores da temperatura de início do *flash* (obtidos na **Zona II** - fenômeno *flash*) e a densidade relativa dos corpos-de-prova de 8YSZ sinterizados usando CRFS e CFS no aumento da densidade de corrente elétrica.

Tabela 12 - Temperatura de início do *flash* (T_{onset}) e densidade relativa (%) dos corpos-de-prova de 8YSZ, preparados pelos métodos **M1** e **M2** e sinterizadas usando CRFS e CFS

Material	Run	T_{onset} (°C)	Densidade relativa (%)
8YSZ	CFS-M1	815,60	86,6
	CFS-M2	813,20	91,4
	CRFS-M1	838,00	87,4
	CRFS-M2	810,10	93,2

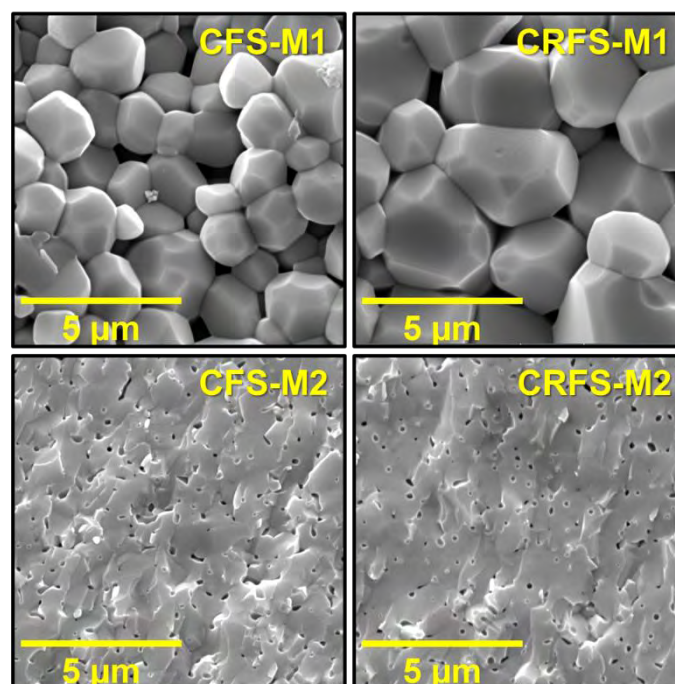
Fonte: Própria autoria.

Nos corpos-de-prova preparados pelo **M2**, os valores de T_{onset} diminuem ligeiramente e a densidade relativa aumenta em comparação com os mesmos parâmetros preparados pelo **M1**. Esses resultados destacam a importância das condições de processamento na FS, onde é possível alcançar um aumento na densificação das cerâmicas sinterizadas a temperaturas ligeiramente mais baixas do forno. Ao comparar o método de sinterização (CFS vs CRFS), observou-se um ligeiro aumento na densificação para os corpos-de-prova sinterizados com CRFS, usando ambos os métodos M1 e M2.

É conhecido que a densificação de materiais cerâmicos pode ser favorecida ao controlar o aumento da densidade de corrente elétrica durante a FS (Charalambous *et al.*, 2018; Lavagnini *et al.*, 2020). Isso ocorre devido ao maior tempo que o corpo-de-prova tem para distribuir a temperatura gerada pelo efeito *Joule*, permitindo que a energia térmica seja distribuída uniformemente para alcançar um crescimento de grãos homogêneo e densificação. Na CFS, o aumento de temperatura ocorre quase instantaneamente. Isso pode gerar regiões preferenciais para a passagem de corrente elétrica, contribuindo para a formação de gradientes térmicos e, conseqüentemente, o desenvolvimento de gradientes de densificação (Charalambous *et al.*, 2018; Grimley *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2020).

A Figura 32 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova de 8YSZ processados por **M1** e **M2** e sinterizados por CFS ou CRFS. A análise das superfícies de fratura em três regiões da seção transversal dos corpos-de-prova (superfícies de contato com o eletrodo, superfícies radiais e centro) revelou diferenças significativas apenas nas superfícies de contato com o eletrodo, atribuídas a uma maior dissipação por condução (metal/cerâmica) nessa área específica. Como resultado, a região central foi escolhida para apresentação. A observação da superfície de fratura foi escolhida para evitar qualquer influência causada pelo ataque térmico necessário para observação dos grãos/contornos de grão. Ao adotar essa abordagem, evitam-se possíveis problemas relacionados ao crescimento de grãos induzido pela temperatura.

Figura 32 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas dos corpos-de-prova processados pelos métodos **M1** e **M2** e sinterizadas por CFS e CRFS



Fonte: Própria autoria.

Observa-se nas micrografias que a microestrutura é mais afetada pelo método de processamento (**M1** e **M2**) do que pelo regime de sinterização (CFS vs. CRFS). Ao controlar o aumento da densidade de corrente elétrica, o valor máximo é atingido após um tempo mais longo. A formação de caminhos preferenciais é, portanto, atenuada e o aquecimento de *Joule* ocorre de maneira

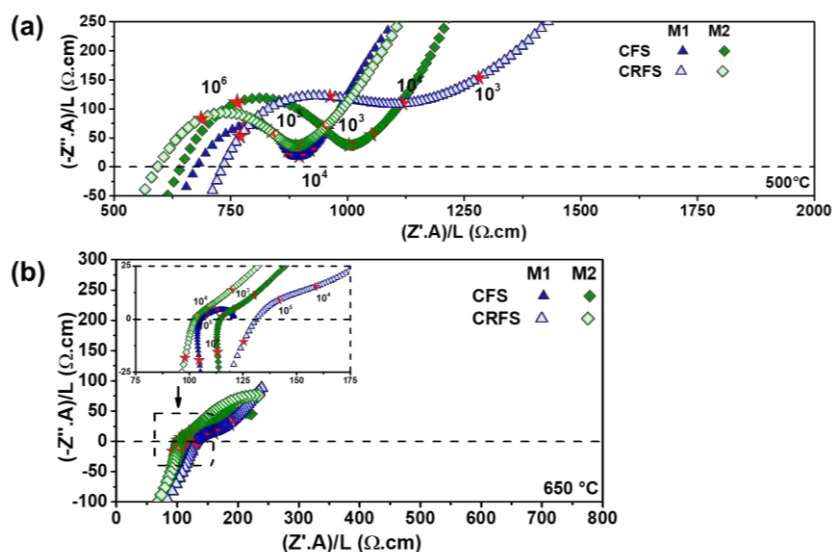
mais homogênea por todo o corpo-de-prova, evitando a fratura devido a gradientes térmicos e formação de pontos quentes (*hot-spots*), como comumente observado em CFS (Campos *et al.*, 2019; Phuah *et al.*, 2019, 2021a; Yang *et al.*, 2023). Portanto, pode-se inferir que o método **M2** e o CRFS facilitam um fluxo de corrente elétrica mais homogêneo durante a FS. Esta descoberta tem implicações significativas para a produção de cerâmicas pela FS com partículas nanométricas, pois o procedimento não apenas ajuda a evitar a formação de pontos quentes, mas também possibilita o uso de CFS em tais materiais (Monteiro *et al.*, 2023).

Observa-se também que as micrografias apresentadas na Figura 32 exibiram dois comportamentos de fratura, intergranular para os corpos-de-prova processados por **M1** ou intragranular no processamento por **M2**. A fratura intragranular apresenta aumento do contato entre partículas, levando a uma diminuição da porosidade e aumento do tamanho dos poros devido a um efeito de coalescência. No caso dos corpos-de-prova processados por **M1**, é observado um maior volume de porosidade aberta interconectada, mesmo após a prensagem isostática, favorecendo assim a fratura intergranular (Gonzalo-Juan *et al.*, 2011).

Mais uma vez, o método de processamento parece ter uma influência maior na microestrutura do que os parâmetros da FS. Além disso, ao comparar as microestruturas dos corpos-de-prova CFS-M1 e CRFS-M1 (Figura 32), observa-se um maior crescimento de grão ao controlar o aumento da densidade de corrente elétrica. Essa comparação não pode ser feita para CFS-M2 e CRFS-M2 (Figura 32) devido ao mecanismo de fratura destes corpos-de-prova.

As propriedades elétricas dos corpos-de-prova também foram analisadas após a FS (**Zona III** da Figura 20). Os espectros de impedância da 8YSZ a 500 °C e 650 °C são apresentados nas Figuras 33 **(a)** e **(b)**, respectivamente.

Figura 33 - Gráficos de plano complexo de impedância: **(a)** sinterizado a 500 °C; e **(b)** sinterizado a 650 °C



Fonte: Própria autoria.

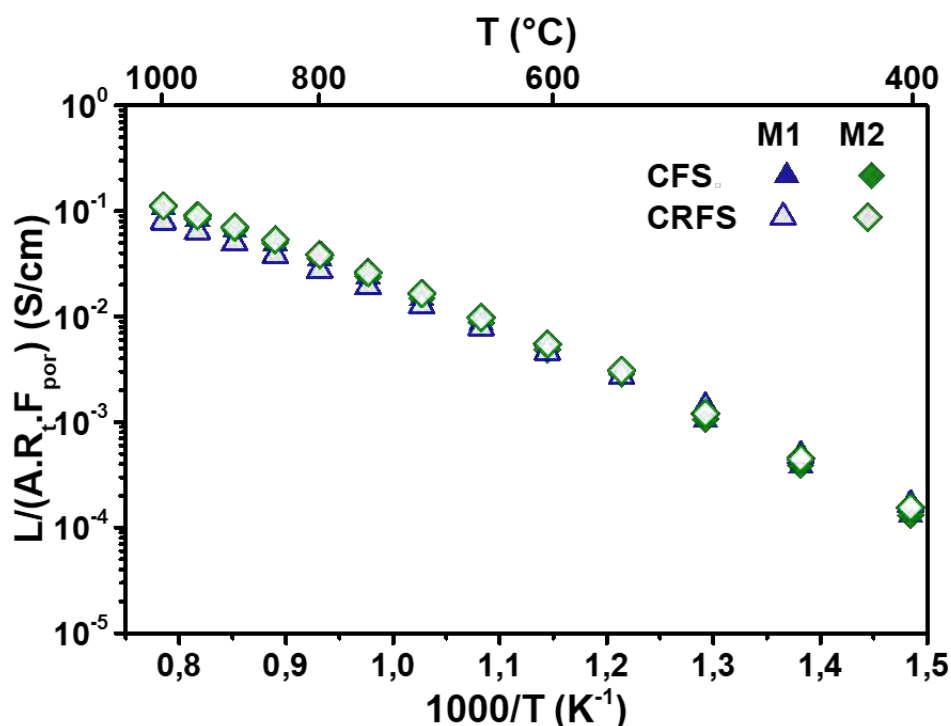
Os espectros de impedância a 500 °C (Figura 33 **(a)**) são típicos desse material, com uma resposta em altas frequências (semi-círculo atribuível à interface entre os grãos) e uma característica de baixa frequência correspondente à interface entre material/eletrodo, atribuída de acordo com suas capacitâncias (10^{-10} e 10^{-6} F, respectivamente). Note que a frequência de relaxação muito alta do processo do grão a essa temperatura impede a observação clara do semi-círculo do grão nos espectros de impedância, e sua contribuição é manifestada pelo deslocamento de todo o espectro a partir da origem no eixo real. Ao comparar o efeito do método de processamento nos resultados de impedância a 500 °C, observa-se que corpos-de-prova processados por **M2** apresentam comportamento mais semelhante do que aqueles preparados por **M1**, que exibem uma maior divergência entre os corpos-de-prova CFS e CRFS.

A resposta da interface entre os grãos só pode ser claramente ajustada até 600 °C. Acima dessa temperatura, a resposta do eletrodo forma um semi-círculo melhor definido (Figura 33 **(b)**). Nessa situação, o intercepto em altas frequências é atribuído à resistência total (contribuições do grão e da interface entre grãos), enquanto a diferença entre os interceptos em baixas e altas frequências é atribuída à resistência na interface entre material/eletrodo (Vendrell *et al.*, 2019). Comportamento indutivo também é observado em altas

frequências (devido à indutância gerada por cabos de conexão e equipamentos) (Barbucci *et al.*, 2002).

A Figura 34 apresenta os gráficos de *Arrhenius* para a condutividade total aparente da 8YSZ, na faixa de temperatura de 400 a 1000 °C (a condutividade total determinada a partir dos diagramas de impedância dos corpos-de-prova sinterizados foi corrigida pela geometria e porosidade de acordo com a Equação (8)).

Figura 34 - Gráfico de *Arrhenius* para a condutividade total dos corpos-de-prova da 8YSZ, sinterizadas por CFS e CRFS e processadas pelos métodos *M1* e *M2*



Fonte: Própria autoria.

A Tabela 13 lista as condutividades totais e os valores de energia de ativação extraídos dos gráficos de *Arrhenius*.

Os gráficos de *Arrhenius* para a condutividade total (Figura 34) mostraram uma leve diferença entre os corpos-de-prova processados pelos dois métodos. Ao comparar os métodos de sinterização, os corpos-de-prova sinterizados por CFS e CRFS e processados via *M2* exibiram condutividade semelhante, enquanto para os processados por *M1*, foi observada uma condutividade menor para o corpo-de-prova sinterizado pelo método CRFS (Figura 34 e Tabela 13).

Os gráficos também mostram uma mudança na inclinação para uma região de menor energia de ativação em altas temperaturas, atribuível à eliminação de defeitos associados e ao efeito diminuto dos contornos de grãos na impedância em altas temperaturas.

Tabela 13 - Condutividade total e energias de ativação (E_a) extraídas da Figura 34

Material	Run	σ_T em 800 °C (S/cm)	E_a (eV) 1° regime ^a	E_a (eV) 2° regime ^b
8YSZ	CFS-M1	$3,49 \times 10^{-2}$	0,90	0,67
	CFS-M2	$3,51 \times 10^{-2}$	0,90	0,67
	CRFS-M1	$2,72 \times 10^{-2}$	0,87	0,67
	CRFS-M2	$3,81 \times 10^{-2}$	0,89	0,65

^a Faixa de temperatura para o 1° regime: 400 °C – 700 °C; ^b Faixa de temperatura para o 2° regime: 750 °C – 1000 °C.

Fonte: Própria autoria.

Os corpos-de-prova sinterizados por CRFS apresentaram valores de condutividade mais altos quando preparados por **M2**. Além disso, não foram observadas diferenças significativas na condutividade em relação ao tipo de sinterização (CFS vs CRFS). Por outro lado, para os corpos-de-prova preparados por **M1**, CRFS resultou em um valor menor de condutividade. As energias de ativação são características de condução iônica e, após FS, não sofreram alterações significativas em relação ao método de preparação ou ao tipo de sinterização.

A adaptação do processamento envolvendo múltiplas etapas de moagem e calcinação resultou em microestruturas mais homogêneas e melhorou a condutividade elétrica dos corpos-de-prova na FS, com e sem controle da taxa de densidade de corrente elétrica. A espectroscopia de impedância *pseudo-in-situ* foi empregada para avaliar o contato entre as partículas de pó e confirmar a importância do contato entre as partículas no processo da FS, não apenas em termos de compactação e porosidade, mas também em relação às propriedades durante e após a FS. O uso do método de processamento adaptado permitiu, em alguns casos, uma melhoria na densificação, homogeneidade microestrutural, condutividade elétrica e redução da temperatura de *flash* para corpos-de-prova sinterizados sob as mesmas condições de *flash*.

3.3 Controle da rampa de corrente elétrica e do uso de isolamento térmico na FS: influência na microestrutura e propriedades elétricas da 8YSZ

Neste estudo, o objetivo foi avaliar os efeitos do controle da rampa de corrente elétrica e do uso de isolamento térmico durante a FS na microestrutura e condutividade elétrica de corpos-de-prova cilíndricos de 8YSZ. O método M2 foi escolhido para o preparo dos corpos-de-prova, devido aos melhores resultados observados na seção 3.2.

3.3.1 Caracterização da homogeneidade microestrutural

A Tabela 14 lista os valores de densidade relativa após as sinterizações e os respectivos valores de retração linear para as diferentes variações usadas no método de FS. A retração linear apresentada é utilizada apenas de maneira comparativa, uma vez que para os corpos-de-prova FS, a velocidade de retração é muito maior que para a CS, resultando em medidas imprecisas pelo sensor de deslocamento do forno adaptado (CAMPOS *et al.*, 2019). Os valores de retração medidos pelo forno foram corrigidos pelos valores reais dos corpos-de-prova após a sinterização.

Tabela 14 - Densidade relativa e retração linear seguidas do desvio padrão para todas as condições estudadas

Run	Densidade relativa (%)	Retração (%)
CS	95,90 ± 1,20	24,90 ± 1,70
CFS	87,90 ± 1,50	24,10 ± 0,70
TIFS	91,10 ± 1,00	23,10 ± 2,90
CRFS	90,50 ± 1,40	26,60 ± 3,40
TICRFS	92,90 ± 1,00	25,60 ± 5,00

Fonte: Própria autoria.

