AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO ASSISTIDA POR
CAMPO ELÉTRICO DE ZIRCÔNIA TETRAGONAL ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Sabrina Gonçalves de Macedo Carvalho

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Reginaldo Muccillo**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO ASSISTIDA POR
CAMPO ELÉTRICO DE ZIRCÔNIA TETRAGONAL ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Sabrina Gonçalves de Macedo Carvalho

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Reginaldo Muccillo**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Dr. Reginaldo Muccillo pela orientação, ensinamentos, apoio e confiança desde a iniciação científica.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo pelos ensinamentos e sugestões.

À Capes pela bolsa de doutorado concedida.

Ao IPEN pela oportunidade de realizar esse trabalho.

A Yone V. França pelo auxílio no laboratório.

Aos membros da banca pelas importantes discussões e sugestões.

Aos meus amigos e colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais: Shirley Reis, Robson Grosso, Talita Fujimoto, Rafael Batista, Mayra Dancini, Tatiane Porfírio e Juliana Pereira pelas importantes discussões e momentos de descontração.

E a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer aos meus pais, Estevão e Marinilza pelo apoio e incentivo em todos os momentos, e aos meus irmãos de sangue Matheus e Nathália e de coração Marcela pelo apoio, força e momentos de descontração.

À Ana Maria, Adriana e Guilherme pelo acolhimento e carinho.

Em especial ao meu esposo Evandro Bittencourt Cruz, que sempre me apoiou e incentivou, pelos incríveis desenhos e esquemas que estão apresentados nesta tese, pela paciência, compreensão, carinho e cuidado que teve comigo durante os últimos 10 anos, por estar sempre ao meu lado nos momentos fáceis e difíceis, por ter entendido minhas ausências e meus momentos de estresse, e principalmente por termos feitos juntos o tesouro de nossas vidas e fonte de força e inspiração: nossa pequena Luíza.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO DE ZIRCONIA TETRAGONAL ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Sabrina Gonçalves de Macedo Carvalho

RESUMO

Foram efetuados experimentos de sinterização em cerâmica policristalina de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 (3YSZ) por três métodos: aquecimento seguindo o perfil temperatura ambiente – 1400 °C – temperatura ambiente (sinterização convencional), aquecimento a partir da temperatura ambiente até 1000-1100 °C sob aplicação de campo elétrico AC (sinterização dinâmica assistida por campo elétrico), e aquecimento até 1000-1100 °C para aplicação do campo elétrico AC (sinterização isotérmica assistida por campo elétrico). O último método foi aplicado em amostras sob diferentes condições (amostras a verde, amostras a verde compactadas isostaticamente com diferentes pressões, amostras pré-sinterizadas a 1400 °C) e diferentes condições experimentais (diferentes frequências do campo elétrico AC, campo elétrico DC, diferentes limites de densidade de corrente, aplicação de carga simultaneamente à aplicação do campo elétrico). Todas as amostras de 3YSZ sinterizadas, além de terem a densidade aparente determinada, tiveram a superfície observada em microscópio eletrônico de varredura para avaliação do tamanho médio de grão e distribuição do tamanho de grão (em alguns casos, ao longo da superfície, do centro para a borda). Além disso, análises de espectroscopia de impedância foram feitas para avaliar a contribuição intergranular (principalmente contorno de grão) e intragranular (grãos) para a resistividade elétrica. A ideia principal foi coletar dados sobre sinterização assistida por campo elétrico, procurando entender o mecanismo atuando no método de sinterização, conhecido por produzir peças cerâmicas densas em temperaturas menores do que as usadas em sinterização convencional, em tempos curtos, e com inibição do crescimento de grão. Os resultados principais mostram que: 1) o nível de retração depende da frequência do campo elétrico AC, 2) quanto maior a porosidade, maior o efeito do campo elétrico, 3) quanto maior o valor da densidade de corrente, maior a densificação, até um determinado limite a partir do qual a amostra é

danificada, 4) o pulso de corrente elétrica flui preferencialmente pela região intergranular, e 5) amostras submetidas a sinterização assistida por campo elétrico mostraram aumento da condutividade do contorno de grão. Um mecanismo para a sinterização assistida por campo elétrico é proposto, baseado em que 1) aquecimento Joule é o efeito principal, 2) a corrente elétrica, que surge como resultado da aplicação do campo elétrico, flui pela região intergranular, 3) o aquecimento Joule difunde as espécies químicas depletadas nas interfaces de volta aos grãos, aumentando a concentração de defeitos, levando ao aumento da condutividade do grão, e 4) o aquecimento Joule é responsável por diminuir a barreira potencial na região de carga espacial, inibindo o bloqueio dos íons de oxigênio nos contornos de grão.

Palavras-chave: sinterização assistida por campo elétrico, sinterização *flash*, zircônia estabilizada com ítria, espectroscopia de impedância, contorno de grão.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ELECTRIC FIELD-ASSISTED PRESSURELESS SINTERING TETRAGONAL YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA

Sabrina Gonçalves de Macedo Carvalho

ABSTRACT

Experiments on sintering ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 polycrystalline ceramics (Y-TZP, hereafter 3YSZ) were carried out by three methods: heating following the room temperature-1400°C-room temperature profile (conventional sintering), heating from room temperature to 1000-1100°C under an applied AC electric field (dynamic electric field-assisted sintering), and heating to 1000-1100°C for application of an AC electric field (isothermal electric field-assisted sintering). The last method was performed under different specimen conditions (green pellets, green pellets isostatically pressed with different loads, pellets pre-sintered at 1400°C) and different experimental conditions (different frequencies of the AC electric field, DC electric fields, different limitation of the electric current densities, applying loads simultaneously to application of the electric field). All 3YSZ sintered samples, besides having their apparent densities determined, had their surfaces observed in a scanning electron microscope to evaluate average grain size and distribution of grain sizes (some, along the surface from the center to the border). Moreover, impedance spectroscopy analyses were carried out to evaluate the intergranular (mainly grain boundary) and intragranular (bulk) contributions to the electrical resistivity. The primary idea was to collect data on electric field-assisted sintering looking for understanding the mechanisms behind that sintering method, known to produce dense ceramic pieces at temperatures lower than those used in conventional sintering, in short times and inhibiting grain growth. The main results show that 1) the shrinkage level depends on the AC frequency, 2) the larger the porosity the higher the electric field effect, 3) higher current densities promotes higher densification up to a limit that could damage the sample, 4) the electric current pulse follows preferentially the intergranular instead of the bulk pathway, and 5) electric field-assisted sintered specimens show enhanced grain boundary conductivity. A mechanism for the electric field-assisted sintering is proposed based on that 1) Joule

heating is the primary event, 2) the electric current, as a result of the electric field, follows the intergranular pathway, 3) Joule heating diffuses chemical species depleted at the interfaces back to the bulk, increasing the defect concentration, leading to the enhancement of the bulk conductivity, and 4) that same Joule heating is responsible for the decrease of the potential barrier at the space charge region, inhibiting the blocking of oxide ions at the grain boundaries.

Keywords: electric field-assisted sintering, flash sintering, yttria-stabilized zirconia, impedance spectroscopy, grain boundaries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Variação de pressão na compactação uniaxial devido ao atrito entre partículas e entre partícula e molde, o que leva a distribuição de pressão não uniforme no compacto (em %) [6].....	5
Figura 2.2	Esquema da evolução da microestrutura de um material cristalino durante os estágios de sinterização [4]	10
Figura 2.3	Densidade relativa em função da temperatura em um experimento com taxa de aquecimento constante (Adaptado da Ref. [25]).....	13
Figura 2.4	Densidade relativa de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sem aplicação de campo elétrico, com aplicação de campo DC e com aplicação de campo AC (60 Hz), em função da temperatura (Adaptado da Ref. [26]).....	14
Figura 2.5	Curvas de retração linear de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 submetida a sinterização sob ação de um campo elétrico DC com diferentes valores (Adaptado da Ref. [5]).....	14
Figura 2.6	Curvas de retração linear em função da temperatura, de espécimes com quatro tamanhos de partícula submetidos a sinterização convencional e sinterização <i>flash</i> (Adaptado da Ref. [30]).....	16
Figura 2.7	Parâmetros durante a sinterização <i>flash</i> efetuada em forno com temperatura constante [39]	19
Figura 2.9	Diagramas de impedância de amostras de zircônia estabilizada com ítria (10 mol% Y_2O_3) a 415 °C (o número indica o logaritmo da frequência de medida): (a) monocristalina, (b) amostra sinterizada, (c) circuito equivalente que fornece, aproximadamente, o mesmo diagrama da amostra sinterizada [56]	22

Figura 2.10	Representação esquemática do “contorno de grão elétrico”, constituído de um núcleo de contorno de grão e duas camadas de carga espacial adjacentes. Na interface entre a camada de carga espacial e o núcleo de contorno de grão $x = 0$, enquanto que para regiões distantes $x = \infty$. (b) representação esquemática dos perfis de vacância de oxigênio na camada de carga espacial e no núcleo do contorno de grão (Figura adaptada da Ref. [64])....	24
Figura 4.1	Esquema representativo do forno do dilatômetro utilizado nos experimentos	27
Figura 4.2	Esquema representativo da câmara porta-amostra construída para realização de experimentos de sinterização assistida por campo elétrico	28
Figura 4.3	Esquema da câmara porta-amostra de alumina e inonel utilizada para medidas de espectroscopia de impedância	30
Figura 5.1	Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente e com o aplicação de campo elétrico AC de 100 V/cm, e frequência de 500, 750 e 1000 Hz, e campo DC de 100 V/cm. Temperatura do forno durante a sinterização: 1100 °C.....	32
Figura 5.2	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de 100 V/cm a 1100 °C. 500 Hz (a), 750 Hz (b) e 1000 Hz (c).....	34
Figura 5.3	Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de 100 V/cm a 1100 °C com frequências de 750 Hz (a) e 1000 Hz (b).....	35