A CS apresenta maior densificação comparada aos corpos-de-prova de FS, possivelmente devido ao maior tempo em que permaneceu sob a temperatura de sinterização. Com relação aos corpos-de-prova usando a FS, ao comparar os regimes de *flash*, nota-se que a combinação da manta térmica com

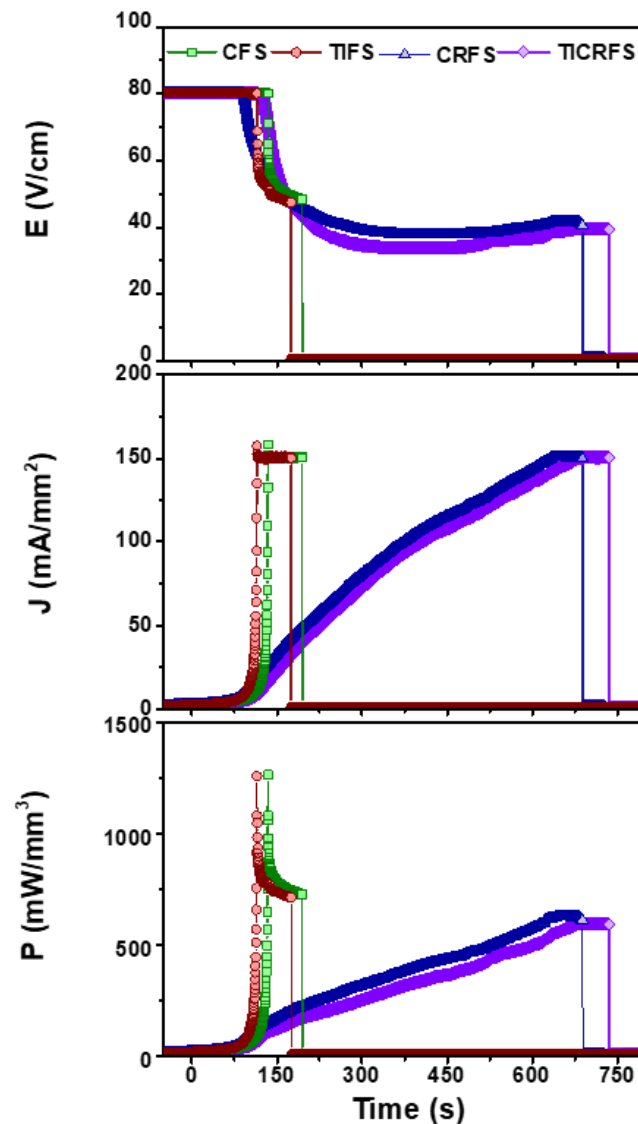
o controle de corrente (TICRFS) proporcionou a maior densificação, seguida pela TIFS, CRFS e por seguinte a CFS.

O uso do isolamento térmico reduz perda térmica dos corpos-de-prova para o forno. Conseqüentemente, a energia que não foi dissipada foi utilizada para o processo de densificação, o que explica o aumento da densificação para estas sinterizações (Biesuz *et al.*, 2019; Storion *et al.*, 2021b). O controle da rampa de corrente elétrica possibilitou que o aquecimento *Joule* ocorresse de forma homogênea no interior dos corpos-de-prova. Durante a passagem da corrente elétrica, há um maior tempo para que o aquecimento gerado seja distribuído ao longo do corpo-de-prova (Grimley *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2020). Seko e colaboradores (2022) explicam que a densificação tem um aumento súbito durante o evento *flash*, mas não apresenta aumento adicional mesmo com maior duração da passagem de corrente elétrica. Em contraste, a densificação mostra uma tendência de aumento linear quando há controle na taxa de corrente elétrica, devido ao aumento gradual da potência durante o processo de sinterização (Seko *et al.*, 2022).

Logo, ao combinar o isolamento térmico com o controle na rampa de corrente elétrica, há um favorecimento da densificação tanto pela redução da dissipação térmica quanto pela passagem controlada e homogênea da corrente elétrica.

A Figura 35 apresenta as curvas de E, J e P para os corpos-de-prova de CFS, TIFS, CRFS e TICRFS.

Figura 35 - Campo elétrico (E), densidade de corrente elétrica (J) e curvas de potência elétrica (P) em função do tempo para os corpos-de-prova CFS, TIFS, CRFS e TICRFS



Fonte: Própria autoria.

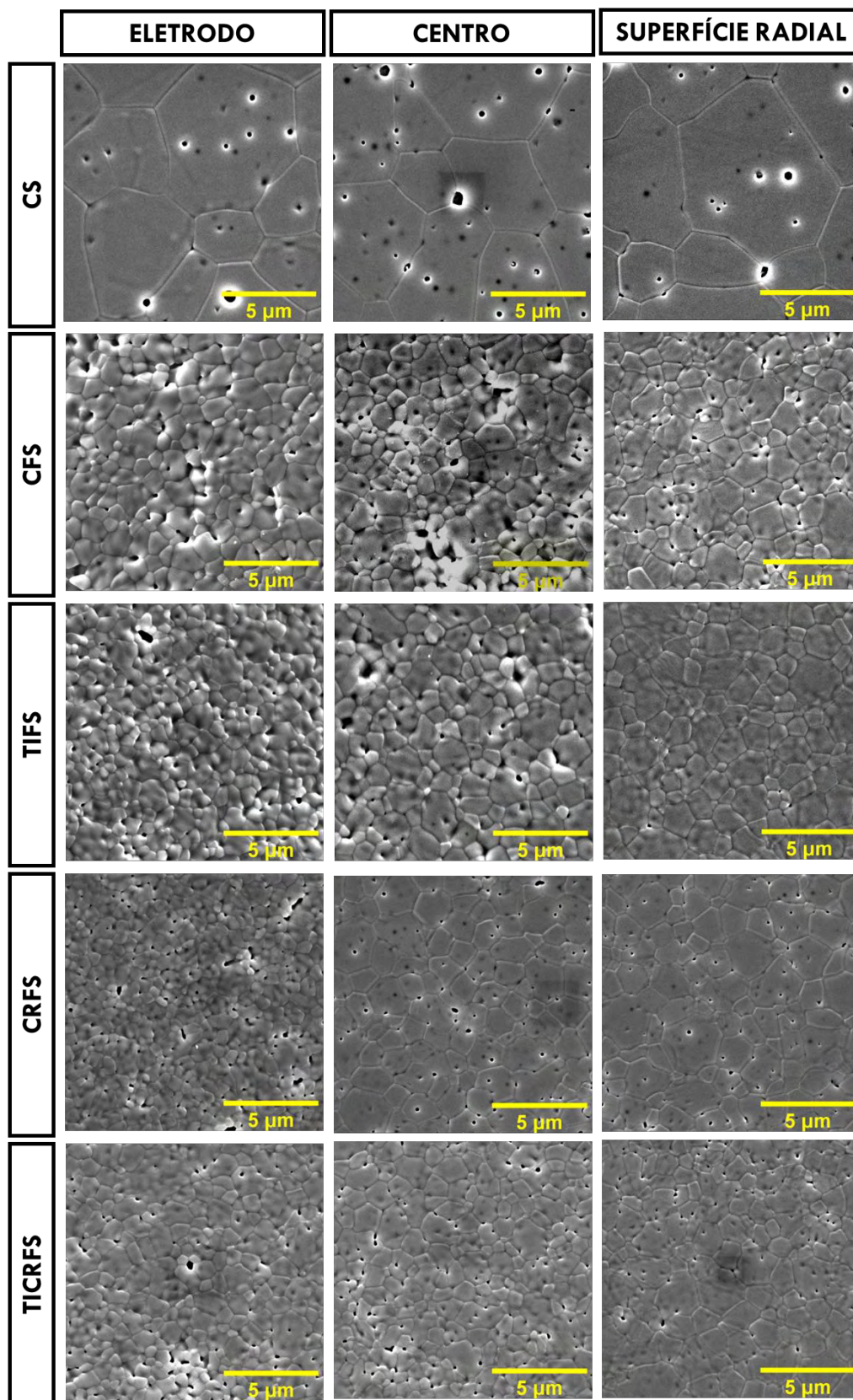
É evidente a diferença de tempo para atingir o valor de J máximo quando comparados os corpos-de-prova com e sem controle na rampa de corrente elétrica. Um maior decaimento do valor de E pode ser observado para a CRFS e TICRFS, uma vez que ao densificar, os corpos-de-prova diminuem sua resistência elétrica e um menor valor de E pode ser aplicado para manter a passagem da corrente elétrica (Biesuz; Sglavo, 2019b). Ainda, é possível observar a ausência do pico em P com o uso do controle da rampa de corrente elétrica. Como discutido anteriormente, evitar o pico em P favorece o aumento

da densificação de maneira linear. Além disso, ao atenuar o pico em P, é possível reduzir a formação de caminhos preferenciais na passagem da corrente elétrica durante o evento *flash*, melhorando a homogeneidade microestrutural (Campos *et al.*, 2019; Lavagnini *et al.*, 2020).

A Figura 36 exibe as micrografias obtidas por MEV da superfície polida em diferentes regiões: superfície próxima do eletrodo, centro e superfície radial (Figura 19) para os corpos-de-prova sinterizados nas diferentes condições. Os resultados exibem grãos de menor dimensão para os corpos-de-prova FS em comparação com a CS, corroborando com resultados da literatura (Storion *et al.*, 2021a; Vendrell *et al.*, 2019). Segundo Ghosh e colaboradores (2009), aplicar um campo elétrico durante a sinterização (mesmo que de baixa magnitude) pode inibir significativamente o crescimento de grão da YSZ, devido a mudanças na segregação de solutos nos contornos de grão, modificando a força motriz para o crescimento dos grãos (Ghosh *et al.*, 2009). Fatores como a velocidade do processo e a alta taxa de aquecimento proporcionado pelo efeito *Joule* (Kumar M K *et al.*, 2019; Todd, 2017) também são atribuídos à inibição do crescimento dos grãos.

A Tabela 15 lista os tamanhos médios dos grãos medidos para cada região analisada e a diferença estatística obtida pelo teste de *Tukey*. Como esperado, não há diferenças significativas entre as regiões analisadas na CS. Grãos com maiores dimensões foram observados na superfície radial, seguido pelo centro e de menor dimensão na região dos eletrodos para os corpos-de-prova de CFS, TIFS e CRFS, enquanto para a TICRFS a região central e as superfícies em contato com os eletrodos não apresentaram diferenças significativas. Diferente dos resultados apresentados previamente na literatura (Grimley *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2020), neste estudo a região da superfície radial apresentou grãos de maior dimensão quando comparada as outras regiões.

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da superfície próxima ao eletrodo, centro e superfície radial dos corpos-de-prova sinterizados por CS e por FS



Fonte: Própria autoria.

Tabela 15 - Tamanho médio de grão da superfície próxima do eletrodo, centro e superfície radial dos corpos-de-prova sinterizados de forma convencional e por FS em diferentes condições

Tamanho médio de grão (μm)			
Run	Eletrodo	Centro	Superfície radial
CS	4,78 \pm 1,51 ^a	4,90 \pm 2,04 ^a	4,52 \pm 1,92 ^a
CFS	1,10 \pm 0,44 ^a	1,37 \pm 0,57 ^b	1,52 \pm 0,64 ^c
TIFS	1,00 \pm 0,30 ^a	1,37 \pm 0,52 ^b	1,53 \pm 0,59 ^c
CRFS	0,84 \pm 0,18 ^a	1,36 \pm 0,50 ^b	1,60 \pm 0,51 ^c
TICRFS	1,10 \pm 0,37 ^a	1,13 \pm 0,42 ^a	1,61 \pm 0,59 ^b

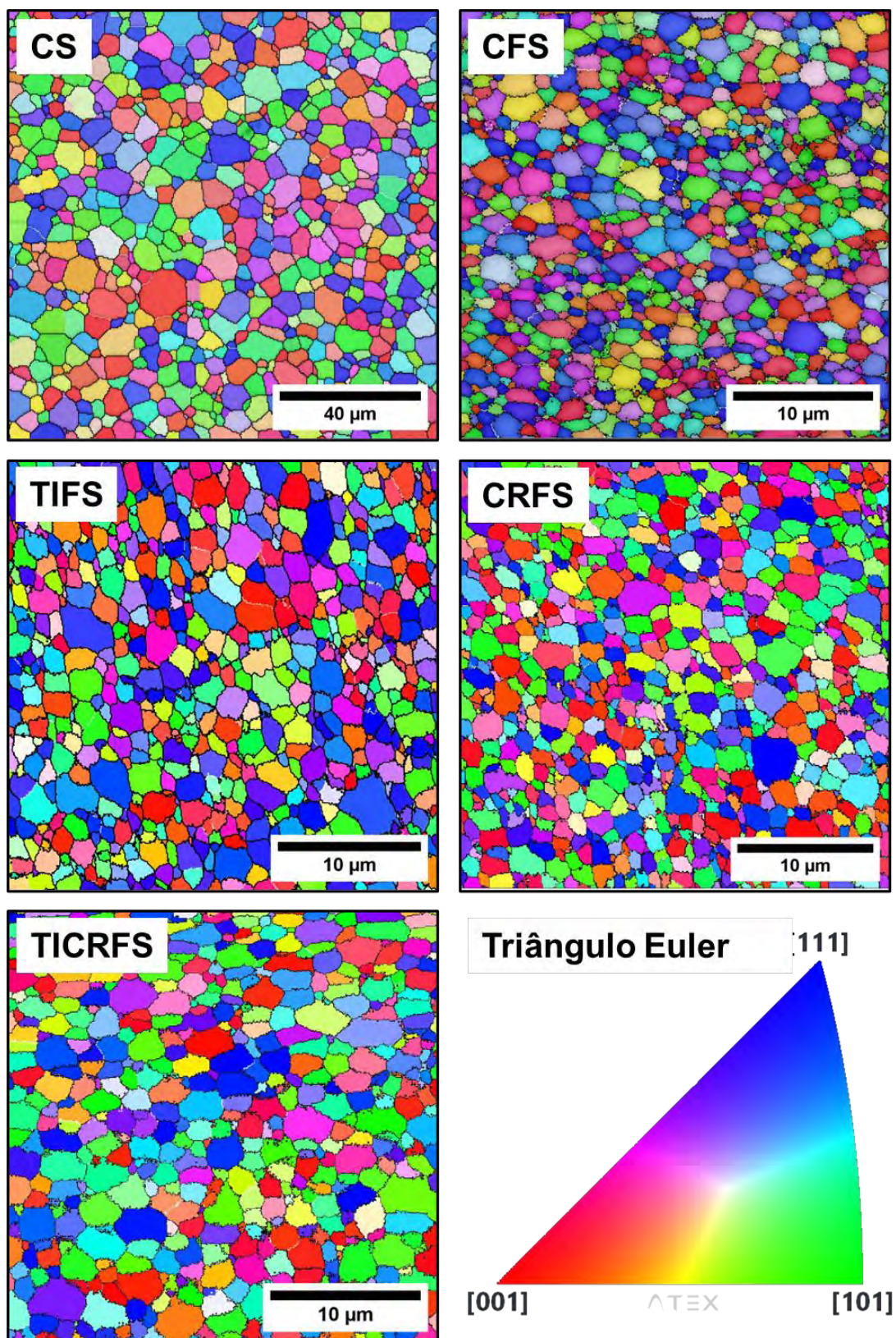
^{a,b,c} Letras iguais indicam que os resultados não diferem significativamente de acordo com o teste de *Tukey* a um nível de significância de 0,05.

Comparando os regimes de sinterização, duas observações podem ser feitas em relação a microestrutura: (1) as sinterizações com controle da rampa de corrente elétrica (CRFS e TICRFS) apresentaram grãos de maior dimensão na superfície radial quando comparadas as sinterizações sem o controle da rampa (CFS e TIFS); (2) a combinação do controle da rampa com o isolamento térmico permitiu que o tamanho médio do grão do centro do corpo-de-prova fosse o mesmo das regiões em contato com os eletrodos.

Vale ressaltar que heterogeneidade microestrutural é concomitante aos corpos-de-prova FS, e estão relacionadas com fatores como modo de campo elétrico (Phuah *et al.*, 2021b), gradientes térmicos (Grimley *et al.*, 2021), método de conformação (Lavagnini *et al.*, 2022) e dimensão dos corpos-de-provas (Campos *et al.*, 2020).

A Figura 37 e a Tabela 16 apresentam os mapas de *Inverse Pole Figure* (IPF) para distribuição da orientação cristalina com contornos de baixo ângulo e a fração dos contornos de baixo e alto ângulo, respectivamente. A análise dos mapas de IPF revela a ausência de orientação cristalina preferencial ou formação de textura cristalina em todas as sinterizações.

Figura 37 - Mapas de orientação cristalina por figura inversa de polos (IPF) com contornos de grãos de baixo ângulo (contornos brancos), para as sinterizações: CS; CFS; TIFS; CRFS; TICRFS e triângulo de *Euler*



Fonte: Própria autoria.

Tabela 16 - Fração de contornos de grãos com baixo (3 – 15°) e alto (15 – 63,5°) ângulos, para as sinterizações estudadas

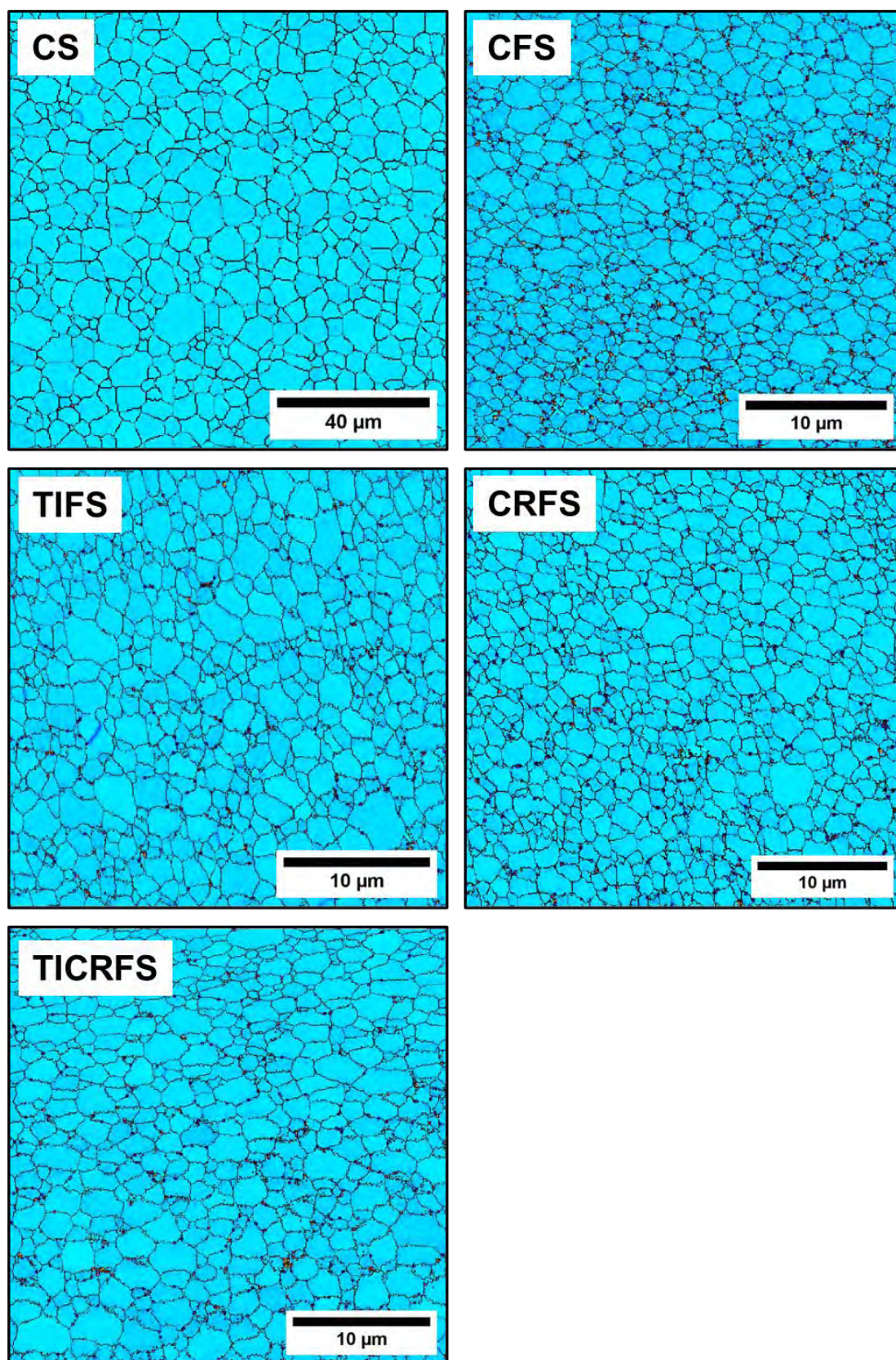
Fração de contornos de grão (%)		
Run	Baixo ângulo (3 - 15°)	Alto ângulo (15 - 63,5°)
CS	3,40	96,60
CFS	3,60	96,70
TIFS	3,50	96,50
CRFS	2,60	97,40
TICRFS	2,60	97,40

Fonte: Própria autoria.

A presença de contornos de grão de baixo ângulo foi observada em todas as condições de sinterização estudadas. Pelos resultados, uma menor fração de contornos de grão de baixo ângulo (~1%) foi observada para as sinterizações feitas com controle da rampa de corrente elétrica. Ao comparar a CS com as FS, não foram observadas diferenças significativas. HU e colaboradores (2024) observaram que íons de ítrio (Y^{3+}) possuem tendência de segregar nos contornos de grão de baixo ângulo da YSZ. Para sistemas compostos por mais de um elemento como a YSZ, os átomos de Y podem se acumular nos contornos de grão, afetando o comportamento, estabilidade e as propriedades da YSZ, em alguns casos podendo até ocasionar mudanças na estrutura cristalina (Hu; Dingreville; Boyce, 2024; Sánchez-Santolino *et al.*, 2018).

A Figura 38 apresenta os mapas de *Kernel Average Misorientation* (KAM). Em destaque é possível observar as áreas em que a orientação cristalina média difere significativamente da orientação média ao redor (pontos próximos aos contornos de grãos). A visualização da desorientação local é importante para determinar as deformações locais após o processo de sinterização (Maurya *et al.*, 2023).

Figura 38 - Mapa de média de desorientação de Kernel (KAM), para as sinterizações: CS; CFS; TIFS; CRFS e TICRFS



Fonte: Própria autoria.

Com base nas imagens, não foram identificadas tensões residuais na CS (Figura 38), ao passo que todas as condições de FS exibiram tensões residuais (indicadas por pontos escuros), predominantemente localizadas ao redor dos contornos de grãos. Além disso, destaca-se uma notável concentração de tensões na CFS (Figura 38). A intensificação dessas tensões na CFS pode ser atribuída ao impacto do "choque térmico" ao qual os corpos-de-prova são submetidos durante esse processo (Wang *et al.*, 2022). Nesse contexto, o aquecimento e resfriamento rápido (devido ao efeito *Joule*) não concede tempo suficiente para que a microestrutura se ajuste, resultando na retenção de tensões residuais nos contornos de grãos.

Entretanto, para as outras condições de FS analisadas, há uma menor concentração de tensões residuais. Esse resultado sugere que tanto o controle da rampa de corrente elétrica quanto o uso de manta térmica possibilitam uma redução significativa das tensões residuais geradas pelos rápidos ciclos térmicos associados à FS. Essa constatação aponta para a eficácia dessas estratégias na minimização de efeitos de heterogeneidade térmica nas propriedades dos materiais sinterizados.

3.3.2 Caracterização das propriedades elétricas

A Figura 39 e a Tabela 17 exibem os gráficos de *Arrhenius* para **(a)** condutividade elétrica do grão, **(b)** condutividade elétrica específica nos contornos de grão e **(c)** frequência de relaxação nos contornos de grão, e os valores de condutividade elétrica para o grão e contorno de grão respectivamente, para os corpos-de-prova sinterizados nas diferentes condições.

Os valores de condutividade elétrica do grão e específica dos contornos de grão foram obtidos utilizando as Equações (9) e (10), respectivamente:

$$\sigma_{Grão}^{apa} = \frac{L}{R_{GrãoA}} \quad (9)$$

$$\sigma_{CG}^{esp} = \frac{L}{R_{CGA}} \chi \frac{\delta_{CG}}{d_{Grão}} \quad (10)$$

em que $R_{Gr\tilde{a}o}$ e R_{CG} são a resistência do grão e contorno de grão respectivamente, $d_{Gr\tilde{a}o}$ é o tamanho médio dos grãos e δ_{CG} a espessura dos contornos de grãos obtidas pelas capacitâncias conforme a Equação (11):

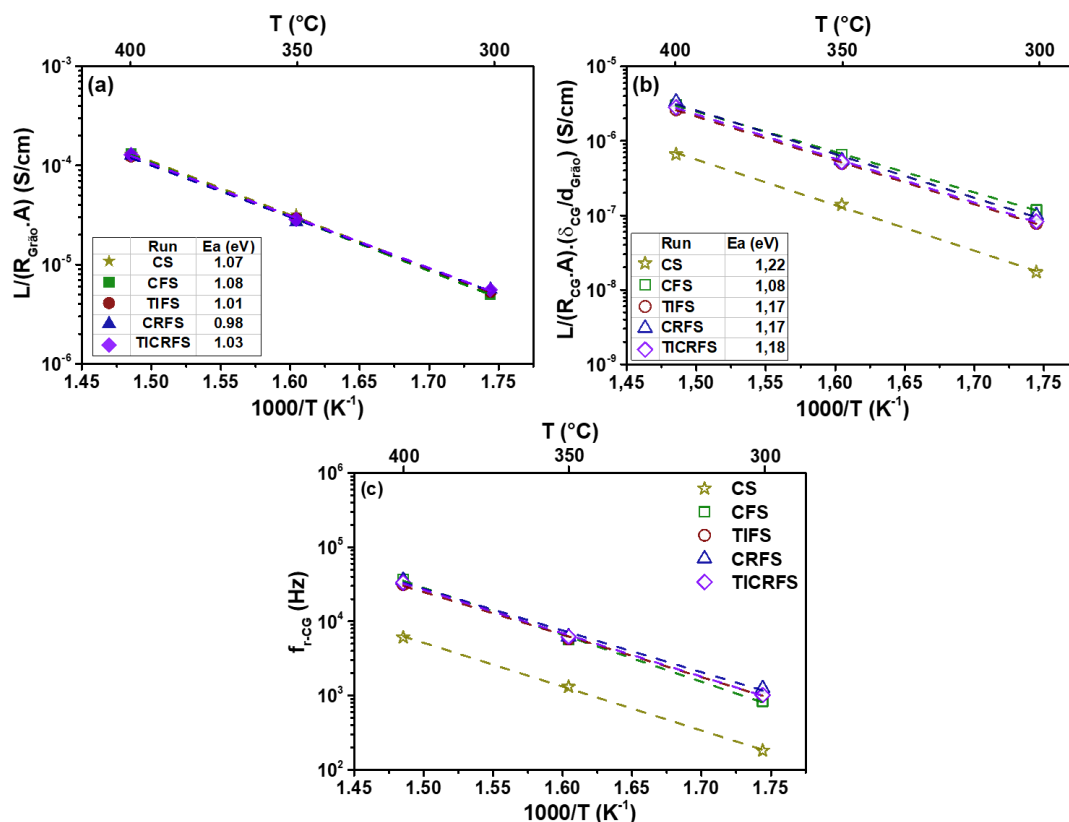
$$\delta_{CG} = \frac{d_{Gr\tilde{a}o} C_{Gr\tilde{a}o}}{C_{CG}} \quad (11)$$

sendo $C_{Gr\tilde{a}o}$ e C_{CG} as capacitâncias do grão e dos contornos de grão, respectivamente. A frequência de relaxação dos contornos de grão foi calculada conforme a Equação (12):

$$f_r = (2 \cdot \pi \cdot R_{GB} \cdot C_{CG})^{-1} \quad (12)$$

A frequência de relaxação é independente de fatores geométricos (espessura do corpo-de-prova, área do eletrodo, tamanho e espessura dos contornos de grão), por exercer efeitos opostos na resistência e na capacitância do grão (Guo; Ding, 2004; Heras-Juaristi; Pérez-Coll; Mather, 2016).

Figura 39 - Gráficos de *Arrhenius* para: **(a)** condutividade elétrica do grão; **(b)** condutividade elétrica específica dos contornos de grão e **(c)** frequência de relaxação dos contornos de grão, para os corpos-de-prova sinterizados nas diferentes condições



Fonte: Própria autoria.

Tabela 17 - Condutividade elétrica do grão e dos contornos de grãos extraídas das Figuras 39 (a) e (b)

Condutividade elétrica (S/cm) a 400°C		
Run	Grão	Contorno de grão
CS	$1,28 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-7}$
CFS	$1,29 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-6}$
TIFS	$1,22 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-6}$
CRFS	$1,24 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-6}$
TICRFS	$1,27 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-6}$

Fonte: Própria autoria.

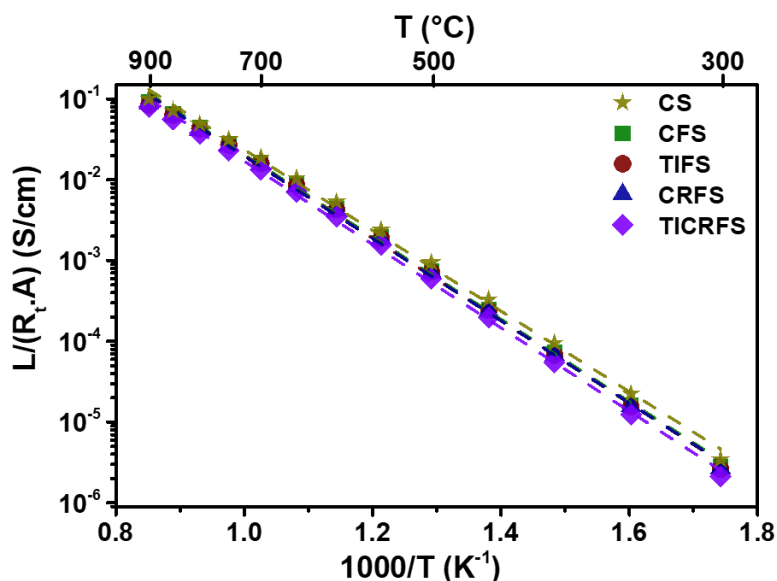
Não foram identificadas variações na condutividade elétrica do grão nas condições analisadas (Figura 39 (a) e Tabela 17). Esse resultado era previsível, considerando que as propriedades do grão, neste contexto, são influenciadas exclusivamente pelo tipo de material. Nota-se ainda, que não há variações significativas nos valores de energia de ativação.

Em relação à condutividade específica dos contornos de grãos (Figura 39 **(b)** e Tabela 17), observa-se que a condutividade elétrica da CS é aproximadamente uma ordem de magnitude inferior em comparação com as FS. Para verificar a persistência do comportamento condutivo, mesmo ao desconsiderar os fatores geométricos relacionados ao tamanho dos grãos, a frequência de relaxação dos contornos de grão foi analisada e representada na Figura 39 **(c)**. Observa-se que os corpos-de-prova CS exibem uma frequência de relaxação inferior aos das FS, corroborando a existência de diferenças nos mecanismos de condução através dos contornos de grãos.

Uma possível explicação pode ser atribuída à presença de tensões residuais nas proximidades dos contornos de grão nos corpos-de-prova FS, conforme ilustrado na Figura 38. Alguns autores sugerem que as tensões entre interfaces, como os contornos de grãos, alteram a condutividade iônica na YSZ, devido ao aumento local na concentração de defeitos e à redução na energia de ativação (Gerstl *et al.*, 2011; Janek; Martin; Becker, 2009; Kushima; Yildiz, 2010). Esses resultados corroboram as observações nas Figuras 38 e 39 **(b)**, onde é evidenciada uma maior quantidade de tensões e menor energia de ativação na CFS em comparação com a CS e outras FS.

O gráfico de *Arrhenius* para a condutância elétrica normalizada total, os valores de condutância elétrica total a 900 °C e energia de ativação estão apresentados na Figura 40 e Tabela 18, respectivamente, para as diferentes condições estudadas.

Figura 40 - Gráfico de Arrhenius para a condutância elétrica total de todas as sinterizações estudadas



Fonte: Própria autoria.

Tabela 18 - Condutância elétrica total e energias de ativação (E_a) extraídas da Figura 40

Run	σ_T em 900 $^{\circ}C$ (S/cm)	E_a (eV) 1 $^{\circ}$ regime ^a	E_a (eV) 2 $^{\circ}$ regime ^b
CS	$9,87 \times 10^{-2}$	1,03	0,80
CFS	$9,00 \times 10^{-2}$	1,05	0,82
TIFS	$8,23 \times 10^{-2}$	1,05	0,79
CRFS	$8,63 \times 10^{-2}$	1,05	0,83
TICRFS	$7,86 \times 10^{-2}$	1,05	0,86

^a Faixa de temperatura para o 1 $^{\circ}$ regime: 300 $^{\circ}C$ – 700 $^{\circ}C$; ^b Faixa de temperatura para o 2 $^{\circ}$ regime: 750 $^{\circ}C$ – 900 $^{\circ}C$.

Fonte: Própria autoria.

Uma inclinação característica da 8YSZ nas curvas apresentadas na Figura 40 é observada em altas temperaturas, sendo atribuída à eliminação dos defeitos associados e à diminuição do efeito dos contornos de grão na impedância a temperaturas elevadas.

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de condutância elétrica e energia de ativação para a CS em relação as diferentes condições de FS. Ressalta-se que os corpos-de-prova FS apresentaram condutâncias elétricas muito próximas aos CS, mesmo sendo sinterizados a uma temperatura inferior (600 $^{\circ}C$ menor que a CS), o que mostra o potencial econômico e tecnológico da técnica.

O uso da rampa de corrente elétrica, do isolamento térmico e a combinação de ambos, apresentou benefícios significativos na melhora da homogeneidade microestrutural para corpos-de-prova de 8YSZ na FS. Essas modificações na FS proporcionaram melhoras na densificação, refinamento dos grãos e redução das tensões residuais nos contornos de grão.

Os resultados sugerem que o controle preciso da rampa de corrente elétrica e o isolamento térmico são cruciais para aprimorar a FS, abrindo oportunidades para a produção eficiente de cerâmicas avançadas. Ainda, o entendimento de como cada variação da FS afeta a microestrutura e as propriedades elétricas da 8YSZ permite a otimização das propriedades e por consequência da aplicação desse material em diferentes áreas.