Diagramas de impedância medidos a 450 °C de amostras de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas com auxílio de campo elétrico. Condições experimentais: sem aplicação de campo elétrico (a); com aplicação de 100 V/cm de frequência 500 Hz (b), 750 Hz (c) e 1000 Hz (d) e aplicação de campo elétrico DC de 100 V/cm. Temperatura do termopar durante a sinterização: 1100 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz). Todas as figuras mostram a deconvolução dos diagrams em região de alta e baixa frequência.....	37
Retração final (quadrado), densidade aparente (triângulo) e distância média intergranular δ (círculo) de amostras sinterizadas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ em função da frequência do campo elétrico aplicado.....	38
Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas sob aplicação de campo elétrico DC de 200 V/cm, por 30 segundos, com limite de corrente de 2 A, e com campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, por 30 segundos com limite de corrente de 2 A. Temperatura do forno durante a sinterização: 1000 °C.....	40
Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, da superfície polida e atacada termicamente das amostras sinterizadas com aplicação de campos elétricos AC (a) e DC (b)...	41
Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas sob aplicação de campos elétricos AC (a) e DC (b).....	41
Diagramas de impedância medidos a 398 °C de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas com aplicação de campos elétricos DC e AC. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	42

Figura 5.10	Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC e DC.....	43
Figura 5.11	Gráficos de Arrhenius normalizado da resistividade intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campos elétricos AC e DC.....	44
Figura 5.12	Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante 5 min (a) e 60 min (b) a 1000 °C.....	45
Figura 5.13	Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com o auxílio de campo elétrico com patamar de 5 e 60 minutos em 1000 °C.....	46
Figura 5.14	Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizada com aplicação do campo elétrico em 1000 °C, com 5 (a) e 60 minutos (b) de tempo de patamar.....	47
Figura 5.15	Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de campo elétrico AC por 5 min (a) e por 60 min (b).....	47
Figura 5.16	Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC no valor de 200 V/cm por 5 e 60 minutos quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C. Temperatura de medida: 392 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	48

Figura 5.17	Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização flash isotérmica com tempos de patamar de 5 e 60 minutos.....	49
Figura 5.18	Gráficos de Arrhenius normalizados da resistividade intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico por 5 e 60 minutos.....	50
Figura 5.19	Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com o auxílio de campo elétrico de amostras compactadas com diferentes pressões.....	51
Figura 5.20	Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura de alta resolução das amostras compactadas com 50 MPa (a e b), 70 MPa (c e d) e 200 MPa (e e f) e sinterizadas com campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, e 2 A de corrente elétrica limite. As imagens da esquerda foram obtidas na região próxima a borda da amostra, enquanto que as imagens da direita foram obtidas da região central.....	53
Figura 5.21	Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas; a até f se referem à Figura 5.20.....	54
Figura 5.22	Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 , compactadas com diferentes pressões, sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC no valor de 200 V/cm por 5 minutos quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C. Temperatura de medida: 380 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	55

Figura 5.23	Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 compactadas com diferentes pressões e sinterizadas por sinterização <i>flash</i> isotérmica em 1000 °C.....	56
Figura 5.24	Sistema utilizado para aplicação de pressão em amostras durante a sinterização.....	58
Figura 5.25	Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante aquecimento, sem pressão, até a ocorrência do pulso de corrente elétrica.....	58
Figura 5.26	Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante aquecimento, com pressão, até a ocorrência do pulso de corrente elétrica.....	59
Figura 5.27	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico durante o aquecimento (sinterização <i>flash</i> dinâmica) sem pressão (a) e com pressão (b).....	60
Figura 5.28	Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico durante a sinterização (sinterização <i>flash</i> dinâmica) sem (a) e com (b) pressão.....	60
Figura 5.29	Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC durante o aquecimento, com e sem aplicação de pressão. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	61
Figura 5.30	Dependência com a temperatura (a) e gráficos de Arrhenius (b) das resistividades intragranular e intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização <i>flash</i> dinâmica sem e com pressão.....	61

Figura 5.31	Campo elétrico, corrente elétrica e densidade de potência utilizada na sinterização <i>flash</i> dinâmica de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3	63
Figura 5.32	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico em 1000 °C (sinterização <i>flash</i> isotérmica) sem pressão (a) e com pressão (b).....	63
Figura 5.33	Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico em 1000 °C (sinterização <i>flash</i> isotérmica) sem (a) e com (b) pressão.....	64
Figura 5.34	Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC em 1000 °C, com e sem pressão. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	64
Figura 5.35	Dependência com a temperatura (a) e gráficos de Arrhenius (b) das resistividades intragranular e intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização <i>flash</i> isotérmica com e sem a aplicação de pressão.....	65
Figura 5.36	Densidade de potência fornecida à amostra de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 em função do tempo de aplicação do campo elétrico para diferentes valores de densidade de corrente elétrica.	67
Figura 5.37	Densidade hidrostática relativa de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 em função da densidade de corrente elétrica durante a sinterização <i>flash</i>	67
Figura 5.38	Imagens fotográficas da amostra sinterizada com densidade de corrente elétrica de 104 mA/mm ² com uma pequena região na qual ocorreu a fusão.....	68

Figura 5.39	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente de amostras sinterizadas com densidade média de corrente de (a) 19, (b) 24, (c) 34 e (d) 62 mA/mm ²	69
Figura 5.40	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra sinterizada com densidade média de corrente 104 mA/mm. De (a) a (d) são imagens da superfície da amostra, se aproximando cada vez mais da região onde a amostra fundiu, sendo que (d) é uma imagem obtida exatamente na região onde ocorreu a fusão (a localização aproximada da região onde foram obtidas as imagens está apresentada na Figura 5.38).....	70
Figura 5.41	Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas com aplicação de campo elétrico para diferentes valores de densidade de corrente elétrica limite. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz). A figura mostra a deconvolução dos diagramas em região de altas e baixas frequências.....	71
Figura 5.42	Valores de resistividade intergranular e intragranular em função da densidade de corrente limite na sinterização <i>flash</i>	72
Figura 5.43	Valores do produto $\alpha_R \cdot \alpha_f$ de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ para diferentes valores de densidade de corrente na sinterização <i>flash</i>	73
Figura 5.44	Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO ₂ : 3 mol% Y ₂ O ₃ sinterizadas convencionalmente, com aplicação de campo elétrico AC de 200 V/cm por 5 min quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C, e com aplicação de campo elétrico AC em amostra pré-sinterizada a 1400 °C.....	74

	Micrografias obtidas em microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas a 1400 °C (a e b), sinterizadas por <i>flash</i> em 1000 °C (c e d) e sinterizadas a 1400 °C seguida por <i>flash</i> em 1000 °C (e e f). Imagens da esquerda foram obtidas na região próxima ao centro da amostra e imagens da direita foram obtidas em regiões próximas à borda.....	76
Figura 5.45		
Figura 5.46	Histogramas da distribuição do tamanho de grão das cerâmicas de zircônia-ítria; a até f se referem a Figura 5.39.....	78
	Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente (•), convencionalmente + <i>flash</i> (■) e por <i>flash</i> (▲). Temperatura de medida: 390 °C; números representam o logaritmo da frequência (Hz).....	79
Figura 5.47		
Figura 5.48	Dependência da temperatura e gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas de forma convencional, <i>flash</i> e convencional+ <i>flash</i>	80
Figura 5.49	Representação do potencial da camada de carga espacial, antes de depois da sinterização flash.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Resistividade do grão e da interface das amostras sinterizadas com diferentes valores de frequência e para a amostra sinterizada com campo elétrico DC.....	37
Tabela 5.2	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC e DC.....	44
Tabela 5.3	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico por 5 e 60 minutos.....	50
Tabela 5.4	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 compactadas com diferentes pressões e sinterizadas por sinterização <i>flash</i> isotérmica em 1000 °C.....	57
Tabela 5.5	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização <i>flash</i> dinâmica sem e com pressão.....	62
Tabela 5.6	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização <i>flash</i> dinâmica sem e com pressão.....	65
Tabela 5.7	Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas de forma convencional, <i>flash</i> e convencional+ <i>flash</i>	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Processamento cerâmico.....	3
2.2. Zircônia	6
2.3. Sinterização	7
2.3.1. Métodos de sinterização.....	10
2.4. Sinterização flash.....	12
2.5. Caracterização elétrica.....	21
2.5.1. Contorno de grão e camada de carga espacial	23
3. OBJETIVO	25
4. EXPERIMENTAL	26
4.1. Pós cerâmicos.....	26
4.2. Sinterização	26
4.2.1. Dilatômetro	27
4.2.2. Forno ForteLab vertical.....	28
4.3. Fontes de tensão	28
4.3.1. Fonte não comercial	28
4.3.2. Fonte Pacific.....	29
4.3.3. Fonte Sorensen	29
4.4. Caracterização dos compactos sinterizados	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Dependência da sinterização flash com a frequência do campo elétrico	32
5.2. Comparação entre sinterização flash com campo AC e campo DC.....	39
5.3. Dependência da sinterização flash com o tempo de aplicação do campo elétrico	45

5.4. Dependência da sinterização flash com as condições de consolidação do corpo cerâmico a verde	51
5.5. Dependência da sinterização flash com a pressão durante a aplicação do campo elétrico	57
5.5.1. Sinterização <i>flash</i> dinâmica com pressão.....	58
5.5.2. Sinterização <i>flash isotérmica com pressão</i>	62
5.6. Dependência da sinterização flash com a densidade do pulso de corrente.	66
5.7. Comparação entre sinterização convencional e sinterização flash	73
6. CONCLUSÕES	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são conhecidos desde os tempos mais remotos, estando entre os materiais manufaturados mais antigos que se tem notícia. Seu nome é derivado da palavra grega *keramikos*, que significa matéria prima queimada ^[1], pois os utensílios feitos com esse material, como vasilhas e panelas, eram obtidos a partir da argila moldada e submetida à queima. Atualmente, pode-se classificar cerâmicas como materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após um tratamento térmico em temperaturas elevadas ^[2]. A maioria das pessoas acredita que uma cerâmica é um material frágil, com alto ponto de fusão, mal condutor de calor e de eletricidade, e não-magnético. Entretanto, pode-se encontrar materiais cerâmicos frágeis ou resistentes, opacos ou transparentes, isolantes, condutores ou semicondutores, com alto ou baixo ponto de fusão, monocristalinos, policristalinos, e compósitos, e com muitas outras características.