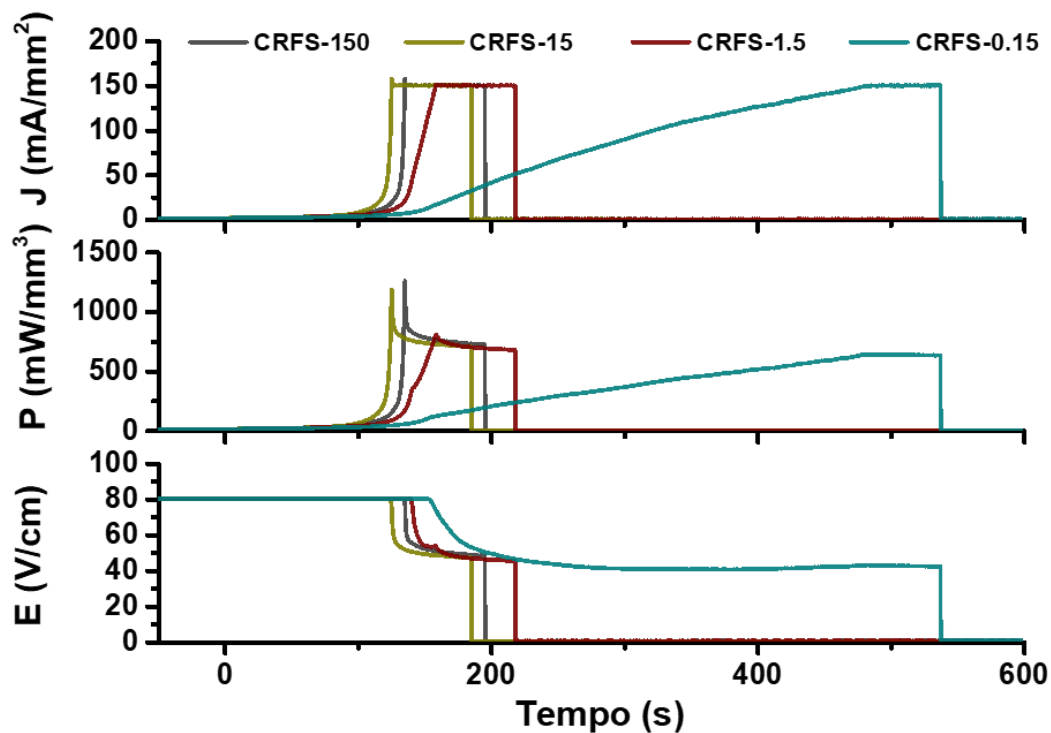
3.4 Taxa de controle da rampa de corrente elétrica na FS: efeitos na densificação e evolução microestrutural da 8YSZ

O objetivo foi entender os efeitos da magnitude da taxa de controle da rampa de corrente elétrica na microestrutura da 8YSZ, durante a FS. As sinterizações foram realizadas conforme descrito na seção 2.4.3.4 e na Tabela 5. Corpos-de-prova cilíndricos produzidos usando o método M2 foram utilizados para esse estudo.

3.4.1 Caracterização microestrutural dos corpos-de-prova de 8YSZ

A Figura 41 apresenta as curvas de FS para J, P e E, com as taxas de controle da rampa de J estudadas. O tempo zero para as curvas foi determinado arbitrariamente para quando o valor da densidade de corrente elétrica atingisse de 1 % da densidade de corrente elétrica máxima de 150 mA/mm².

Figura 41 - Curvas de densidade de corrente elétrica (J), densidade de potência elétrica (P) e campo elétrico (E) em função do tempo para a FS com taxas de 150, 15, 1,5 e 0,15 mA/mm².s

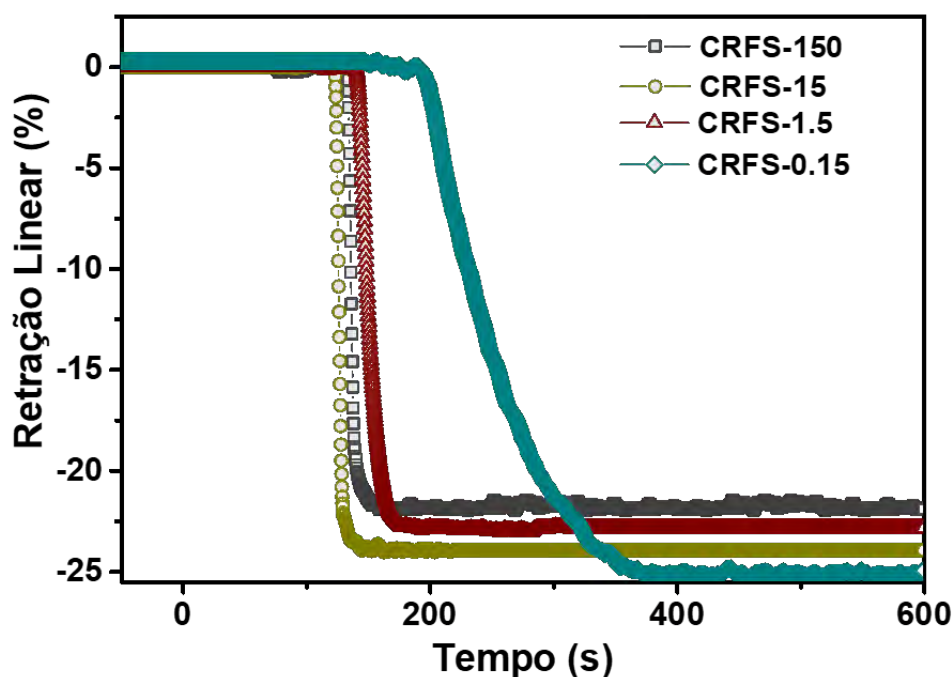


Fonte: Própria autoria.

O comportamento das curvas demonstra a diferença entre a taxa de controle da rampa de corrente elétrica. Para as condições CRFS-150 e CRFS-15, o aumento da J ocorre rapidamente e um pico de potência em P pode ser observado devido ao atraso na mudança da fonte elétrica de controle de voltagem para controle de corrente. Esse pico de potência não é observado nas curvas da CRFS-1.5 e CRFS-0.15, em que o aumento na taxa de controle da rampa proporcionou tempo de resposta suficiente para que a fonte elétrica mudasse de controle de voltagem para corrente.

As curvas de retração linear apresentadas na Figura 42 foram obtidas *in-situ* pelo forno e corrigidas pelos valores medidos dos corpos-de-prova após a sinterização. Como mencionado anteriormente na seção 3.3.1, os valores de retração são utilizados apenas de maneira comparativa.

Figura 42 - Retração linear em função do tempo dos corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica

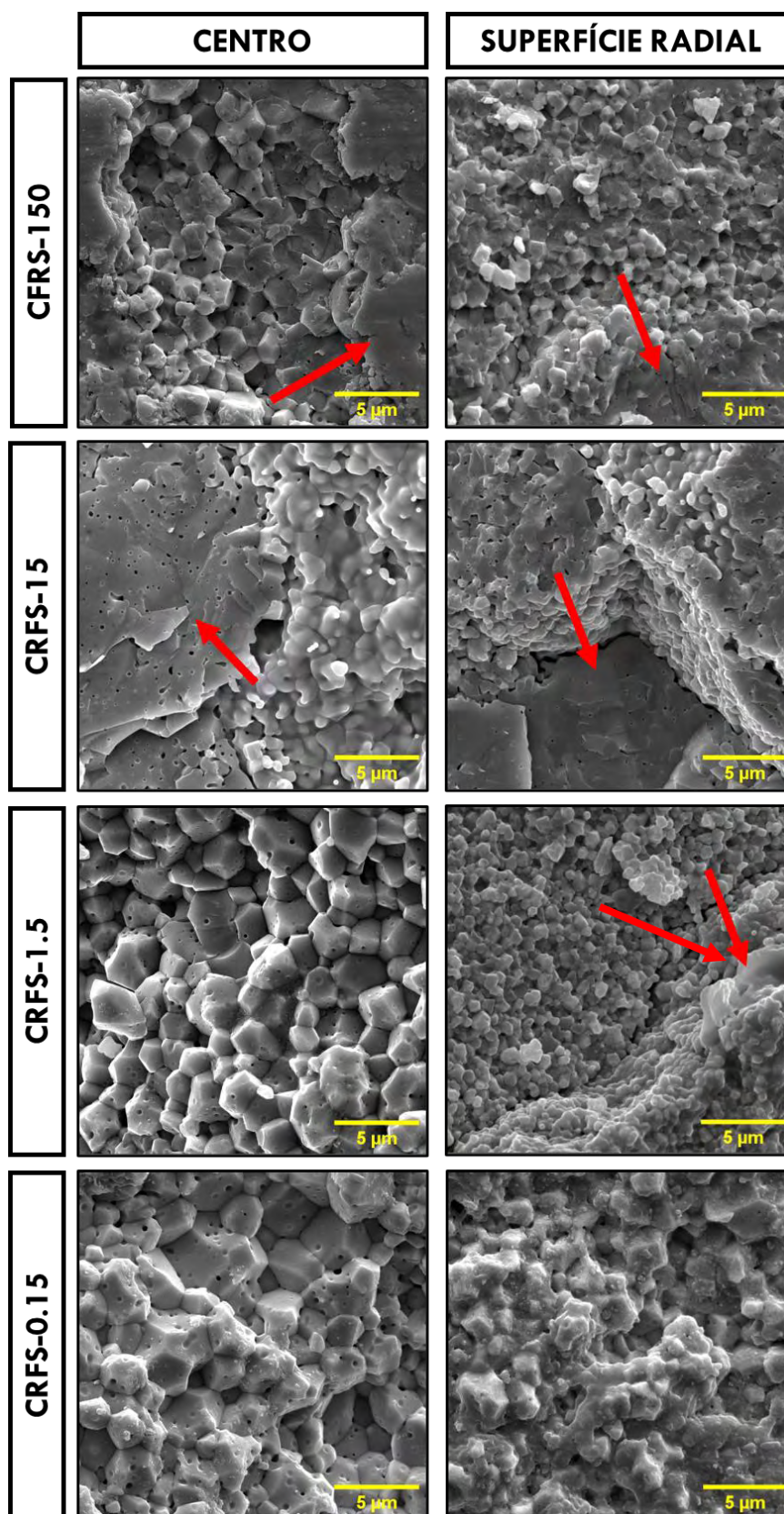


Fonte: Própria autoria.

Uma menor velocidade de retração é observada na CRFS-0.15 em comparação com as outras condições, nas quais a diferença nos tempos de retração não é significativa. Como esperado, a maior parte da retração ocorre até que a J máxima seja atingida (estágio II da FS, Figura 10) (Seko *et al.*, 2022). A maior taxa de controle da corrente elétrica ($0,15 \text{ mA/mm}^2\cdot\text{s}$) faz com que a retração ocorra gradualmente (Lavagnini *et al.*, 2020). Embora a CRFS-1.5 tenha proporcionado um aumento no tempo necessário para alcançar o J máximo (Figura 41). Em relação à retração, essa taxa não apresentou diferenças significativas, indicando a existência de um valor limite a partir do qual a taxa de controle da rampa de corrente elétrica começa a afetar a retração.

A Figura 43 exibe as micrografias obtidas por MEV para a superfície de fratura da região central e radial dos corpos-de-prova (região I e II, Figura 19). Os valores de densidade relativa, retração linear e tamanho médio dos grãos estão listados na Tabela 19.

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura na região central e radial para os corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica



Fonte: Própria autoria.

Tabela 19 - Valores de densidade relativa, retração linear e tamanho médio dos grãos para os corpos-de-prova sinterizados com diferentes taxas de controle da rampa de corrente elétrica

Condição	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)	Tamanho médio de grão (μm)	
			Centro	Superfície radial
CRFS-150	87,90 \pm 0,50	22,10 \pm 0,60	2,25 \pm 0,55 ^a	1,29 \pm 0,22 ^b
CRFS-15	86,90 \pm 0,70	23,60 \pm 0,70	2,65 \pm 0,60 ^a	1,36 \pm 0,30 ^b
CRFS-1.5	88,50 \pm 1,30	23,00 \pm 1,20	2,83 \pm 0,60 ^a	1,10 \pm 0,22 ^b
CRFS-0.15	89,20 \pm 1,30	25,30 \pm 0,60	2,81 \pm 0,87 ^a	2,41 \pm 0,37 ^b

^{a,b} Letras iguais indicam que os resultados não diferem significativamente de acordo com o teste de *Tukey* a um nível de significância de 0,05.

Fonte: Própria autoria.

O efeito de cavitações pode ser observado nos grãos de todas as condições, devido às reações eletroquímicas de redução, resultando na condensação das vacâncias criadas durante esse processo e gerando vacâncias de oxigênio em estado 'supersaturado' (Vendrell *et al.*, 2019). Ainda, pode-se observar dois comportamentos de fratura: intragranular (setas vermelhas) e intergranular. Vale a pena evidenciar que à medida que a taxa de controle da J é incrementada, a presença do comportamento de fratura intragranular reduz até deixar de ser observado. Este resultado sugere uma correlação direta entre a taxa de controle de J e o comportamento de fratura.

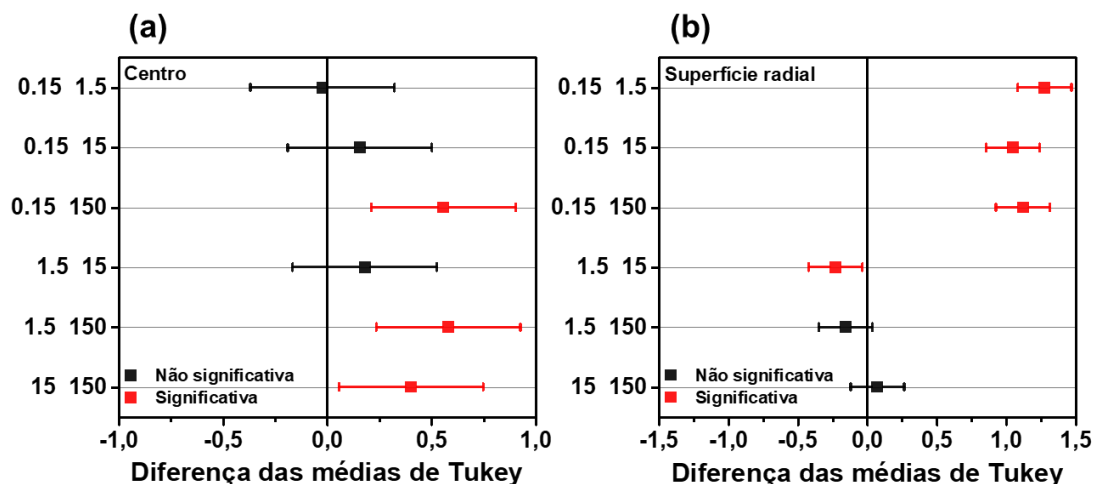
A supressão da fratura intragranular pode ser atribuída a melhora na homogeneidade microestrutural e a fatores térmicos durante a sinterização. O controle do aumento da J permite uma melhor distribuição da temperatura *Joule* durante a FS. Ou seja, quanto maior a taxa de controle, mais tempo o corpo-de-prova tem para distribuir a temperatura *Joule* em seu interior, e, por consequência, uma microestrutura mais homogênea será produzida (Grimley *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2020). A correlação entre a magnitude da taxa de J e a microestrutura da 8YSZ é promissora para a manipulação, entendimento e otimização da FS.

Os valores de densidade observados foram ligeiramente maiores para a CRFS-0.15 e CRFS-1.5, quando comparados a CRFS-150 e CRFS-15, os quais não apresentaram diferenças significativas. Estes valores corroboram com os resultados de retração linear observados na Figura 42 e Tabela 19.

Observa-se, pelos resultados listados na Tabela 19, que há uma diferença significativa no tamanho médio de grão ao comparar as regiões centrais com a superfície radial em todas as condições estudadas. Entretanto, uma menor diferença entre o tamanho médio dos grãos é observada entre a região central e a superfície radial para a CRFS-0.15 comparada a CRFS-150.

Na análise de *Tukey* (Figura 44) foi analisado o tamanho médio dos grãos (Tabela 19) em função das diferentes condições de taxa de controle da rampa de corrente elétrica. A diferença entre as médias de *Tukey* mostra se há ou não diferença significativa entre a microestrutura dos corpos-de-prova, em que ao comparar duas condições, a distância de $x = 0$ irá indicar o quão significativo é a diferença entre o tamanho médio dos grãos para essas condições.