O setor cerâmico é muito amplo e heterogêneo, sendo possível dividi-lo em subsetores de acordo com matéria-prima, propriedades e área de utilização. Sendo assim, pode-se classificar as cerâmicas em: cerâmicas vermelhas, materiais de revestimento, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidro, cimento e cal, e cerâmica de alta tecnologia (ou cerâmica avançada) ^[2]. O setor de interesse neste trabalho são as cerâmicas avançadas, materiais muito utilizados e facilmente encontrados nas mais diversas áreas, como em implantes dentários e ósseos, sensores (umidade, gases e outros), capacitores, supercondutores, fibras óticas, membranas, combustíveis nucleares, e muitos outros. Esses materiais são desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de pureza controlada e por processos rigorosamente implementados.

Em geral, para fabricação de cerâmica são necessárias três etapas principais: síntese, conformação e sinterização.

Existem diferentes métodos de síntese que podem ser empregados para a obtenção do pó cerâmico, de acordo com o material precursor e as características finais desejadas, como por exemplo síntese de estado sólido, método sol-gel, deposição química de vapor, e o método hidrotermal. A conformação consiste em moldar o pó cerâmico no formato desejado, podendo ser utilizada a prensagem

simples ou isostática, extrusão, injeção, colagem de barbotina ou torneamento, obtendo assim a peça a verde.

Sinterização é tipicamente conhecida como um antigo campo da ciência dos materiais, no qual a maior parte das questões científicas estão respondidas e os processos podem ser facilmente otimizados. Entretanto, isso ainda não é uma verdade; embora se tenha um bom conhecimento dos parâmetros de sinterização, ainda há muitas questões em aberto [3].

A sinterização é uma técnica de processamento utilizada para produzir material com densidade controlada por meio de tratamento térmico [4], geralmente em alta temperatura. Existem diversos métodos de sinterização, sendo que o escolhido tem grande influência nas características finais do corpo cerâmico. Alguns dos métodos de sinterização mais comuns, que serão discutidos posteriormente, são sinterização convencional, sinterização assistida por pressão e sinterização assistida por campo elétrico.

Em 2010, M. Cologna, B. Rashkova e R. Raj apresentaram uma nova técnica de sinterização assistida por campo elétrico denominada sinterização *flash* [5], em que a densificação ocorre em poucos segundos, geralmente muito abaixo da temperatura usada na sinterização convencional. A sinterização *flash* tem atraído muita atenção atualmente devido à alta taxa de sinterização e ao menor consumo de energia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Processamento cerâmico*

A natureza da matéria-prima utilizada possui grande influência nas propriedades finais do componente cerâmico. Pureza, distribuição do tamanho de partícula, reatividade, estrutura cristalina, disponibilidade e custo devem ser considerados e cuidadosamente controlados [6].

Os pós cerâmicos podem ser fabricados por diferentes métodos que são divididos em três grandes classes: síntese em fase sólida, em fase líquida e em fase vapor [7].

A reação em estado sólido, método de síntese mais utilizado nas indústrias, consiste basicamente na reação entre precursores óxidos e/ou carbonatos. Para obtenção do pó cerâmico, os materiais passam por mistura, moagem e calcinação, muitas vezes sendo necessários mais de um ciclo para obter a reação em estado sólido. Esse método possui várias desvantagens, como possível formação de fases indesejáveis, tamanho de partícula não homogêneo, uso de altas temperaturas, além do longo tempo de processamento e possível contaminação química durante a moagem, sendo muito utilizado devido a fácil disponibilidade dos precursores óxidos e ao baixo custo para produção do pó, principalmente em escala industrial [8].

A síntese em fase líquida ocorre quando o pó final é obtido fazendo uso de soluções contendo os cátions necessários. Uma grande vantagem desse método é o aumento da taxa de difusão, principalmente por permitir a agitação do meio reacional, além de se obter um alto grau de homogeneidade química. Exemplos de métodos de síntese em fase líquida são reações sol-gel, hidrotérmicas e processos em meios fundidos.

A síntese em fase gasosa consiste em reações em que um ou mais reagentes se encontram na forma de vapor, sendo possível alcançar alta homogeneidade e controlar a estequiometria dos produtos finais. O principal método em fase vapor é a deposição química de vapor [7].

Embora seja importante conhecer muito bem o método de síntese utilizado para a obtenção do pó cerâmico, os métodos utilizados para determinar as características físicas, químicas, de fase e de superfície também são muito importantes. As

características do pó dependem do método utilizado para sintetizá-lo e influenciam no processamento da cerâmica. As características de maior interesse são tamanho, distribuição do tamanho e formato da partícula, nível de aglomeração, composição química, composição de fase e teor de pureza [7].

Após obter o pó com as características desejadas, é a vez da conformação, processo utilizado para dar forma às peças cerâmicas. Existem diferentes métodos de conformação, que podem ser classificados em 4 categorias: conformação com o uso de pressão, colagem de barbotina, colagem de fita e conformação plástica [6,9].

A conformação com uso de pressão, também conhecida como compactação, consiste em preencher um molde com o pó cerâmico, aplicar pressão e então efetuar a extração da peça cerâmica, também conhecida como amostra a verde, como são chamados os compactos cerâmicos porosos antes da sinterização [6,9]. É comum a inclusão de aditivos no pó cerâmico, como ligantes, plastificantes e lubrificantes, para facilitar o empacotamento das partículas e a interação do pó com o molde. A pressão pode ser aplicada em uma única direção (compactação uniaxial) ou em todas as direções (compactação isostática).

A compactação uniaxial consiste em compactar um pó em um molde rígido aplicando pressão em uma única direção por meio de um punção rígido.

Alguns dos principais defeitos que podem surgir na amostra a verde obtida por compactação uniaxial são trincas e laminações, causadas durante a eliminação da pressão ou durante a extração do molde, ou então densidade a verde diferente ao longo da peça, causada pelo atrito partícula-partícula e partícula-molde [6]. A variação de densidade ao longo da peça pode causar quebras e trincas durante a sinterização. Como mostrado na Figura 2.1, a pressão uniaxial aplicada em uma matriz cheia de pó será dissipada por atrito; sendo assim, uma quantidade substancial do pó receberá menos pressão do que a realmente aplicada. Essas áreas serão compactadas com uma densidade menor do que as áreas expostas a maior carga. A diferença da pressão recebida ao longo da amostra aumenta com o aumento da razão diâmetro/comprimento.

Figura 2.1 – Variação de pressão na compactação uniaxial devido ao atrito entre partículas e entre partícula e molde, o que leva a distribuição de pressão não uniforme no compacto (em %) [6].

A compactação uniaxial tem limitações, porém algumas dessas limitações podem ser superadas com a aplicação de pressão em todas as direções (compactação isostática a frio).

A compactação isostática a frio aumenta a uniformidade da amostra a verde. Existem dois tipos de compactação isostática a frio: em meio seco ou em meio úmido. Por via úmida, a amostra a ser compactada é inserida em um invólucro plástico a prova d'água. Este invólucro é então imerso em uma câmara de alta pressão contendo líquido incompressível (água, óleo hidráulico, glicerina) para que inicie o bombeamento hidráulico gerando aumento da pressão interna no líquido [9].

A colagem de barbotina, técnica de conformação também muito utilizada, consiste na preparação de uma mistura de água e pós (barbotina), que é vertida em um molde de gesso, permitindo que a umidade seja absorvida e que o pó fique no formato do molde, permitindo assim a produção de peças com formatos mais complexos com baixo custo, porém com uma precisão dimensional difícil de ser controlada. Na colagem de fita, uma mistura cerâmica é espalhada em uma superfície (normalmente teflon, celofane, ou acetato de celulose) até a espessura desejada, controlada por uma lâmina. Essa mistura cerâmica contém um ligante dissolvido em um solvente, sendo colocado ligante suficiente para que após a eliminação do solvente a fita resultante seja flexível e capaz de ser enrolada para ser utilizada

quando necessário. A conformação plástica consiste em produzir formas a partir de uma mistura de pós e aditivos que são deformáveis sob pressão [6,9].

Após a obtenção do compacto cerâmico a verde no formato desejado, este é tratado termicamente a fim de produzir a microestrutura desejada. Esse processo é chamado de sinterização e será discutido posteriormente.

As propriedades e características do corpo cerâmico sinterizado são muito importantes para sua aplicação final; sendo assim, é comum que o material passe por diversas análises antes de estar pronto para o uso específico pretendido. As características a serem analisadas dependem muito da aplicação do material, entre elas estão as propriedades mecânicas, como resistência à fratura, à tração, à corrosão e também a dureza do material, as propriedades físicas e químicas, como composição de fase, composição química elementar, condutividade elétrica e térmica, reatividade, estrutura cristalina, microestrutura e porosidade. Existem várias técnicas de caracterização que podem ser utilizadas para obter resultados sobre uma ou mais características do material. O importante é que a amostra final obtida seja estudada para que as propriedades finais desejadas sejam obtidas com reprodutibilidade.

Muitos estudos atualmente se concentram em dois processos cerâmicos: a) síntese do pó, com o intuito de obter pós mais puros, com tamanho e formato de partícula desejados e controle de fase secundária; e b) sinterização do compacto, a fim de se obter um material com microestrutura controlada e, conseqüentemente, com as propriedades de interesse para aplicação final. Além disso, ênfase tem sido dada a trabalhos de pesquisa em processamento coloidal, manufatura 4.0, internet das coisas (IoT – Internet of Things) e materiais para comunicação 5G.

2.2. Zircônia

A zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico muito utilizado, em função de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. O emprego diversificado da zircônia deve-se principalmente à sua alta tenacidade e resistência mecânica, uma boa relação peso/resistência mecânica, e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos.

O dióxido de zircônio ou zircônia, à pressão ambiente, possui três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável a partir da

temperatura ambiente até cerca de 1170°C. Com o aquecimento, a partir dessa temperatura há a transformação para a estrutura tetragonal. Esta fase tetragonal permanece estável até temperaturas em torno de 2370°C, quando há nova transformação para uma fase de estrutura cristalina cúbica, e assim se mantém até o ponto de fusão, em aproximadamente 2680°C [10].

A adição de íons de terras raras ou outros cátions aliovalentes à zircônia mostrou a estabilização da fase cúbica ou da tetragonal em temperaturas menores, incluindo temperatura ambiente, facilitando seu estudo [11].

A zircônia tetragonal policristalina é muito utilizada principalmente devido às suas excelentes propriedades mecânicas à temperatura ambiente [12] e por ser biocompatível. Devido a avanços tecnológicos, a partir de 1990 tornou-se possível sua utilização em implantes e próteses dentárias [13]. Geralmente é estabilizada com óxido de ítrio (3%-6% em peso), dando origem à Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria) [13].

A adição de cátions substitucionais na zircônia induz a geração de vacâncias de oxigênio para compensação de carga, o que faz da zircônia estabilizada um condutor de íons de oxigênio, sendo utilizada em sensores de oxigênio, em bomba de oxigênio para regulação da pressão parcial, e em células a combustível operacionais a altas temperaturas.

2.3. Sinterização

Existem várias definições de sinterização: sinterização é a consolidação que ocorre entre as partículas em alta temperatura [9,14], sinterização representa a diminuição da tensão superficial da área de contato entre partículas do pó, por meio do transporte de matéria pelos poros ou ao redor deles, em condições apropriadas de temperatura, pressão e atmosfera [15], sinterização consiste na densificação do compacto cerâmico com eliminação dos poros entre as partículas, e consequente retração, forte conexão entre as partículas e crescimento de grão [16], ou ainda uma técnica de processamento utilizada para produzir materiais com densidade controlada por meio de energia térmica [4].

Nesse processo, um conjunto de partículas é convertido em um objeto coerente de densidade e microestrutura controlada, em temperaturas elevadas (porém abaixo

do ponto de fusão) devido a tendência termodinâmica do sistema de partículas de diminuir sua superfície total e energia interfacial [4,17]. É importante lembrar que o objetivo final da sinterização não é a obtenção de um material denso, resistente e sem porosidade, embora muitos trabalhos busquem atingir essas características.

As diferentes variáveis que podem determinar a sinterabilidade e a microestrutura final do compacto sinterizado podem ser divididas em duas categorias: variáveis relacionadas ao pó cerâmico e às condições de sinterização. Entre as variáveis do material encontram-se a composição química do pó, o tamanho, a distribuição do tamanho e o formato da partícula, e o nível de aglomeração. Essas características podem influenciar na densificação e no crescimento de grão do compacto cerâmico. Entre as variáveis relacionadas ao processo de sinterização encontram-se temperatura de patamar de sinterização, tempo de patamar, taxa de aquecimento e de resfriamento, atmosfera e pressão [4].

A sinterização pode ser dividida, basicamente, em dois tipos: sinterização em estado sólido e na presença de fase líquida. Na primeira, o composto é densificado inteiramente no estado sólido sob ação da temperatura de sinterização, ou seja, todos os compostos envolvidos possuem temperatura de fusão acima da temperatura de sinterização, enquanto que a segunda é caracterizada pela presença de pelo menos um material na fase líquida, que se funde abaixo da temperatura de sinterização, e normalmente é utilizada para aumentar a densificação, diminuir a temperatura de sinterização, acelerar o crescimento de grão ou obter propriedades específicas do contorno de grão. Embora a sinterização em fase líquida permita melhor controle de microestrutura e diminua custos de processamento, ela pode degradar algumas importantes propriedades, como por exemplo as propriedades mecânicas [4,18].

O objetivo da sinterização é a diminuição da área de superfície, levando à diminuição da energia livre total (uma vez que superfície sempre traz excesso de energia devido à quebra de ligações). A energia de superfície está relacionada com a densidade de ligações interrompidas, e este valor varia de acordo com a orientação cristalina. A sinterização é um evento em um único sentido; uma vez iniciada, a energia de superfície é consumida por meio da ligação entre as partículas, resultando em uma ligação mais forte e, geralmente, mudanças dimensionais [18]. Sendo assim, quanto maior a energia de superfície, maior o potencial para que ocorra a sinterização [3].

A diminuição da energia de superfície é a força motriz global para a sinterização, porém ela não ocorre sem que haja forças motrizes locais, como a curvatura da superfície da partícula, a aplicação de pressão externa ou as reações químicas [3,7].

Para que a sinterização ocorra, é necessário que haja transporte de massa. Em sólidos cristalinos, a sinterização ocorre por processos de difusão envolvendo átomos, íons ou moléculas. A presença de defeitos no material permite a ocorrência da difusão [7].

Existem diferentes mecanismos responsáveis pelo transporte de massa na sinterização de estado sólido, que permitem entender como a massa flui durante a sinterização, diminuindo a energia do sistema. Esses mecanismos podem ser divididos em dois tipos: mecanismos de transporte de superfície e de volume [18].

Os poros são grandes acumuladores de vacâncias; sendo assim, os mecanismos de sinterização descrevem os movimentos das vacâncias e sua aniquilação durante o aquecimento. Os átomos e as vacâncias movem-se ao longo da superfície das partículas (difusão via superfície), pelos poros (evaporação-condensação), ao longo do contorno de grão (difusão via contorno de grão) e pela rede cristalina (difusão via volume).

O processo de transporte de superfície gera o pescoço entre as partículas, sem que haja retração da amostra, ou seja, promove a diminuição da área de interface sólido-vapor sem alterar o volume dos poros, uma vez que o fluxo de massa começa e termina na superfície. Os átomos são rearranjados, mas não há diminuição na concentração de vacâncias. Difusão via superfície e evaporação-condensação são dois exemplos de contribuições para a sinterização controlada por transporte de massa. A difusão via superfície é predominante na sinterização de baixa temperatura de muitos metais e cerâmicas, enquanto que a evaporação-condensação ocorre quando a pressão de vapor é elevada [18].

O processo de transporte de volume, entretanto, promove o crescimento de pescoço e a retração durante a sinterização. Para que a densificação ocorra, a matéria deve sair do interior da partícula e se depositar no pescoço. São importantes exemplos de mecanismos de transporte via volume, em materiais cerâmicos, a difusão via volume e a difusão via contorno de grão, o fluxo plástico e o fluxo viscoso [18].

A sinterização por estado sólido é normalmente dividida em três estágios: inicial, intermediário e final, como está exemplificado pela Figura 2.2. O estágio inicial de sinterização é caracterizado pelo crescimento do pescoço entre as partículas, o mecanismo de difusão de superfície é predominante e, portanto, há pouca retração, cerca de 3% apenas [4,7,9,18].

No estágio intermediário de sinterização, há um crescimento na largura do pescoço e a densificação pode chegar a 92%. Durante esse estágio os poros têm a forma tubular e começam a perder a conexão com a superfície externa (poros fechados). Os mecanismos de transporte via volume são dominantes no processo de transporte de massa, e próximo ao fim deste estágio é verificado o crescimento dos grãos [4,7,9,18].

Figura 2.2 – Esquema da evolução da microestrutura de um material cristalino durante os estágios de sinterização [4].

O estágio final de sinterização corresponde à eliminação da porosidade residual, que agora é totalmente isolada da superfície externa e aprisionam gases da atmosfera de sinterização, e principalmente ao crescimento de grãos [4,7,9,18].

2.3.1. Métodos de sinterização

O método de sinterização mais simples é o convencional, no qual o corpo cerâmico a ser sinterizado é colocado em um forno e aquecido até uma temperatura relativamente alta, porém abaixo de seu ponto de fusão, permanecendo nesta

temperatura durante um determinado tempo para que o processo de sinterização possa ocorrer.