Figura 44 - Teste de *Tukey* da diferença entre médias de tamanho de grão com 5% de nível de significância, comparando as diferentes taxas de controle da rampa da J utilizada. Em y estão indicadas as condições comparadas

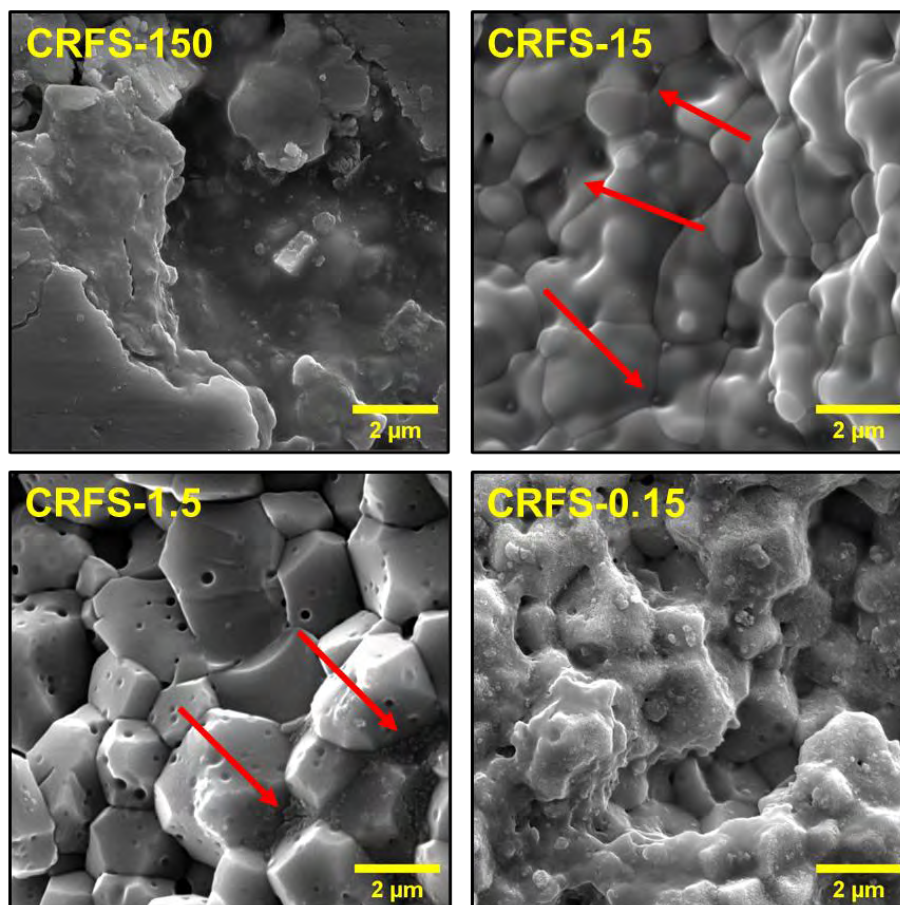


Fonte: Própria autoria.

Na comparação do tamanho de grão médio na região central (Figura 44 (a)), apenas a condição CRFS-150 apresentou diferenças estatísticas ao ser comparada as outras condições, indicando que até a taxa com menor controle da J (CRFS-15) já foi suficiente para produzir mudanças na microestrutura. Para a superfície radial (Figura 44 (b)), a microestrutura não apresentou diferença estatisticamente significativa ao comparar a CRFS-150 com a CRFS-15 e CRFS-1.5, enquanto todas as outras condições as diferenças foram estatisticamente significativas.

A fim de entender melhor as diferenças observadas na superfície radial, micrografias obtidas por MEV com maior ampliação foram realizadas na região e estão apresentadas na Figura 45.

Figura 45 - Micrografias obtidas por MEV para a superfície radial dos corpos-de-prova: CRFS-150; CRFS-15, CRFS-1.5 e CRFS-0.15. As setas vermelhas destacam a formação de sub-grãos



Fonte: Própria autoria.

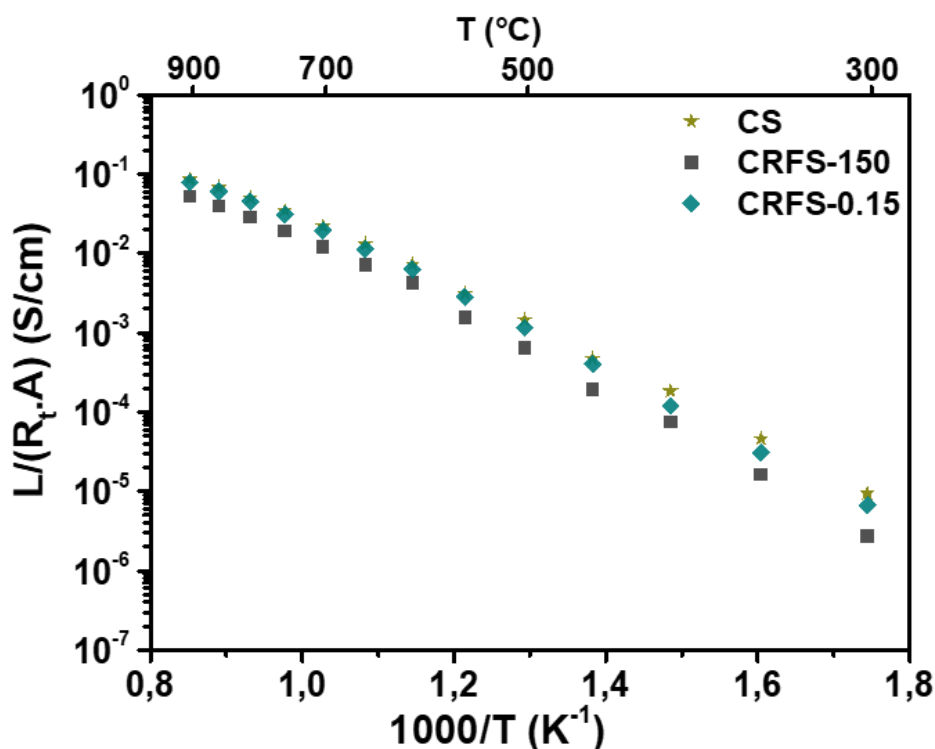
Para as condições CRFS-150 e CRFS-15, a microestrutura observada apresenta características de fusão que podem estar relacionadas aos picos de potência observados na Figura 41, promovendo um aquecimento excessivo em algumas regiões dos corpos-de-prova durante a passagem da corrente elétrica na FS (Campos *et al.*, 2019; Charalambous *et al.*, 2018). Ainda, pode-se tirar duas informações importantes: (1) a taxa de controle de J exerce uma influência positiva na redução da formação dos pontos quentes, responsáveis pela fusão localizada ao longo dos corpos-de-prova; (2) existe uma correlação direta entre o aumento da taxa de controle de J com a formação de sub-grão (setas

vermelhas) nos contornos de grão, em específico para a CRFS-0.15 em que a presença dos sub-grãos é observada em toda a microestrutura.

A condutância elétrica total normalizada foi analisada por espectroscopia de impedância *ex-situ*, apenas para as condições CRFS-150 e CRFS-0.15. Essa escolha foi feita com base na maior diferença microestrutural apresentada por essas duas condições, e os valores observados foram comparados com um corpos-de-prova de 8YSZ usando CS (conforme descrito na seção 2.4.2) com densidade relativa de $98,12 \pm 0,11\%$ e tamanho médio de grão de $5,07 \pm 1,68 \mu\text{m}$.

A Figura 46 e a Tabela 20 apresentam as curvas de *Arrhenius* para a condutância elétrica total normalizada e os valores de condutância e energia de ativação, respectivamente para a CS e as condições CRFS-150 e CRFS-0.15.

Figura 46 - Gráfico de *Arrhenius* para a condutância elétrica total normalizada dos corpos-de-prova CS e FS com taxa de controle de J de $150 \text{ mA/mm}^2\cdot\text{s}$ e $0,15 \text{ mA/mm}^2\cdot\text{s}$



Fonte: Própria autoria.

Tabela 20 - Condutância elétrica total normalizada e energias de ativação (Ea) extraídas da Figura 46

Run	σ_T em 900 °C (S/cm)	Ea (eV) 1° regime ^a	Ea (eV) 2° regime ^b
CS	$8,49 \times 10^{-2}$	0,89	0,60
CR-150	$5,21 \times 10^{-2}$	0,97	0,67
CR-0.15	$7,78 \times 10^{-2}$	0,93	0,62

^a Faixa de temperatura para o 1° regime: 300 °C – 700 °C; ^b Faixa de temperatura para o 2° regime: 750 °C – 900 °C.

Fonte: Própria autoria.

Os valores de condutância elétrica das FS ficaram bem próximos a CS, sendo a maior condutância elétrica da CS, seguida pela CRFS-0.15 e pôr fim a CRFS-150. O mesmo comportamento é observado para as energias de ativação em baixas e altas temperaturas, indicando que o aumento na taxa de controle de J permite aproximar os valores de condutância elétrica da FS da CS.

Pelos resultados percebe-se que a taxa de controle da rampa de J influencia na microestrutura e na densificação dos corpos-de-prova de 8YSZ sinterizados por FS. Taxas com maior controle (0,15 mA/mm².s) tem maior efeito na homogeneidade microestrutural, densificação e na presença de sub-grãos. Uma taxa mínima de 1,5 mA/mm².s é necessária para que o pico de potência dissipada seja suprimido durante a FS.

3.5 Análise detalhada em segmentos da rampa de controle de corrente elétrica na FS: efeitos da porosidade nas propriedades de transporte elétrico dos grãos e contornos de grão da 8YSZ

Este estudo teve por objetivo entender o efeito da porosidade na condutividade elétrica do grão e dos contornos de grão, durante a FS, por meio da espectroscopia de impedância. Para isso, foram realizadas medidas ao longo da rampa de controle de corrente elétrica na FS.

3.5.1 Caracterização microestrutural

A Tabela 21 lista os valores de T_{BBR} , densidade relativa e tamanho médio de grão na região central e radial (e a média entre elas) para os corpos-de-prova de 8YSZ sinterizados a uma temperatura de forno de 900 °C para os diferentes segmentos da rampa de controle de J. A Figura 47 apresenta as micrografias de MEV típicas para as superfícies polidas e atacadas termicamente da 8YSZ.

Tabela 21 - Temperatura estimada, densidade relativa e tamanho médio de grão para os corpos-de-prova em cada segmento da rampa de controle de corrente elétrica. A condição está denominada de acordo com o valor máximo de J utilizado durante a rampa

Condição (mA/mm ²)	T_{BBR} (°C)	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (μm)		
			Centro	Radial	Média
25	1211,76 ±2,98	52,13±0,78	0,91±0,39 ^a	0,92±0,30 ^a	0,92±0,35
50	1400,80±5,37	52,85±2,60	1,12±0,44 ^a	1,18±0,44 ^a	1,15±0,44
75	1531,54±4,61	55,49±4,22	1,15±0,39 ^a	1,20±0,37 ^a	1,18±0,38
100	1644,18±1,83	61,42±3,72	1,37±0,37 ^a	1,27±0,55 ^a	1,32±0,46
125	1751,39±4,04	70,79±5,27	1,25±0,42 ^a	1,22±0,42 ^a	1,23±0,42
150	1796,20±1,34	71,38± 2,89	1,36±0,47 ^a	1,24±0,42 ^a	1,30±0,44
150/60	1826,66±1,26	83,06±2,92	1,77±0,58 ^a	1,52±0,56 ^b	1,64±0,57

^{a,b} Letras iguais indicam que os resultados não diferem significativamente de acordo com o teste de Tukey a um nível de significância de 0,05.

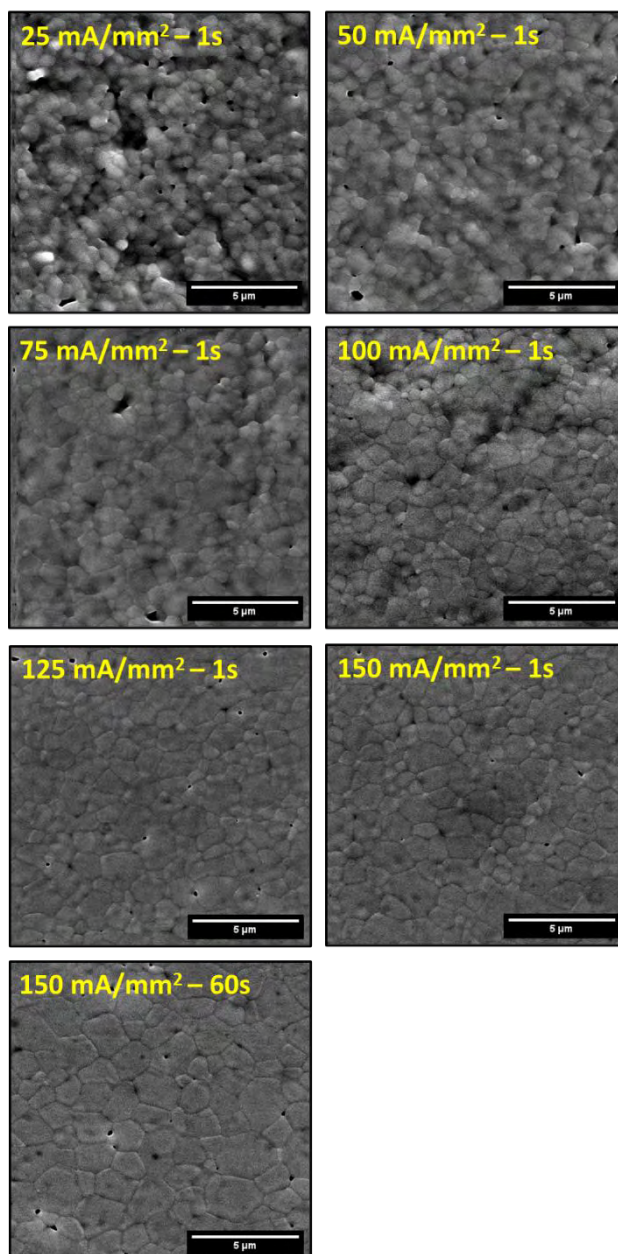
Fonte: Própria autoria.

Os resultados revelam uma correlação positiva entre a magnitude de J, a T_{BBR} e a densificação, em que o incremento de J proporcionou um aumento simultâneo da T_{BBR} e da densificação. Ainda, o aumento do tempo de permanência de 1 segundo para 60 segundos em J=150 mA.mm² também contribuiu com o aumento no valor da T_{BBR} e da densificação. Este resultado indica que embora a retração e densificação ocorram de forma gradual para as FS com controle da rampa de J, um tempo de permanência mínimo (maior que 1 s) é necessário para uma melhor densificação.

Ao comparar o tamanho médio de grão nas regiões central e radial dos corpos-de-prova, somente a condição 150 mA/mm² com 60 s apresentou diferença estatisticamente significativa. Ao confrontar esse resultado com os dados da Tabela 19 (seção 5.4.1), destaca-se uma observação relevante: a permanência de 1 segundo para a J máxima resultou em homogeneidade microestrutural entre as regiões central e radial. Por outro lado, o aumento no

tempo de permanência propiciou o crescimento dos grãos na região central em comparação com a região radial, corroborando com observações feitas por outros autores (Grimley *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2020). Devido a dissipação significativa de calor entre a interface metal/cerâmica, os grãos da região do eletrodo foram desconsiderados neste estudo.

Figura 47 - Imagens de MEV da superfície polida (região central (II) na Figura 19) e termicamente atacada dos corpos-de-prova sinterizados até a densidade de corrente máxima de: 25; 50; 75; 100; 125; 150 e 150 (com 60s de permanência) mA/mm²



Fonte: Própria autoria.

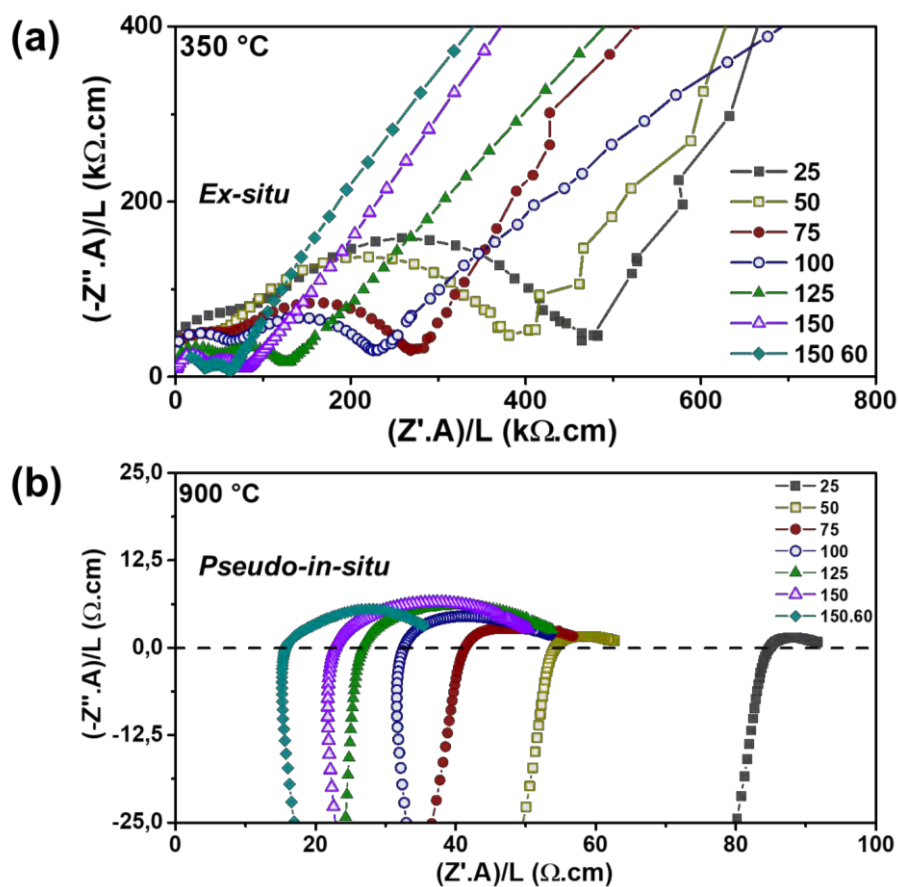
Para as condições com J máximo menor que 100 mA/mm², percebe-se um alta porosidade e baixa coalescência entre os grãos, indicando que a temperatura do processo não foi suficiente para promover uma sinterização eficaz. Em contrapartida, para as condições com J máximo maior que 75 mA/mm², as micrografias exibem uma microestrutura bem consolidada com uma quantidade menor de poros. Esses resultados corroboram com os valores de T_{BBR} e densidade relativa listados na Tabela 21.