Os métodos não convencionais de sinterização buscam meios de acelerar estes mecanismos de sinterização a fim de obter o material com as propriedades desejadas em temperaturas mais baixas, tempos menores ou com economia de energia. A utilização de campo elétrico, campo magnético, laser, plasma, pressão com e sem o uso do campo elétrico, aquecimento por micro-ondas, diferentes programações de tempo, temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento e atmosfera são exemplos de métodos não convencionais de sinterização.

Uma técnica muito utilizada para aumentar a taxa de densificação é a aplicação de pressão durante a sinterização. As técnicas envolvendo a aplicação externa de pressão são prensagem a quente, prensagem isostática a quente e forjamento a quente.

Na prensagem a quente, aquecimento e pressão são aplicados na amostra na forma de pó ou compacto dentro de uma matriz, normalmente de grafite. Essa técnica usa pressões de até 80 MPa [19]. Para prensagem isostática a quente, a amostra pode ser previamente sinterizada até o terceiro estágio de sinterização (~ 90% da densidade teórica) e é então inserida em compartimento de metal ou vidro e selada sob vácuo e então inserida em uma câmara de pressão. A pressão externa é aplicada por meio de um gás inerte aquecido e chega a 200 MPa [9]. Na técnica de forjamento a quente, a pressão é aplicada uniaxialmente, como na prensagem a quente, em uma amostra parcialmente sinterizada, porém sem o uso de uma matriz.

Devido à contínua demanda para o desenvolvimento de técnicas que efetivamente e previsivelmente controlem a microestrutura de pós processados, especialmente para materiais cristalinos, devido ao rápido crescimento de grão no estágio final de sinterização, pesquisas mostraram que a densificação de pós sob campo eletromagnético externo promove um controle preciso da microestrutura e permite a fabricação de materiais nanoestruturados [16].

O aquecimento por micro-ondas de um compacto cerâmico é muito diferente do aquecimento convencional. O uso de micro-ondas permite a transferência de energia diretamente para o material através da interação de moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico, diferentemente do aquecimento convencional que transfere calor de fora para dentro

por meio de irradiação, condução e convecção. Essa técnica permite o aquecimento de peças grandes e de formas variadas de maneira rápida e uniforme, sem a geração de elevados gradientes de calor que podem causar trincas ou danos às peças. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas de frequência entre 300 MHz e 300 GHz, o que corresponde a um intervalo de comprimento de ondas de 1 mm a 1 m [6,20,21].

A técnica de sinterização por micro-ondas é relativamente simples: a amostra a ser sinterizada é inserida em uma cavidade e uma radiação de micro-ondas é aplicada ao espécime, o que inicia o processo de densificação com uma taxa muito maior do que na sinterização convencional.

Outro processo de sinterização com auxílio de campo elétrico é a sinterização por centelha de plasma (*spark-plasma*), que foi inicialmente desenvolvida para sinterizar materiais de difícil densificação com microestrutura controlada. Nesse tipo de sinterização, o pó cerâmico é prensado a quente e a especificidade do processo é que o aquecimento da amostra se dá por passagem de corrente elétrica pela matriz de grafite, provocada pela aplicação de um campo elétrico. A passagem de corrente elétrica pode provocar taxas de aquecimento extremamente rápidas (normalmente até 600 °C/min) durante a consolidação do pó, em comparação com aquecimento convencional (2-30 °C/min). A combinação de rápido aquecimento com a alta pressão mecânica, alcançando até 2 GPa, promove uma rápida densificação em temperaturas normalmente centenas de graus abaixo da temperatura utilizada na prensagem a quente [6,16,22,23].

2.4. Sinterização flash

Sinterização *flash* é uma técnica de sinterização assistida por campo elétrico (FAST – *Field Assisted Sintering Technique*), que consiste em aplicar um campo elétrico, DC ou AC, em um compacto cerâmico, a verde ou pré-sinterizado, a fim de provocar a passagem de corrente elétrica, e aquecimento por efeito Joule com consequente sinterização. O campo pode ser aplicado durante o aquecimento da amostra (sinterização dinâmica), ou durante o patamar em uma temperatura fixa (isotérmica).

Os primeiros trabalhos que conduziram ao desenvolvimento da técnica de sinterização *flash* buscavam estudar a influência do campo elétrico na taxa de

sinterização da zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria [24-26]. Para isso, a amostra foi submetida a um baixo campo elétrico DC (~ 20 V/cm) durante todo o aquecimento, o que gerou um aumento da taxa de sinterização, como pode ser observado na Figura 2.4.

Figura 2.3 – Densidade relativa em função da temperatura em um experimento com taxa de aquecimento constante (Adaptado de Ref. [25]).

Estudando os compactos sinterizados, observou-se que ocorreu aumento da taxa de sinterização, pois o campo elétrico aplicado à amostra promoveu um retardamento na dinâmica de crescimento de grão, que acelera a densificação. Observou-se também que quanto maior o valor do campo elétrico, menor o tamanho médio de grão e, conseqüentemente, maior a taxa de sinterização.

Este estudo também foi realizado com campos AC [26,27], a fim de comparar a taxa de densificação das amostras submetidas a campos elétricos de natureza diferente. A Figura 2.4 apresenta os resultados obtidos.

Figura 2.4 – Densidade relativa de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sem aplicação de campo elétrico, com aplicação de campo DC e com aplicação de campo AC (60 Hz), em função da temperatura (Adaptado da Ref. [26]).

O aumento da taxa de sinterização da amostra submetida ao campo elétrico AC foi explicado por dois motivos: (a) a migração dos portadores de carga com campo AC ocorre apenas em pequenas distâncias e (b) o valor máximo de E é $\sqrt{2}$ vezes maior que o valor de E para DC [26].

O primeiro trabalho que apresentou a técnica de sinterização *flash* [5] buscava também estudar a influência do campo elétrico na sinterização da zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, e para isso aumentou o valor do campo elétrico DC aplicado à amostra, como mostra a Figura 2.5.

Figura 2.5 – Curvas de retração linear de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 submetida a sinterização sob ação de um campo elétrico DC com diferentes valores (Adaptado da Ref. [5]).

É possível observar que para valores mais altos de campo elétrico a sinterização ocorre quase que instantaneamente (como um *flash*), como está evidenciado pela reta quase vertical da retração linear. Neste regime, a temperatura de início da sinterização diminui com o aumento do valor do campo elétrico aplicado, eventualmente atingindo 850 °C quando o campo atinge 120 V/cm. Este método quase instantâneo de sinterização vem sendo chamado de sinterização *flash* (*flash sintering*).

Inicialmente foi proposto que a principal causa para a sinterização quase instantânea é o aquecimento Joule, que acelera a cinética de sinterização, impedindo o crescimento de grãos [5]. Outra possibilidade apresentada em alguns trabalhos é a nucleação de defeitos Frenkel (intersticiais e vacâncias), sendo que altos campos podem interagir com os campos intrínsecos da camada de carga espacial do contorno de grão, produzindo uma catastrófica mudança na difusão via contornos de grão [28-30].

Após a publicação do primeiro trabalho sobre sinterização *flash*, muitos outros começaram a surgir, buscando utilizar a técnica em outros materiais, estudar o efeito de cada grandeza (natureza e valor do campo elétrico, corrente, tamanho da partícula) na sinterização e buscando uma possível explicação para tal evento [31-37].

A maior parte dos estudos sobre sinterização *flash* buscou aplicar um campo elétrico DC à amostra até o início da passagem da corrente elétrica e, a partir deste instante, o campo elétrico aplicado era reduzido, a fim de manter o valor da corrente constante. Entretanto, um estudo mostrou uma ‘soldagem’ dos grãos da zircônia estabilizada com 8 mol% ítria quando submetida a um campo elétrico AC fixo e crescente corrente elétrica AC durante aproximadamente 60 segundos [32]. Isso ocorre, pois os contornos de grãos podem ser entendidos, eletricamente, como formadores de capacitâncias intergranulares. Com a passagem da corrente elétrica AC, essas capacitâncias são carregadas e descarregadas e, portanto, os portadores de cargas (íons presentes no contorno de grão) efetuam um movimento em dois sentidos. Sob alta corrente alternada, este movimento se torna cada vez mais intenso, gerando um intenso efeito Joule e podendo produzir uma rápida soldagem entre os grãos.

A sinterização *flash* de vários óxidos é invariavelmente acompanhada por um repentino aumento da condutividade elétrica. Essa observação requer um mecanismo

que possa explicar o aumento na condutividade elétrica simultâneo à aceleração da cinética do transporte de massa. Entretanto, o primeiro é controlado por rápido movimento dos portadores de carga, e o segundo por baixo movimento.

O aquecimento Joule é o caminho mais simples para explicar esse acoplamento entre transporte de massa e de carga [39,40]. Porém, de acordo com R. Raj [29], a temperatura atingida pelo compacto é apenas algumas centenas de graus acima da temperatura do forno, ainda muitas centenas de graus abaixo da temperatura necessária para sinterizar em poucos segundos. Sendo assim, alguns pesquisadores acreditam que somente o aquecimento Joule não pode explicar o fenômeno de sinterização *flash*. É proposto que o campo elétrico aplicado e a alta temperatura agem sinergeticamente para produzir uma avalanche de defeitos, como pares Frenkel, que aumentariam a taxa de transporte de massa, sinterizando em poucos segundos.