3.5.2 Caracterização das propriedades elétricas do grão e dos contornos de grão

As propriedades elétricas foram caracterizadas com a espectroscopia de impedância *ex-situ* e *pseudo-in-situ* (Figura 21), conforme descrito na seção 2.5.7 e apresentada nas Figuras 48 **(a)** e **(b)**, respectivamente.

As medidas realizadas *ex-situ* apresentam espectros típicos para a 8YSZ a 350 °C, com uma resposta do grão e dos contornos de grão (semi-círculos de alta- e intermediária-frequência, respectivamente) e uma resposta para a interface material/eletrodo (resposta de baixa frequência a direita do gráfico), associados de acordo com suas capacitâncias (10⁻¹², 10⁻⁹ e 10⁻⁶ F, respectivamente) (Monteiro *et al.*, 2023; Vendrell *et al.*, 2019). Nota-se que, para as medidas realizadas *pseudo-in-situ*, devido à alta temperatura, o comportamento observado é diferente do comportamento observado *ex-situ*. Nesta situação, a resposta da interface material/eletrodo forma um semi-círculo mais bem definido, e o intercepto desse círculo com eixo Z' (alta frequência) é atribuído a resistência total do grão e contornos de grãos. Ainda, um comportamento indutivo é observado, devido a indutância gerada pelas conexões dos cabos e de aparelhos próximos (Barbucci *et al.*, 2002; Monteiro *et al.*, 2023).

Figura 48 - Espectros de impedância a 350 °C e 900 °C para as medidas realizadas *ex-situ* (a) e *pseudo-in-situ* (b), respectivamente, para os corpos-de-prova em cada segmento da rampa de controle de corrente elétrica



Fonte: Própria autoria.

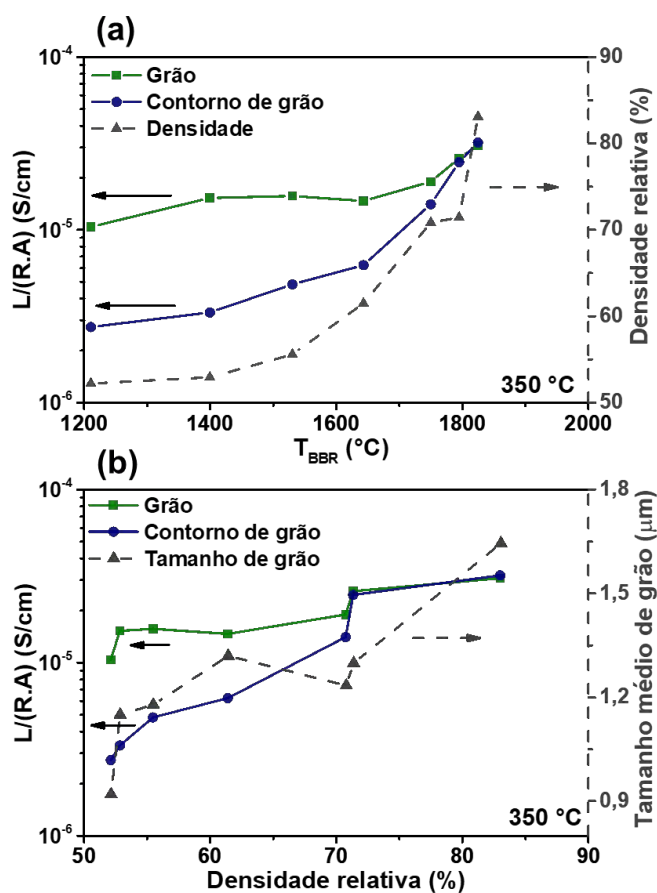
Percebe-se um aumento na resistência elétrica com o decréscimo da J para ambos os espectros, acompanhado de um aumento na contribuição da resposta do grão e do contorno de grão nos espectros *ex-situ*. O aumento da resistência e das contribuições do grão e contornos de grão são atribuídos a menor densificação observada para estas condições (Tabela 21), e serão discutidos com mais detalhes posteriormente.

A Figura 49 (a) exibe os valores de condutância elétrica normalizada do grão e contornos de grão (obtidos pelos espectros de impedância em 350 °C) e a densidade relativa em função da T_{BBR} . Pode-se observar uma correlação dos valores de condutância elétrica normalizada em função da T_{BBR} , e, conseqüentemente, da magnitude de J . Para os corpos-de-prova com T_{BBR} até ~ 1600 °C (J máximo ≤ 100 mA/mm²), o aumento da condutância elétrica ocorre de forma mais tênue, enquanto os corpos-de-prova com T_{BBR} acima de ~ 1750 °C

($J \geq 125 \text{ mA/mm}^2$) apresentaram um aumento mais significativo nos valores de condutância elétrica.

O aumento nas condutâncias normalizadas é intimamente acompanhado pelo aumento na densificação dos corpos-de-prova, ou seja, seguem diretamente o processo de sinterização. Ainda, ao comparar o comportamento da condutância elétrica normalizada do grão com a do contorno de grãos, percebe-se que ambas aumentaram moderadamente para T_{BBR} maiores que $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo esse aumento mais significativo para o contorno de grão, igualando-se em valor da condutância elétrica normalizada do grão. Um aumento semelhante é observado para a densidade relativa em função da T_{BBR} .

Figura 49 - **(a)** Condutância elétrica normalizada do grão e do contorno de grão a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade relativa (eixo y secundário), em função da temperatura estimada T_{BBR} ; **(b)** condutância elétrica normalizada do grão e contorno de grão a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tamanho médio dos grãos (eixo y secundário)



Fonte: Própria autoria.

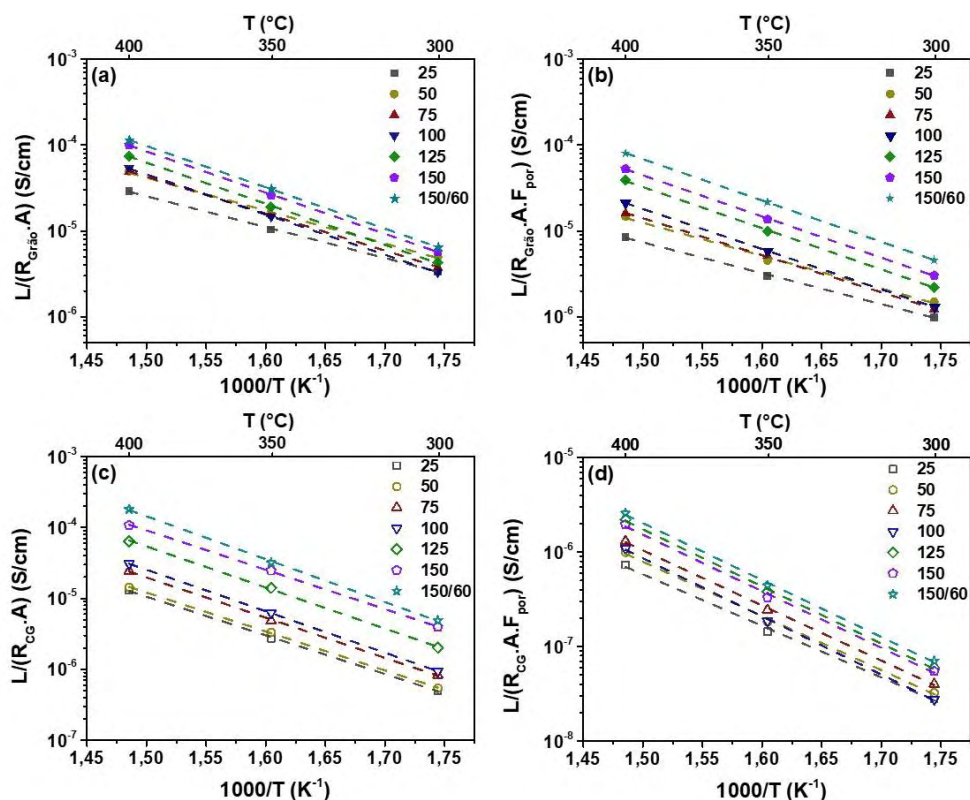
A análise da Figura 49 **(b)** oferece uma compreensão aprimorada dos parâmetros elétricos em relação aos geométricos, apresentando as condutâncias elétricas normalizadas do grão e do contorno de grão, juntamente com o tamanho médio dos grãos em função da densidade relativa. Os resultados indicam um aumento nas condutâncias elétricas normalizadas tanto para o grão quanto para o contorno de grão, assim como no tamanho médio dos grãos, à medida que ocorre a densificação dos corpos-de-prova.

Esses resultados são consistentes com observações realizadas por Pérez-Coll e colaboradores (2010) ao investigarem cerâmicas de céria dopadas com gadolínio. Em seus estudos, os autores constataram que a condutância do grão é predominantemente afetada pela densidade relativa do corpo-de-prova. Por outro lado, a condutância elétrica dos contornos de grãos é afetada tanto pela densidade relativa quanto pelo tamanho dos grãos (Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010). Essa diferença na dependência entre a condutância elétrica do grão e a do contorno de grãos é evidenciada nas equações (9) e (10), como detalhadamente descrito na seção 3.3.2.

A Figura 50 apresenta os gráficos de *Arrhenius* para a condutância elétrica do grão e do contorno de grão, calculadas sem e com a correção do fator de porosidade, conforme descritos nas equações (8), (9), das seções 3.2.1 e 3.3.2.

Ao comparar a propriedade do grão, percebe-se que há uma tendência do aumento da condutância elétrica normalizada acompanhado do aumento da J , sendo esse aumento mais evidenciado ao aplicar a correção da porosidade (Figuras 50 **(a)** e **(b)**). Como discutido anteriormente, espera-se que a condutância do grão seja a mesma, por se tratar de um mesmo material. Descontando a influência da porosidade, podemos assumir que o aumento observado na condutância elétrica normalizada é devido as diferenças nos caminhos de condução.

Figura 50 - Gráficos de Arrhenius para: **(a)** e **(b)** condutância elétrica normalizada do grão, com e sem a correção da porosidade, respectivamente; **(c)** e **(d)** condutância elétrica normalizada dos contornos de grão com e sem a correção da porosidade, respectivamente



Fonte: Própria autoria.

Observa-se um padrão similar no aumento da condutância elétrica normalizada dos contornos de grão (Figura 50 **(c)** e **(d)**), à medida que a magnitude da J aumenta, corroborando com os resultados apresentados nas Figuras 48 **(a)** e 49 **(a)**.

Na Figura 51 são apresentadas as energias de ativação em função da densidade relativa, correspondentes à condutância elétrica normalizada do grão e contornos de grão, obtidas dos gráficos exibidos nas Figuras 50.

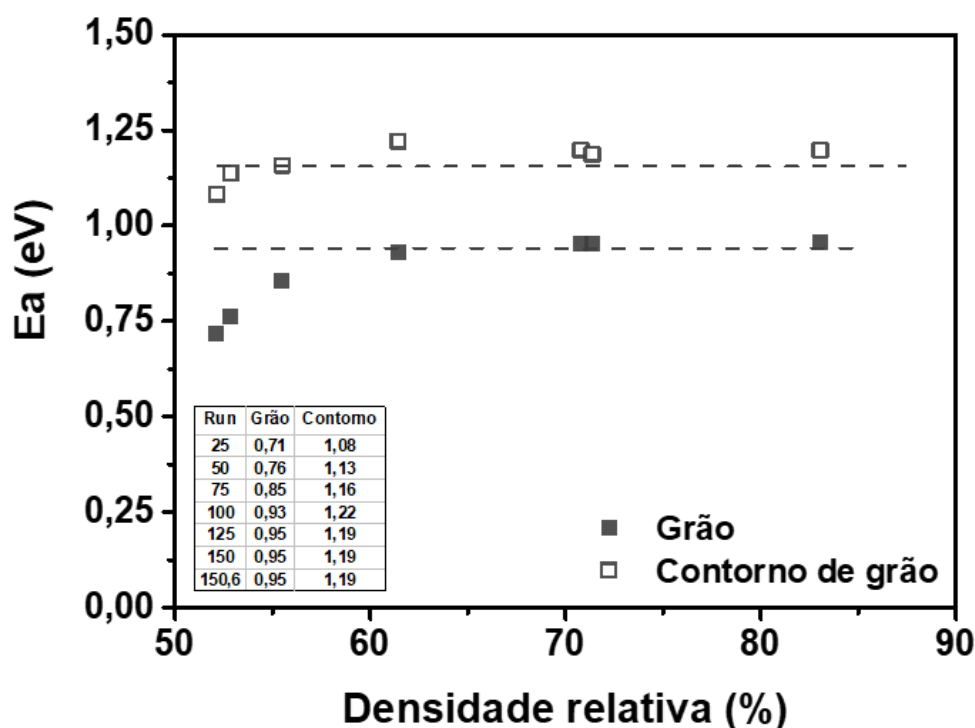
Valores semelhantes de energia de ativação do grão e contorno de grão podem ser observados para as condições com $J \geq 100$ mA/mm². Vale ressaltar que os valores de energia de ativação estão de acordo com valores encontrados na literatura para condução iônica da 8YSZ (Carvalho; Muccillo; Muccillo, 2018; M'Peko; Francis; Raj, 2013; Monteiro *et al.*, 2023; Vendrell *et al.*, 2019).

Para os corpos-de-prova sinterizados com J inferiores a 100 mA/mm², é evidente que tanto a energia de ativação do grão quanto a do contorno de grão exibem valores menores, com uma clara dependência em relação à

densificação. A diferença observada entre essas condições pode ser atribuída ao processo de densificação dos corpos-de-prova. Inicialmente, esperava-se que os valores de energia de ativação do grão permanecessem iguais em temperaturas mais baixas, enquanto os valores para o contorno de grão fossem independentes da porosidade para valores acima de 70% (Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010).

Entretanto, nas condições sinterizadas com 25, 50 e 75 mA/mm², a densidade relativa atingiu ~50-55%, valores consideravelmente baixos para corpos-de-prova sinterizados, evidenciando uma consolidação fraca entre os grãos, conforme ilustrado na Figura 47. Portanto, as diferenças nas energias de ativação nessas condições indicam que os mecanismos de transporte não são os mesmos. Possivelmente, nessas condições, o transporte ocorre predominantemente por contato direto entre as partículas, assemelhando-se aos corpos-de-prova não sinterizados (Monteiro *et al.*, 2023; Muccillo; Muccillo, 2013), ao passo que, para as demais condições, o transporte segue o padrão convencional observado em corpos-de-prova sinterizados.

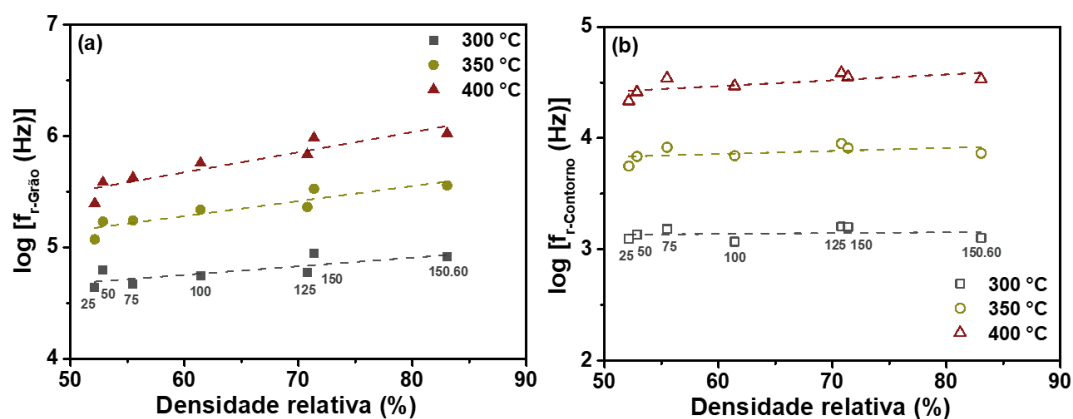
Figura 51 - Energias de ativação do grão e contornos de grão em função da densidade relativa, obtidas a partir dos dados do gráfico de Arrhenius (Figura 49)



Fonte: Própria autoria.

A Figura 52 apresenta as frequências de relaxação para o processo de condução elétrica do grão e contorno de grão, calculadas conforme apresentado na Equação (11) na seção 5.3.2.

Figura 52 - Frequência de relaxação para o processo de condução do grão **(a)** e contorno de grão **(b)** na faixa de temperatura de 300 - 450 °C, para as condições estudadas com diferentes valores de densidade relativa

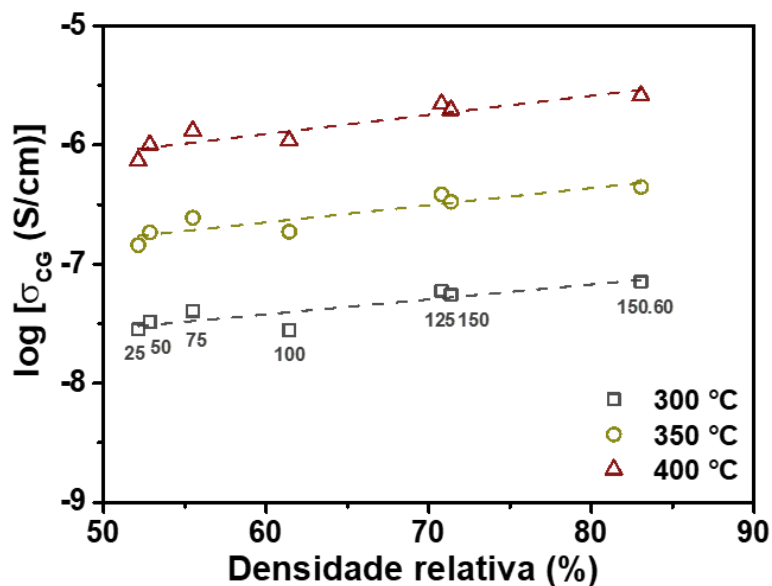


Fonte: Própria autoria.

A frequência de relaxação depende exclusivamente das grandezas intrínsecas (permissividade relativa e condutividade elétrica) de cada corpo-de-prova, devido a anulação dos efeitos geométricos opostos da resistência e capacitância) (M'Peko; Francis; Raj, 2013; Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010). No entanto, observa-se variações nas frequências de relaxação em relação à densidade relativa, com maior evidência na resposta do grão. Esse resultado sugere que a magnitude da J aplicada é capaz de gerar diferenças na condutividade elétrica específica do grão e dos contornos de grão, visto que alteração no comportamento intrínseco de transporte é diretamente refletido na frequência de relaxação.

A condutividade específica dos contornos de grão foi estimada pela Equação (10), e é exibida na Figura 53 em função da densidade relativa dos corpos-de-prova.

Figura 53 - Condutividade específica dos contornos de grão na faixa de temperatura de 300 - 450 °C para as condições estudadas com diferentes valores de densidade relativa

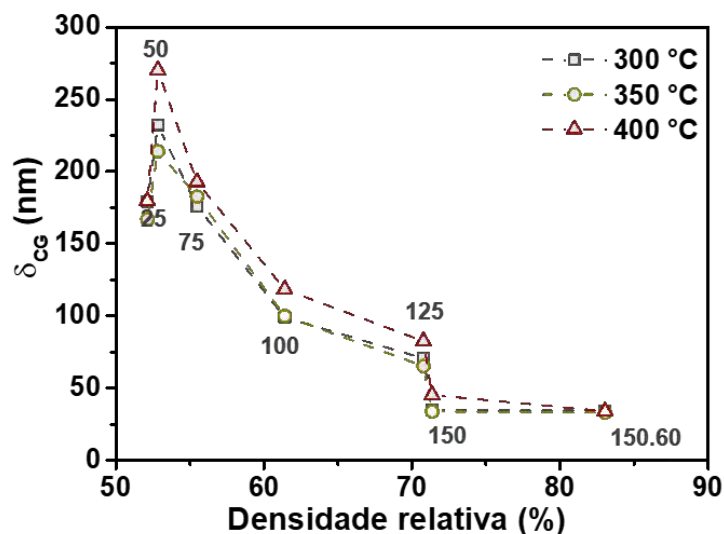


Fonte: Própria autoria.

Percebe-se que o transporte de cargas específico dos contornos de grão varia para diferentes valores de densidade relativa. Embora seja geralmente esperado que a condutividade dos contornos de grão seja independente da porosidade dos corpos de prova, essa premissa é válida apenas para densidades relativas superiores a 75% (Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010). Portanto, para os corpos de prova analisados, que predominantemente exibem densidade relativa inferior a 75%, deve-se considerar não apenas o caminho efetivo é mais longo para a condução elétrica, mas também que existem modificações no processo de condução. Além disso, conforme discutido anteriormente, os corpos-de-prova com menor densidade relativa apresentam uma consolidação mais fraca entre os grãos, não ultrapassando a limiar de percolação, o que explica os menores valores de condutividade observados (Monteiro *et al.*, 2023; Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010).

Com os dados de impedância obtidos a 300 – 400 °C, foi estimada a espessura média dos contornos de grão utilizando a Equação (11), que são apresentados em função da densidade relativa, na Figura 54.

Figura 54 - Espessura média dos contornos de grão estimada a partir dos dados de impedância coletados entre 300 e 400 °C, para as condições estudadas



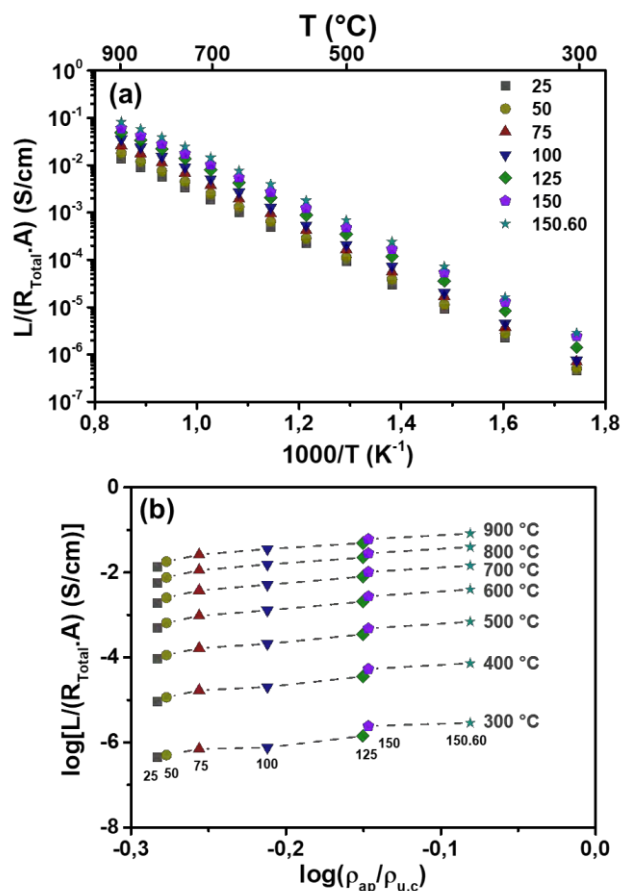
Fonte: Própria autoria.

A espessura média dos contornos variou consideravelmente, com uma diferença de ~200 nm entre a maior e a menor espessura. Esse resultado corrobora as atribuições feitas anteriormente, em que há uma consolidação fraca entre os grãos para os corpos-de-prova com densidade relativa inferior a 75%.

As Figuras 55 (a) e (b) apresentam a condutância elétrica total normalizada para o gráfico de *Arrhenius* e em função da densidade relativa, respectivamente.

Pelos resultados percebe-se que a condutância elétrica é maior para os corpos-de-prova mais densos em todas as temperaturas analisadas. Diferentemente dos estudos da literatura, não foram observadas mudanças bruscas nas curvas de condutância elétrica normalizada (Figura 55) com o aumento da temperatura. Isso por que para os corpos-de-prova estudados, a diferença entre o tamanho médio dos grãos foi pequena para as diferentes J, e a condutância elétrica normalizada acaba sendo majoritariamente influenciada pela porosidade (Pérez-Coll; Sánchez-López; Mather, 2010; Steil; Thevenot; Kleitz, 1997).

Figura 55 - Condutância elétrica total normalizada para: **(a)** gráfico de *Arrhenius* e **(b)** em função da densidade relativa

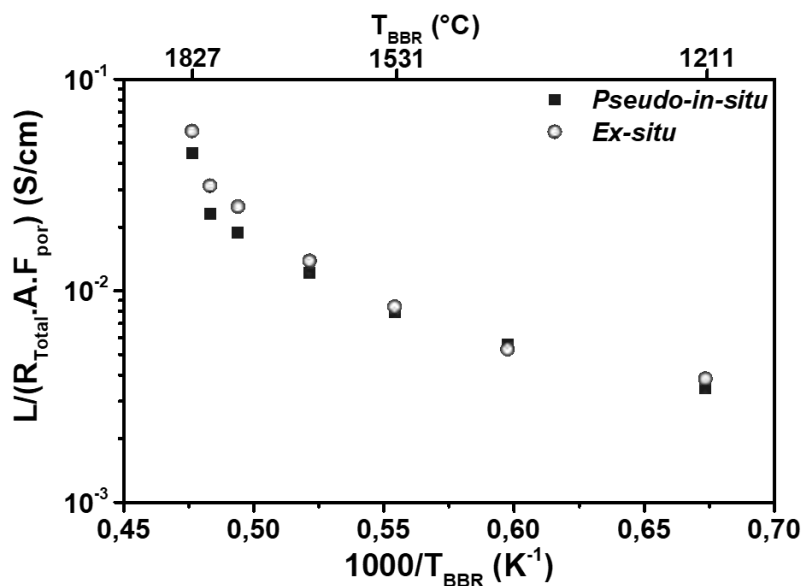


Fonte: Própria autoria.

Ao analisar a condutância elétrica normalizada em função da temperatura e da densidade relativa, é possível entender como o transporte de carga muda ao longo da rampa de controle de corrente elétrica durante a FS. É ressaltado que, para este estudo, a densidade relativa está diretamente correlacionada ao valor da J e, por consequência, com a temperatura estimada para os corpos-de-prova.

A Figura 56 exibe o gráfico de *Arrhenius* em função da T_{BBR} , obtidos a partir dos dados *pseudo-in-situ* e *ex-situ* na temperatura de forno de 900 °C.

Figura 56 - Condutância elétrica normalizada dos corpos-de-prova sinterizados com diferentes J, obtidos a partir dos experimentos de impedância realizados *pseudo-in-situ* e *ex-situ*



Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Figura 56 são exclusivamente para fins comparativos entre as análises *pseudo-in-situ* e *ex-situ*. Os valores de L, A e de F_{por} , utilizados para os dados *pseudo-in-situ*, foram os mesmos da análise *ex-situ* na mesma condição. Observa-se que os valores apresentam uma boa concordância. Este resultado é interessante, pois revela o aumento não linear da condutividade elétrica durante e após a FS, que é comumente observado ao representar graficamente a razão J/E em função do tempo (Campos *et al.*, 2021; Lavagnini *et al.*, 2021; Storion *et al.*, 2021b).

A análise segmentada da rampa de controle de corrente elétrica na FS permitiu acompanhar as mudanças microestruturais e nas propriedades elétricas durante o processo de sinterização. Com o uso da espectroscopia de impedância, foi possível observar as mudanças nas condutividades elétricas do grão e dos contornos de grãos, em função da porosidade. Tais resultados ainda permitem correlacionar a condutividade elétrica com a densificação e a temperatura estimada dos corpos-de-prova durante a FS.

Por meio dos resultados apresentados, é possível projetar e selecionar os parâmetros adequados para obtenção de corpos-de-prova com diferentes graus de porosidade, expandindo a aplicação da 8YSZ, por exemplo, de acordo com a densificação desejada e a condutividade elétrica necessária.

4 CONCLUSÕES

A 8YSZ foi utilizada como material padrão no estudo da sinterização flash e suas variações. Foram avaliados os efeitos dos parâmetros elétricos, geometria dos corpos-de-prova, processamento do pó e variações na taxa de controle da rampa de corrente elétrica em suas propriedades microestruturais e elétricas. Essa investigação conduziu a descobertas relevantes, as quais serão detalhadas a seguir:

Ao utilizar a análise multivariada, foi possível parametrizar e propor condições ideais de E e J para um conjunto específico de restrições, em corpos-de-prova com diferentes geometrias. As condições ideais obtidas permitiram aumentar a densidade relativa dos corpos-de-prova cilíndricos em ~10% reduzindo a temperatura de início da FS ~100 °C.

A microestrutura e as propriedades elétricas finais dos corpos-de-prova estão diretamente correlacionadas com o preparo dos pós precursores e a porosidade ao longo da FS. Essas propriedades foram melhoradas significativamente ao realizar ciclos de moagem e calcinação no preparo do pó. Ainda, durante a rampa de controle de J foram observadas como ocorrem as mudanças na condutividade elétrica em função da densificação dos corpos-de-prova.

A combinação da rampa de controle da corrente elétrica com isolamento térmico promoveu a melhora na homogeneidade microestrutural ao longo dos corpos-de-prova, devido a menor perda térmica para o forno. Essa combinação permitiu uma melhora na condutividade elétrica específica dos contornos de grãos, atribuídas a mudanças nas tensões e nos ângulos dos contornos de grão.

Pelas análises de *Tukey*, foi observado que a magnitude e o tempo de permanência da passagem da corrente elétrica são mais significativos na obtenção de microestruturas homogêneas. Ainda, ao implementar um controle gradual da passagem da J máximo (150 mA/mm²), foi observado que os efeitos em escala de 10x (15 mA/mm².s) já foi suficiente para melhorar a homogeneidade microestrutural. Entretanto, apenas para escalas maiores que 100x (1,5 e 0,15 mA/mm².s) foi observada a inibição do pico de potência.

A CRFS proporcionou microestruturas mais homogêneas ao longo dos corpos-de-prova, resultando em melhorias significativas nas propriedades de

condutividade elétrica em comparação com outras configurações de FS e a CS. Além de contribuir para a redução de custos, devido a tempos e temperaturas mais baixos, a aplicação da CRFS permite um refinado controle da microestrutura, especialmente em termos de porosidade e tamanho de grãos.

Essas características fazem da CRFS uma técnica atrativa para aplicações em cerâmicas avançadas, especialmente em conversores de energia, onde a manipulação precisa da microestrutura desempenha um papel fundamental nas propriedades de condutividade elétrica.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentro do contexto abordado nesta tese, os seguintes tópicos são propostos como sugestões de trabalhos futuros, com o intuito de expandir e aprofundar o conhecimento sobre o tema em questão.

- Controlar o aquecimento e o resfriamento (pelo efeito *Joule*) de cerâmicas durante a FS, utilizando a rampa de controle da corrente elétrica, comparando as propriedades elétricas com corpos-de-prova sinterizados sem controle no resfriamento, para verificar a influência do resfriamento controlado na microestrutura e propriedades elétricas.
- Explorar as propriedades elétricas dos contornos de grão, utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância e EBSD, combinado a microscopia de varredura por micro-ondas e nanoindentação, para entender melhor os efeitos da FS nas propriedades elétricas, mecânicas dos contornos de grão.
- Utilizar a CRFS em materiais ainda não explorados, com diferentes geometrias e controlando também o resfriamento durante a sinterização, para entender o potencial da técnica em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. G. D. *et al.* Evaluation of machine learning based models to predict the bulk density in the flash sintering process. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 27, art. 102220, p. 1-5, 2021.

ARCHIE, G. E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. **Transactions of the AIME**, [s. l.], v. 146, n. 1, p. 54–62, 1 dez. 1942.

ASTM INTERNATIONAL - ASTM. **ASTM C373**: Standard test methods for determination of water absorption and associated properties by vacuum method for pressed ceramic tiles and glass tiles and boil method for extruded ceramic tiles and non-tile fired ceramic whiteware products. West Conshohocken, PA: ASTM, 2018.

AWOTUNDE, M. A. *et al.* Influence of sintering methods on the mechanical properties of aluminium nanocomposites reinforced with carbonaceous compounds: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p. 2432–2449, 2019.

BARBUCCI, A. *et al.* Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy . Analysis of Pt / YSZ and LSM / YSZ electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, p. 2183–2188, 2002.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2002.

BIESUZ, M. *et al.* Investigation of Electrochemical, Optical and Thermal Effects during Flash Sintering of 8YSZ. **Materials**, Basel, v. 11, n. 7, art. 1214, 14 July. 2018.

BIESUZ, M. *et al.* Thermally-insulated flash sintering. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 162, p. 99–102, 15 Mar. 2019.

BIESUZ, M. *et al.* On the power density at the onset for flash sintering in ceramic composites. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 201, art. 113984, Aug. 2021.

BIESUZ, M.; RIZZI, D.; SGLAVO, V. M. Electric current effect during the early stages of field-assisted sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 102, n. 2, p. 813–822, 16 Febr. 2019.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Microstructural temperature gradient-driven diffusion: Possible densification mechanism for flash sintering of zirconia? **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 1227–1236, Jan. 2019a.

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

BYKOV, Y. *et al.* On the Mechanism of microwave flash sintering of ceramics. **Materials**, Basel, v. 9, n. 8, art. 684, 11 Aug. 2016.

- CALIMAN, L. B. *et al.* A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere. **MethodsX**, Amsterdam, v. 2, p. 392–398, 2015.
- CALIMAN, L. B. *et al.* Flash sintering of ionic conductors : The need of a reversible electrochemical reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, London, 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**, London, v. 39, n. 2–3, p. 531–538, fev. 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) - 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**, Oxford, v. 186, p. 1–5, Sept. 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**, Oxford, v. 203, art. 114093, Oct. 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**, Oxford, v. 244, art. 118593, Jan. 2023.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**: science and engineering. 2nd ed. New York: Springer, 2013.
- CARVALHO, S.; MUCCILLO, E.; MUCCILLO, R. Electrical behavior and microstructural features of electric field-assisted and conventionally sintered 3 mol% yttria-stabilized zirconia. **Ceramics**, Basel, v. 1, n. 1, p. 3–12, 2018.
- CHAIM, R. Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during flash sintering. **Materials**, Basel, v. 9, n. 208, p. 8, 2016.
- CHAIM, R. *et al.* Flash sintering of dielectric nanoparticles as a percolation phenomenon through a softened film. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 121, n. 14, art. 145103, 2017.
- CHAIM, R.; ESTOURNÈS, C. Effects of the fundamental oxide properties on the electric field-flash temperature during flash sintering. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 163, p. 130–132, 2019.
- CHARALAMBOUS, H. *et al.* Flash Sintering using Controlled Current Ramp. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 38, n. 10, p. 3689–3693, 2018.
- CHARALAMBOUS, H. *et al.* Spectral analysis and temperature measurement during flash sintering under AC electric field. **Materialia**, vOxford, v. 6, art.