Alguns trabalhos realizados para estudar o efeito do tamanho de partícula [30], do valor do campo elétrico e da corrente elétrica limite [38] na sinterização *flash* sugerem a teoria da nucleação de defeitos Frenkel como principal causa da rápida sinterização.

De acordo com a Figura 2.6, quanto menor o tamanho de partícula das amostras, maior a densidade final do compacto e menor a temperatura em que ocorre o pulso de corrente.

Figura 2.6 – Curvas de retração linear em função da temperatura, de espécimes com quatro tamanhos de partícula submetidos a sinterização convencional e sinterização *flash* (Adaptado da Ref. [30]).

A potência dissipada foi praticamente a mesma, e como resultado o aquecimento da amostra produzido por efeito Joule também foi o mesmo. A temperatura das amostras, medida com um pirômetro, ficou muito abaixo da temperatura necessária para densificação em apenas poucos segundos, e apenas compactos com pós com menor tamanho de partícula atingiram a densidade máxima. O autor utiliza a nucleação de defeitos Frenkel para explicar esses resultados, uma vez que não houve diferença no efeito Joule sofrido pelas amostras. A baixa densidade atingida pelas amostras com maior tamanho de partícula é atribuída a maiores distâncias de difusão que necessitam de mais tempo para os defeitos chegarem aos poros.

De acordo com essas hipóteses, se uma avalanche de defeitos é responsável pelo grande aumento do coeficiente de autodifusão, então deveria haver um tempo de incubação para que ocorra o pulso de corrente em experimentos isotérmicos (campo elétrico é aplicado em temperatura constante), o que foi comprovado em alguns trabalhos [38]. De acordo com as pesquisas, quanto menor o valor do campo elétrico aplicado, maior será o tempo de incubação necessário para que ocorra a avalanche de defeitos e, conseqüentemente, o evento *flash*.

Entretanto um trabalho publicado recentemente [39], utilizando modelagem matemática e considerando apenas o efeito Joule, foi capaz de prever o comportamento de diversos parâmetros durante a sinterização do compacto e estimou a temperatura no interior da amostra.

Extrapolando os resultados de sinterização convencional, Raj estimou que seria necessária uma temperatura acima de 1900 °C para que a amostra de zircônia estabilizada com 3 mol% ítria atinja resultados similares apenas com aquecimento Joule, no curto período de tempo envolvido [29]. Acredita-se que esse valor é muito superior ao valor realmente atingido pela amostra, daí a necessidade de um novo mecanismo (defeitos Frenkel) responsável pela rápida sinterização. Porém, de acordo com Todd et al. [39], a temperatura real atingida pelo espécime é muito incerta, devido à dificuldade em medir amostras tão pequenas sob alta voltagem em um período tão curto. A estimativa da temperatura, apresentada em alguns trabalhos, necessária para que a sinterização ocorra apenas por aquecimento também está aberta a discussão, devido a grande diferença entre a escala de tempo do *flash* (~ segundos) para a

sinterização convencional (~ horas) e devido à complexa natureza da sinterização, que envolve vários processos competitivos.

É compreensível, portanto, que alguns pesquisadores considerem que a rápida sinterização é consequência, principalmente, de um considerável aumento na temperatura da amostra, resultante de um efeito Joule durante o evento, do que de um novo, e ainda não identificado, mecanismo.

Na introdução de seu artigo em 2016, Jha et al ^[41] resumem algumas descobertas de experimentos de sinterização *flash* recentes com zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria, separando a sinterização em três estágios, especificamente:

Estágio I: caracterizado pelo tempo de incubação, período que a amostra está em equilíbrio térmico com o forno e sob ação de um intenso campo elétrico. Nesse estágio a fonte de tensão está sob o regime de controle de tensão. Esse estágio pode durar de 1 segundo a várias horas.

Estágio II: caracterizado pelo rápido aumento da condutividade da amostra e, consequentemente, pelo aumento da corrente fornecida pela fonte. Nesse estágio a fonte de tensão troca o regime de controle de tensão para controle de corrente. Há uma rápida retração da amostra durante a passagem da corrente elétrica, promovendo uma taxa de sinterização de pelo menos 4 ordens de magnitude maior do que na sinterização convencional. Esse estágio dura aproximadamente 2 segundos e é onde efetivamente ocorre a sinterização *flash*.

Estágio III: Após a rápida retração, o corpo cerâmico ainda permanece sob ação do campo elétrico com a fonte de tensão no regime de controle de corrente. A condutividade da amostra ainda permanece alta e o efeito do campo elétrico na amostra permanece constante. Pode durar por tempo indeterminado.

A Figura 2.7 identifica os três estágios nos gráficos de campo elétrico, densidade de corrente, densidade de potência e densidade relativa da amostra durante a sinterização.

Figura 2.7 – Parâmetros durante a sinterização *flash* efetuada em forno com temperatura constante. [41].

Os materiais utilizados em diversos trabalhos para sinterização *flash* foram compactados em forma de barras [42], *dog-bone* [5] ou cilindros [32], normalmente com dimensões da ordem de mm. Como as fontes utilizadas em laboratórios fornecem tensões e correntes relativamente baixas, trabalhar com amostras de pequenas dimensões permite atingir valores maiores de campo elétrico e de densidade de corrente. O campo elétrico máximo inicial pode ser calculado com $E_0 = V/l$, sendo V a voltagem e l o comprimento da amostra entre os eletrodos. Sendo assim o campo elétrico pode ser aumentado ou diminuído alterando apenas as dimensões da amostra. A densidade de corrente é calculada com I/A , sendo I a corrente aplicada e A a área da seção transversal da amostra. Para obter valores mais intensos de campo elétrico e densidade de corrente, as amostras devem ser feitas com as menores dimensões possíveis, porém isso coloca em questão a relevância da rota de processamento de sinterização *flash* para amostras maiores, mais utilizadas em aplicações reais. Amostras no formato *dog-bone* não tem aplicações práticas, porém anormalidades observadas na microestrutura na parte central dessas amostras

possuem importantes implicações para futuras sinterizações *flash* em amostra com geometrias mais complexas. As amostras em formato cilíndrico possuem as dimensões necessárias para aplicações práticas.

Basicamente o aparato experimental para a sinterização *flash* consiste em um forno (de alta temperatura) e uma fonte de tensão conectada. Também são utilizados equipamento de monitoramento da voltagem, corrente e dimensões da amostra durante o tratamento térmico. Atualmente foi possível identificar três diferentes aparatos experimentais amplamente utilizados:

(a) forno resistivo tubular vertical em que amostras no formato *dog-bone* são suspensas horizontalmente por fios de platina que servem como eletrodo para aplicação do campo elétrico [5,27,35]. Esses fios são conectados a uma fonte de tensão com medidores de corrente e voltagem inseridos no circuito. Na base do forno tubular, uma câmera, com os filtros necessários, é posicionada para monitorar a retração da amostra durante a sinterização;

(b) um forno de dilatômetro adaptado [32] ou dispositivos similares [43,44] onde algum tipo de carga, geralmente muito baixa, é necessária para posicionar a amostra. Amostras cilíndricas são posicionadas entre dois eletrodos, normalmente de platina, apoiadas por barras de alumina. A fonte de tensão é conectada aos eletrodos de platina por meio de fios de platina. Normalmente não é possível observar a amostra, porém a densificação é medida quase instantaneamente por meio de sensores de deslocamento.

(c) aparato similar ao utilizado em sinterização por centelha de plasma (SPS) ou prensagem a quente. Essa montagem experimental foi usada em experimentos que utilizaram aparato comercial de SPS sem o molde de grafite e com altas taxas de aquecimento [45-49] e em uma montagem feita em laboratório usando um forno de indução [33]. O pó cerâmico é inserido em uma matriz isolante e os eletrodos são colocados no topo e na base dos punções de grafite que são conectados diretamente com a fonte de tensão. Não é possível observar a amostra durante o processo, sendo que o acompanhamento da sinterização se dá pela observação da corrente que passa pela amostra ou pela detecção de mudanças no deslocamento da matriz.

Além dessas montagens experimentais, há um trabalho publicado que promove a sinterização *flash* em uma amostra sem fazer contato com a mesma [50], utilizando plasma como meio de passagem de corrente para a amostra.

Um dos grandes desafios da sinterização *flash* é medir com precisão a temperatura da amostra. O uso de um pirômetro ótico [51] pode ser útil, porém nem sempre é possível devido as configurações experimentais utilizadas, lembrando que existe uma grande variação de temperatura mesmo a pequenas distâncias da amostra, sendo ainda necessário considerar que a temperatura no interior da amostra é muito diferente da temperatura em sua superfície.

2.5. Caracterização elétrica

A espectroscopia de impedância foi introduzida como uma técnica precisa de determinação da condutividade de eletrólitos sólidos por Bauerle [52] em 1969. Desde então tem se tornado uma ferramenta muito importante no estudo de materiais, pois seus resultados podem frequentemente ser relacionados com a microestrutura, composição de fases, homogeneidade, e o teor de pureza do material analisado.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar um sinal alternado de baixa amplitude (para evitar respostas não lineares), medir a corrente correspondente e determinar a variação da impedância $Z(\omega) = \text{Re } Z + i \text{Im } Z$, com a frequência [53]. O diagrama de impedância consiste em um plano complexo $\text{Im } Z \times \text{Re } Z$, no qual a extremidade do vetor impedância descreve a curva característica em função da frequência. O diagrama de impedância de um monocristal dielétrico é um semicírculo no primeiro quadrante [54] (Figura 2.8a) e corresponde a um circuito equivalente constituído de uma resistência em paralelo com uma capacitância. Para um dielétrico policristalino, composto por grãos e contornos de grão, é possível observar dois semicírculos no diagrama de impedância (Figura 2.8b).