100273, June. 2019.

CHARALAMBOUS, H. *et al.* Electric field-induced grain boundary degradation mechanism in yttria stabilized zirconia. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 204, art. 114130, Nov. 2021.

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

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Zirconia ceramics. *In*: KOKUBO, T. (ed.). **Bioceramics and their clinical applications**. Oxford: Woodhead Publishing, 2008. p. 243–265.

CHU, M. *et al.* Precoarsening to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 74, n. 11, p. 2902–2911, 1991.

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 32, n. 5, p. 7, 1961.

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

COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 28 Nov. 2010.

COUSLAND, G. P. *et al.* Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Amsterdam, v. 122, p. 51–71, Nov. 2018.

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

DONG, J. *et al.* Contactless flash sintering based on cold plasma. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 175, p. 20–23, Jan. 2020.

DONG, Y.; CHEN, I. W. Onset criterion for flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 98, n. 12, p. 3624–3627, 2015.

DOWNS, J. A.; SGLAVO, V. M. Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390°C. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 96, n. 5, p. 1342–1344, 1 May. 2013.

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

FLEGLER, A. J. *et al.* Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, art. 16323–16335, Dec. 2014.

FLEIG, J. The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain

boundary impedances. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 131, n. 1–2, p. 117–127, 1 June. 2000.

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

GAUR, A.; SGLAVO, V. M. Densification of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ceramic by flash sintering at temperature less than 100 °C. **Journal of Materials Science**, London, v. 49, n. 18, p. 6321–6332, 14 Sept. 2014.

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

GERSTL, M. *et al.* The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 32–41, Mar. 2011.

GHOSH, S. *et al.* A Huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 92, n. 8, p. 1856–1859, 4 Aug. 2009.

GIBSON, A. *et al.* Pressureless flash sintering of α -SiC: Electrical characteristics and densification. **Acta Materialia**, Oxford, v. 241, art. 118362, Dec. 2022.

GONZALO-JUAN, I. *et al.* Positron annihilation study of defect distribution in 8YSZ nanostructure. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 67–74, May. 2011.

GRASSO, S. *et al.* Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 144–146, 2011.

GRASSO, S. *et al.* Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of α and β SiC. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 99, n. 5, p. 1534–1543, 2016.

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**, London, v. 41, n. 4, p. 2807–2817, Apr. 2021.

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

GUO, X.; DING, Y. Grain boundary space charge effect in zirconia. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, v. 151, n. 1, p. J1, 2004.

HERAS-JUARISTI, G.; PÉREZ-COLL, D.; MATHER, G. C. Effect of sintering conditions on the electrical-transport properties of the SrZrO₃-based protonic ceramic electrolyser membrane. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 331, p. 435–444, Nov. 2016.

- HILL, M. *et al.* **Production of cermets by flash sintering process.** Washington: Metallurgical Research & Development Co, 1952. (WADC Technical Report).
- HU, C.; DINGREVILLE, R.; BOYCE, B. L. Computational modeling of grain boundary segregation: A review. **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 232, art. 112596, Jan. 2024.
- HU, Z.-Y. *et al.* A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. **Materials & Design**, [s. l.], v. 191, art. 108662, June. 2020.
- HWANG, K. J. *et al.* Investigation on the phase stability of yttria-stabilized zirconia electrolytes for high-temperature electrochemical application. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 7, p. 9462–9467, 2019.
- INGRACI NETO, R. R. *et al.* Controlled current-rate AC flash sintering of uranium dioxide. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v. 547, art. 152780, Apr. 2021.
- IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics Characterisation by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, Deerfield Beach, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.
- JANEK, J.; MARTIN, M.; BECKER, K. D. Physical chemistry of solids—the science behind materials engineering. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 11, n. 17, art. 3010, 2009.
- JESUS, L. M. *et al.* Electric field-assisted flash sintering of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ starting from a multi-phase precursor powder. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 40, n. 12, p. 4004–4009, 2020.
- JHA, S. K. *et al.* Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 124, n. 4, p. 283–288, 2016.
- JHA, S. K.; RAJ, R. Electric Fields Obviate Constrained Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 97, n. 10, p. 3103–3109, Oct. 2014.
- 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**, London, v. 37, n. 6, p. 2547–2551, June. 2017.
- JI, W. *et al.* The microstructural origin of rapid densification in 3YSZ during ultra-fast firing with or without an electric field. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 40, n. 15, p. 5829–5836, Dec. 2020.
- JO, S.; RAJ, R. Transition to electronic conduction at the onset of flash in cubic zirconia. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 174, p. 29–32, Jan. 2020.
- JONGMANN, M.; WOLF, D. E. Element-specific displacements in defect-enriched TiO_2 : Indication of a flash sintering mechanism. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 103, n. 1, p. 589–596, 30 Jan. 2020.

- JOVANÍ, M. *et al.* Field-induced p-n transition in yttria-stabilized zirconia. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, art. 18538, 6 Dec. 2019.
- KIDNER, N. J. *et al.* The brick layer model revisited: introducing the nano-grain composite model. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 91, n. 6, p. 1733–1746, 2 June. 2008.
- KIM, S.-W. *et al.* Enhanced grain boundary mobility in yttria-stabilized cubic zirconia under an electric current. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 94, n. 12, p. 4231–4238, Dec. 2011.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- KUMAR M K, P. *et al.* Flash sintering with current rate: A different approach. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 102, n. 2, p. 823–835, 12 Febr. 2019.
- KUSHIMA, A.; YILDIZ, B. Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain? **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 23, art. 4809, 2010.
- LACH, R. *et al.* Zirconia nano-powder – a useful precursor to dense polycrystals. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 5, p. 4470–4474, Apr. 2017.
- LAI, Q. *et al.* Cold sintering process assisted sintering for 8YSZ ceramic: A way of achieving high density and electrical conductivity at a reduced sintering temperature. **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 9, p. 14744–14749, May. 2023.
- LAVAGNINI, I. R. *et al.* Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 103, n. 6, p. 3493–3499, 4 June. 2020.
- LAVAGNINI, I. R. *et al.* Influence of flash sintering on phase transformation and conductivity of hydroxyapatite. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 9125–9131, Apr. 2021.
- LAVAGNINI, I. R. *et al.* Influence of forming methods on the microstructure of 3YSZ flash-sintered ceramics. **Materialia**, Oxford, v. 22, art. 101419, May. 2022.
- LEWIN, D. *et al.* Influence of geometry on thermal gradients and hotspot formation during flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 43, n. 4, p. 1633–1638, Apr. 2023.
- LI, Y. *et al.* Mechanism analysis of arc-induced flash sintering of 3YSZ at room temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 43, n. 15, p. 7033–7040, Dec. 2023.
- LIU, D. *et al.* Effect of the applied electric field on the microstructure and electrical properties of flash-sintered 3YSZ ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 19066–19070, Dec. 2016.

- LIU, D. *et al.* Effect of oxygen partial pressure on temperature for onset of flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 38, n. 2, p. 817–820, 2018a.
- LIU, D. *et al.* Effect of the current density on the densification of 3 mol% yttria-stabilized zirconia in flash sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 825, art. 154061, 2020a.
- LIU, G. *et al.* Asymmetric temperature distribution during steady stage of flash sintering dense zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 38, n. 7, p. 2893–2896, July. 2018b.
- LIU, J. *et al.* Mechanism of flash sintering with high electric field: In the view of electric discharge and breakdown. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 187, p. 93–96, 2020b.
- LÓH, N. J. *et al.* A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 12556–12572, 2016.
- LU, S. *et al.* On the electric conduction of ZrO₂ in the steady stage of flash sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 5, p. 5715–5718, Apr. 2020.
- 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**, Malden, v. 96, n. 12, p. 3760–3767, 2013.
- MAURYA, H. S. *et al.* Additive manufacturing of TiC-based cermets: A detailed comparison with spark plasma sintered samples. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 960, art. 170436, Oct. 2023.
- MISHRA, T. P. *et al.* On the role of Debye temperature in the onset of flash in three oxides. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 170, p. 81–84, Sept. 2019.
- MISHRA, T. P. *et al.* Current-rate flash sintering of gadolinium doped ceria: Microstructure and Defect generation. **Acta Materialia**, Oxford, v. 189, p. 145–153, 2020.
- MOHEBBI, H.; MIRKAZEMI, S. M. The effects of contact paste type and electric field on physical properties of zirconia bodies made by flash sintering method: Modeling via response surface methodology. **Iranian Journal of Materials Science and Engineering**, Tehran, v. 17, n. 4, p. 93–102, 2020.
- MOHEBBI, H.; MIRKAZEMI, S. M. Influence of electric field strength on structure, microstructure, and electrical properties of flash sintered 8% mol Yttria-stabilized zirconia as a solid oxide fuel cell electrolyte. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 14, p. 20220–20229, 2021.
- MOLINA-MOLINA, S. *et al.* A novel Multi-Phase Flash Sintering (MPFS) technique for 3D complex-shaped ceramics. **Applied Materials Today**, Amsterdam, v. 26, art. 101274, Mar. 2022.
- MOLINA-MOLINA, S. *et al.* Influence of AC fields and electrical conduction

- mechanisms on the flash-onset temperature: Electronic (BiFeO_3) vs. ionic conductors (8YSZ). **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 9, p. 14834–14843, May. 2023.
- MONTEIRO, F. R. *et al.* Influence of particle contact on flash sintering of ZnO and 8YSZ: Microstructure and electrical conductivity. **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 22, p. 36659-36668, 2023.
- 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**, London, v. 33, n. 3, p. 515–520, Mar. 2013.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Shrinkage control of yttria-stabilized zirconia during ac electric field-assisted sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 34, n. 15, p. 3871–3877, 2014.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field assisted sintering of electroceramics and in situ analysis by impedance spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, Dordrecht, v. 38, p. 24–42, 2017.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Improved densification and ionic conductivity in flash-sintered gamma-ray irradiated yttria-stabilized zirconia. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 170, p. 120–123, 2019.
- NIE, J. *et al.* Two-step flash sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 141, p. 6–9, Dec. 2017.
- NIE, J. *et al.* Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~ 98% density in seconds. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 142, p. 79–82, Jan. 2018.
- NUNES, F. C. *et al.* Abnormal grain growth inhibition of extrusion-based 3D-Printed 3Y-TZP ceramics sintered by flash sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 50, n. 7, part A, p. 11273-11282, 2024.
- NUR, K. *et al.* Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99 %. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 41, n. 4, p. 2648–2662, Apr. 2021.
- OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, Apr. 2010.
- OJAIMI, C. L. *et al.* Microstructural analysis of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite: Flash and conventional sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 2473–2480, Feb. 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**, Amsterdam, v. 903, art. 163843, May. 2022.
- PALMOUR III, H.; HARE, T. Rate controlled sintering revisited. **Sintering'85**, Plenum Press, [s. l.], p. 17–34, 1987.

PÉREZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 181, n. 21–22, p. 1033–1042, 26 July. 2010.

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**, Oxford, v. 162, p. 251–255, 2019.

PHUAH, X. L. *et al.* Formation of liquid phase and nanostructures in flash sintered ZnO. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 195, art. 113719, Apr. 2021a.

PHUAH, X. L. *et al.* Microstructure and defect gradients in DC and AC flash sintered ZnO. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 20, p. 28596–28602, Oct. 2021b.

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.

RAFTERY, A. M. *et al.* Onset conditions for flash sintering of UO_2 . **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v. 493, p. 264–270, Sept. 2017.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007.

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

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**, Malden, v. 94, n. 7, p. 1947–1965, 2011.

RAJU, K.; YOON, D. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 17947–17962, Dec. 2016.

RAMOS, K. *et al.* High-density $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by solid-state reaction sintered at 1200 °C without sintering aid. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 34, n. 3, p. 174, 20 Jan. 2023.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REN, K. *et al.* Densification kinetics of flash sintered 3mol% Y_2O_3 stabilized zirconia. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 747, n. 11, p. 1073–1077, 13 May. 2018.

REN, K. *et al.* The densification behavior of flash sintered BaTiO_3 . **Scripta Materialia**, Oxford, v. 186, p. 362–365, 2020.

REN, K.; LIU, J.; WANG, Y. Flash sintering of yttria-stabilized zirconia:

Fundamental understanding and applications. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 187, p. 371–378, Oct. 2020.

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

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. Salt Lake City: Elsevier, 1996.

RIQUET, G. *et al.* Flash microwave sintering of alumina. **Materials Letters**, v. 330, art. 133327, Jan. 2023.

SAEEDI HEYDARI, M.; BAHARVANDI, H. R. Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B4C-TiB2 nanocomposites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Amsterdam, v. 51, p. 224–232, 2015.

SÁNCHEZ-SANTOLINO, G. *et al.* Localization of yttrium segregation within YSZ grain boundary dislocation cores. **Physica Status Solidi (a)**, New York, v. 215, n. 19, p. 1–6, 7 Oct. 2018.

SEKO, M. *et al.* Shell-like structure to limit further densification formed during flash sintering under alternative current electric field for 8 mol %Y₂O₃-doped ZrO₂. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 130, n. 11, art. 22109, 1 Nov. 2022.

SERRAZINA, R. *et al.* Modelling the particle contact influence on the Joule heating and temperature distribution during FLASH sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 1205–1211, 2020.

SILVA, J. G. P. *et al.* A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 36, n. 5, p. 1261–1267, 2016.

SOHRABI BABA HEIDARY, D.; LANAGAN, M.; RANDALL, C. A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 1018–1029, Apr. 2018.

SOUSA, R. V. *et al.* Modeling and simulation of the flash sintering: An approach to study the influence of process attributes on the flash phenomenon and microstructure. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 37, art. 106954, Dec. 2023.

STEIL, M. C. *et al.* From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 2093–2101, 1 Oct. 2013.

STEIL, M. C.; THEVENOT, F.; KLEITZ, M. Densification of Yttria-Stabilized Zirconia: Impedance Spectroscopy Analysis. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, v. 144, n. 1, p. 390–398, 1 Jan. 1997.

STORION, A. G. *et al.* Influence of the forming method on flash sintering of ZnO ceramics. **Ceramics International**, Oxford, 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**, Oxford, v. 41, n. 15, p. 7807–7815, Dec. 2021b.

TAGUCHI, K. *et al.* Near complete densification of flash sintered 8YSZ: controlled shrinkage rate effects. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 41, n. 8, p. 4567–4571, July. 2021.

TAIBI, A. *et al.* Pure perovskite BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics prepared by reaction flash sintering of Bi₂O₃–Fe₂O₃–BaTiO₃ mixed powders. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 19, p. 26947–26954, Oct. 2021.

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

TODD, R. I. **Flash sintering of ceramics**: a short review. Paris: Atlantis Press, 2017.

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

VENDRELL, X. *et al.* Influence of flash sintering on the ionic conductivity of 8 mol% yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 1352–1358, 1 Apr. 2019.

VILLAS-BOAS, L. A. *et al.* A case study of ceramic processing: Microstructural development and electrical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 8, p. 12318–12328, June. 2020.

WANG, H. H. *et al.* Staged microstructural study of flash sintered titania. **Materialia**, v. 8, art. 100451, Dec. 2019a.

WANG, J. *et al.* Evaluation of microstructure evolution of thermal barrier YSZ coating after thermal exposure. **Ceramics International**, Oxford, v. 48, n. 5, p. 6681–6690, Mar. 2022.

WANG, X. *et al.* Flash sintering of ZnO ceramics at 50 °C under an AC field. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 18, p. 24909–24913, Dec. 2019b.

WANG, X. H.; CHEN, P. L.; CHEN, I. W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 431–437, 2006.

XU, W. *et al.* Effect of external electric field on diffusivity and flash sintering of 8YSZ: A molecular dynamics study. **Acta Materialia**, Oxford, v. 206, art. 116596, Mar. 2021.

YANG, J. *et al.* Preparation of Gd₂Zr₂O₇ nanoceramics by flash sintering and two-step flash sintering. **Ceramics International**, Oxford, v. 49, n. 11, p. 16594–16602, June. 2023.

YU, M. *et al.* Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling.

Advances in Applied Ceramics, Abingdon, v. 116, n. 1, p. 24–60, 2 Jan. 2017.

ZAPATA-SOLVAS, E. *et al.* Ultra-fast and energy-efficient sintering of ceramics by electric current concentration. **Scientific Reports**, London, v. 5, p. 1–7, 2015.

ZHANG, J. *et al.* Densification of 8 mol% yttria-stabilized zirconia at low temperature by flash sintering technique for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 16, p. 14037–14043, Nov. 2017a.

ZHANG, Y. *et al.* Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO. **Acta Materialia**, Oxford, v. 125, p. 465–475, Feb. 2017b.

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