Figura 2.8 – Diagramas de impedância de amostras de zircônia estabilizada com ítria (10 mol% Y_2O_3) a 415 °C (o número indica o logaritmo da frequência de medida): (a) monocristalina, (b) amostra sinterizada, (c) circuito equivalente que fornece, aproximadamente, o mesmo diagrama da amostra sinterizada [56].

O comportamento elétrico apresentado no diagrama de impedância (Figura 2.8b) pode ser associado a circuitos RC equivalentes (Figura 2.9c), no qual se tem uma resistência R em paralelo com uma capacitância C , resultado da resistência e das propriedades dielétricas do material analisado.

Na representação em admitância, $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$, os diâmetros dos semicírculos representam as condutâncias Σ e a resposta dos contornos de grão é caracterizada por uma condutância de bloqueio Σ_{cg} . O termo capacitivo C_{cg} associado a este bloqueio é obtido na relação $(2\pi C_{cg} f_{0cg} / \Sigma_{cg}) = 1$, na qual f_{0cg} é a frequência no apex do semicírculo. As medidas ac podem também ser analisadas em planos complexos de admitância $Y(\omega) = \text{Re } Y + i \text{Im } Y = 1/Z(\omega)$ e de módulo $M(\omega) = \text{Re } M + i \text{Im } M = i \omega C Z(\omega)$, sendo C a capacitância da célula vazia [55].

O ângulo de descentralização (Figura 2.8a e 2.8b) do semicírculo formado está relacionado com a homogeneidade da microestrutura da amostra. Em um circuito

ideal, composto por um capacitor em paralelo com um resistor, o centro do semicírculo se encontra no eixo x. Um monocristal apresenta valores baixos para o ângulo de descentralização, próximos a zero, pois não possui contornos de grão, enquanto que amostras policristalinas apresentam valores superiores a zero, sendo que quanto maior a heterogeneidade, maior o valor do ângulo.

Estudos mostram que, além dos grãos e contornos de grãos, também é possível utilizar a espectroscopia de impedância para caracterizar fraturas, poros e outros defeitos de microestrutura em materiais cerâmicos [54, 56-58].

2.5.1. Contorno de grão e camada de carga espacial

Foi Frenkel quem primeiro mostrou que cristais iônicos puros, nos quais os defeitos Schottky predominam, no equilíbrio térmico, possuem uma superfície carregada e uma região de carga espacial de sinal oposto adjacente à superfície como consequência dos diferentes valores de energia livre de formação da vacância do ânion e do cátion [59].

De um ponto de vista estrutural, um contorno de grão é uma zona de desalinhamento cristalográfico possível de se observar em microscópio eletrônico de transmissão. Em equilíbrio termodinâmico, o núcleo do contorno de grão de um cristal iônico possui uma carga elétrica devido ao excesso de íons de um determinado sinal, sendo que essa carga é compensada por uma camada de carga espacial adjacente de sinal oposto [60,61].

Devido a esse núcleo do contorno de grão estar carregado, a concentração de defeitos puntiformes carregados na camada de carga espacial aumenta, quando comparado com o valor do *bulk*, para que haja compensação de carga. Como demonstrado por Waser [62] e Maier [63], o aumento ou a diminuição dos portadores de carga na camada de carga espacial influencia significativamente as propriedades elétricas de espécimes iônicos policristalinos e condutores mistos.

Estruturalmente, a camada de carga espacial pertence ao *bulk*, porém eletricamente, uma camada de carga espacial pertence ao contorno de grão. Sendo assim, um “contorno de grão elétrico” consiste em um núcleo de contorno de grão com duas camadas de carga espacial adjacentes [60,61], como ilustrado na Figura 2.9. Dessa forma, a espessura do contorno de grão elétrico é $\delta_{CG} = 2.\lambda^* + b$, onde λ^* é a

espessura da camada de carga espacial e b a espessura do núcleo de contorno de grão [64].

Figura 2.9 – Representação esquemática do “contorno de grão elétrico”, constituído de um núcleo de contorno de grão e duas camadas de carga espacial adjacentes. Na interface entre a camada de carga espacial e o núcleo de contorno de grão $x = 0$, enquanto que para regiões distantes $x = \infty$. (b) representação esquemática dos perfis de vacância de oxigênio na camada de carga espacial e no núcleo do contorno de grão (Figura adaptada da Ref. [64]).

A espessura do “contorno de grão elétrico” pode ser bem larga, dependendo das circunstâncias, chegando a 140 nm para titanato de estrôncio dopado com ferro [63]. Em contrapartida, um “contorno de grão cristalográfico” normalmente possui 1 nm de espessura. Portanto, com base nesses valores para a espessura do contorno de grão, é possível ver que contorno de grão *cristalográfico* e *elétrico* são conceitos diferentes.

Na espectroscopia de impedância, quando nos referimos ao bloqueio do contorno de grão, ou a resistividade do contorno de grão, estamos nos referindo a esse “contorno de grão elétrico” que engloba o núcleo do contorno de grão (zona de desalinhamento cristalográfico) carregado positivamente, provavelmente devido ao acúmulo de vacâncias de oxigênio, e duas regiões de carga espacial, local com um acúmulo de ítrio e com depleção de vacâncias de oxigênio que dificulta o transporte dos portadores de carga [60,61,64].

3. OBJETIVO

O objetivo principal foi o estudo da relação microestrutura-comportamento elétrico dos grãos e dos contornos de grão de cerâmicas de zircônia: 3 mol% ítria sinterizadas convencionalmente e sob aplicação de campo elétrico.

Os objetivos específicos foram analisar a dependência da sinterização assistida por campo elétrico com:

- Frequência do campo elétrico
- Campo elétrico AC e DC
- Tempo sob campo elétrico
- Condições de compactação
- Aplicação de carga durante a aplicação de campo elétrico
- Limite do valor de densidade de corrente elétrica

4. EXPERIMENTAL

4.1. Pós cerâmicos

Para estudo da sinterização ativada por campo elétrico foi utilizado pó comercial de zircônia tetragonal, ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 (TZ-3YB-E Tosoh, Japão), com tamanho médio de partícula 40 nm, área de superfície específica $16 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade teórica $6,05 \text{ g/cm}^3$, tendo em sua preparação a adição de ligante orgânico para facilitar o empacotamento das partículas durante a preparação do compacto a verde.

O material de partida foi caracterizado quanto ao comportamento térmico por meio da técnica de análise termogravimétrica e térmica diferencial (Netzsch, STA 409E). Utilizando alumina como material de referência, as medidas foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 1400°C com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético ($5 \text{ mL}/\text{min}$).

A fim de conformar pós cerâmicos para sinterização e análise, o material foi compactado uniaxialmente (prensa Kratos) a 50 MPa por 1 minuto em matrizes metálicas com tamanho de amostra de 10 e 5 mm de diâmetro, e isostaticamente (prensa National Forge Company) a 200 MPa.

Após a compactação as amostras foram submetidas a medidas de diâmetro, espessura (micrômetro Tesa) e massa (balança analítica digital Mettler Toledo AB204) para cálculo de densidade aparente a verde.

4.2. Sinterização

Os compactos cerâmicos foram sinterizados pelo método convencional e pelo método de sinterização assistida por campo elétrico. Para ambos os métodos foram utilizados dois fornos: dilatômetro vertical (Anter 1161) e forno resistivo vertical (ForteLab FE50RPN)

4.2.1. Dilatômetro

Neste tipo de experimento a amostra foi inserida em um dilatômetro vertical com precisão de 0,5 μm , para monitorar a retração durante a sinterização. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada em todos os experimentos foi 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com temperatura de patamar 1000 $^{\circ}\text{C}$ e 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Dentro do dilatômetro, a amostra foi posicionada entre dois eletrodos de platina, conforme ilustra a Figura 4.1. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de tensão, para aplicação de uma voltagem elétrica, gerando o pulso de corrente elétrica para a sinterização.

Figura 4.1 – Esquema representativo do forno do dilatômetro utilizado nos experimentos.

Foi possível acompanhar a temperatura da amostra por meio de um termopar com a extremidade sensível posicionada a 5 mm da amostra.

Esta montagem experimental também foi utilizada para experimento de sinterização assistida por campo elétrico com análise de espectroscopia de impedância *in situ*. Para que isso fosse possível, os fios de platina foram conectados ao analisador de impedância (Hewlett Packard 4192A) e foram efetuadas medidas durante o aquecimento (antes da aplicação do campo elétrico) e resfriamento (após a aplicação do campo elétrico) da amostra.

4.2.2. Forno ForteLab vertical

Nesse experimento, uma câmara porta-amostra de alumina foi projetada e construída conforme ilustra a Figura 4.2.

Figura 4.2 – Esquema representativo da câmara porta-amostra construída para realização de experimentos de sinterização assistida por campo elétrico.

A amostra é inserida entre dois discos de platina, e esses discos são conectados a uma fonte de tensão, por meio de fios de platina. A temperatura da amostra pôde ser acompanhada por meio de um termopar com a extremidade sensível localizada próximo a amostra.

Para realização dos experimentos o porta-amostra foi inserido no interior do forno vertical e aquecido a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de aplicação do campo elétrico.

4.3. Fontes de tensão

Foram utilizadas três fontes de tensão elétrica:

4.3.1. Fonte não comercial

É uma fonte de tensão projetada para aplicar voltagens AC de até 70 V com frequência variando de 500 Hz a 1000 Hz e limite de corrente até 5 A. Quando a corrente elétrica, que flui pela amostra promovendo a sinterização, atinge um valor pré-fixado, a fonte é automaticamente desligada, sendo necessário ligá-la

manualmente quantas vezes forem necessárias para que seja atingida a retração desejada, ou atingido o tempo total da amostra sobre influência do campo elétrico AC. Dessa forma, a amostra fica submetida a diversos pulsos de tensão, que geram pulsos de corrente.

4.3.2. Fonte Pacific

Fonte Pacific Power Source 118-ACX, é projetada para aplicar voltagens AC de até 100 V, com frequência variando de 15 Hz a 1200 Hz, e limite de corrente de 20 A. Neste caso, quando a corrente elétrica atinge um valor pré-fixado, a tensão aplicada é diminuída a fim de manter a corrente constante. Desse modo, há um pico de potência, que ocorre quando há a mudança do regime de controle de tensão para controle da corrente, e então passa a um estado quase constante de potência.

4.3.3. Fonte Sorensen

Fonte Sorensen by Ametek XG 100-15, é projetada para aplicar voltagens DC de até 100 V com limite de corrente elétrica 15 A. Assim como para a fonte Pacific, a tensão escolhida é aplicada à amostra até que ocorra a passagem da corrente elétrica limite escolhida para o experimento. Quando este valor é atingido, a fonte é automaticamente reprogramada para diminuir o valor da tensão aplicada a fim de manter constante a corrente limite.

4.4. *Caracterização dos compactos sinterizados*

Após as sinterizações, todas as amostras foram submetidas a medidas de espessura e diâmetro com um micrômetro (Tesa), e de massa com uma balança analítica digital (Mettler Toledo AB204) para cálculo da densidade geométrica.

Haja vista a porosidade existente nas amostras sinterizadas, apenas o cálculo de densidade geométrica não é suficiente para determinar com precisão seu valor. Dessa forma, medidas de parâmetros para cálculo da densidade pela técnica de Arquimedes em meio líquido (água) também foram feitas. Nesse método, a amostra é imersa em água destilada, fervida para que o líquido seja introduzido nos poros abertos, e resfriada ao ar. Quando em temperatura ambiente, são feitas as determinações das massas imersa (m_i) e úmida (m_u) e registrada a temperatura da

água e do ar, para a determinação da densidade. A amostra é então colocada em estufa para secagem e posterior medição da massa seca (m_s). A densidade hidrostática (ρ_h) é determinada pela equação:

$$\rho_h = \frac{\rho_l \cdot m_s - \rho_{ar} \cdot m_i}{m_u - m_i}$$

sendo m_i , m_u , m_s , massa imersa, úmida e seca, respectivamente, ρ_l a densidade no líquido e ρ_{ar} a densidade do ar.

Para as medidas elétricas das cerâmicas sinterizadas por *flash*, foram pintadas as faces paralelas com prata coloidal, sendo efetuado tratamento térmico a 250 °C/15 min para eliminação do componente orgânico. As medidas foram feitas em câmara porta-amostra de alumina e inconel, conforme ilustra a Figura 4.3, que possibilita a colocação de 3 amostras, inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente.

Figura 4.3 – Esquema da câmara porta-amostra de alumina e inconel utilizada para medidas de espectroscopia de impedância.

A temperatura foi monitorada com termopar de cromel-alumel, cuja força eletromotriz é obtida em um multímetro Agilent 970E. O comportamento elétrico foi analisado por espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, entre 370 °C e 450 °C em analisador de impedância Hewlett Packard 4192A com controlador HP 360 da série 900. Um programa especial foi utilizado para coleta de dados $[-Z''(\omega) \times Z'(\omega)]$, na qual Z'' e Z' são as componentes imaginária e real da impedância, e deconvolução dos diagramas de impedância [65].

Após as medidas elétricas, as amostras foram seccionadas em cortadora Isomet (Buehler) com disco adiamantado tanto paralelamente à superfície plana quanto perpendicularmente, para observação da superfície interna da amostra . Após este processo, as amostras foram embutidas em resina para facilitar o polimento sequencial com pastas adiamantadas de 15, 6 e 1 μm . Após o polimento, foi feito o ataque térmico (1300 °C por 15 min) para revelar os contornos de grão. Os compactos foram observados em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG, FEI Inspect F50). O tamanho médio de grão das amostras polidas e atacadas foi determinado por meio do método de Mendelson [66].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dependência da sinterização flash com a frequência do campo elétrico

A Figura 5.1 apresenta os resultados de dilatometria de cinco experimentos efetuados com amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 . Em três deles as amostras foram submetidas ao campo elétrico AC de 100 V/cm por 5 min (fonte de tensão não comercial) com frequências fixas em 500, 750 e 1000 Hz quando a temperatura da amostra atingiu 1100 °C, limitando a corrente em 1 A. Em outro experimento a amostra foi submetida a um campo elétrico DC (fonte de tensão Sorensen), também de 100 V/cm por 5 minutos, quando a amostra atingiu 1100 °C. Em um último experimento a amostra foi submetida apenas ao tratamento térmico de aquecimento e resfriamento a 10 °C/min e patamar de 1100 °C por 5 min (sinterização convencional).

Figura 5.1 – Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente e com o aplicação de campo elétrico AC de 100 V/cm, e frequência de 500, 750 e 1000 Hz, e campo DC de 100 V/cm. Temperatura do forno durante a sinterização: 1100 °C.

A amostra submetida apenas a sinterização convencional retraiu 4,3%. A aplicação de um campo elétrico AC de 100 V/cm promoveu aumento na retração dos compactos, alcançando 6,2%, 13,9% e 20,1% para frequências de 500 Hz, 750 Hz e 1000 Hz, respectivamente. Quanto maior a frequência do campo elétrico aplicado, maior a retração final da amostra, sendo o limite de retração obtido pela amostra submetida ao campo elétrico DC.

A região intergranular (interface/contorno de grão) é considerada o caminho mais fácil para a passagem de corrente elétrica pela amostra. Acredita-se que os portadores de carga do pulso de corrente elétrica, resultante da aplicação do campo, colidem com os íons nas superfícies dos grãos gerando aquecimento Joule, de acordo com mecanismo recentemente proposto por Narayan ^[67,68]. Além disso, é possível que o aquecimento Joule difunda de volta ao *bulk* as espécies químicas localizadas na região de carga espacial nos contornos de grãos.

A sinterização *flash* com campo elétrico DC parece promover a máxima retração da amostra, quando comparado com a sinterização AC. Isso ocorre devido a maior potência fornecida ao sistema ao ser aplicado um campo elétrico de corrente contínua, fornecido por $P_{AC} = V.I.\cos(\Phi)$, isto é, $0 \leq P_{AC} \leq P_{DC}$ ^[69].

As superfícies, polidas e atacadas termicamente, das amostras de zircônia-ítria submetidas a sinterização *flash* isotérmica com aplicação de campo elétrico AC em 1100 °C foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. A Figura 5.2 apresenta imagens destas superfícies.

Figura 5.2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de 100 V/cm a 1100 °C. 500 Hz (a), 750 Hz (b) e 1000 Hz (c).

As amostras sinterizadas sob 500, 750 e 1000 Hz apresentaram diferentes características em suas microestruturas, o que está de acordo com a dependência da retração final com a frequência do campo elétrico aplicado. Quanto maior a frequência, menor o teor de poros. Medidas do tamanho médio de grão foram efetuadas e foram obtidos os valores de 95 ± 28 e 139 ± 61 nm para as amostras sinterizadas com frequência do campo elétrico AC de 750 e 1000 Hz, respectivamente. O tamanho médio de grão está na escala nanométrica, como esperado e já reportado em diversos experimentos em que amostras de zircônia-ítria são submetidas a sinterização *flash* [5,30,37,38,43]. Na Figura 5.3 estão os histogramas obtidos com os valores de tamanho de grão.

Figura 5.3 - Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ sinterizadas sob aplicação de 100 V/cm a 1100 °C com frequências de 750 Hz (a) e 1000 Hz (b).

A distribuição do tamanho de grão é homogênea, mostrando que o tempo decorrido durante o pulso de corrente elétrica não é suficiente para crescimento significativo de grão na zircônia estabilizada com ítria. Poros nanométricos estão aleatoriamente distribuídos pela superfície, e para a frequência de 1000 Hz (Figura 5.2c), concentrados em junções triplas de grãos. Maiores valores de tamanho de grão são obtidos pra maiores frequências por causa da maior quantidade de calor nas amostras, por efeito Joule.

A condutividade elétrica de condutores iônicos depende da porosidade. Os poros agem como isolantes, inibindo o transporte dos portadores de carga [57]. A Figura 5.4 apresenta os diagramas de espectroscopia de impedância de ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ sinterizadas aquecendo até 1100 °C e aplicando um campo elétrico AC com frequências de 500, 750 e 1000 Hz e um campo elétrico DC, ambos no valor de 100 V/cm, e também da amostra sinterizada sem aplicação do campo.

Figura 5.4 – Diagramas de impedância medidos a 450 °C de amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com auxílio de campo elétrico. Condições experimentais: sem aplicação de campo elétrico (a); com aplicação de 100 V/cm de frequência 500 Hz (b), 750 Hz (c) e 1000 Hz (d) e aplicação de campo elétrico DC de 100 V/cm. Temperatura do termopar durante a sinterização: 1100 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz). Todas as figuras mostram a deconvolução dos diagrams em região de alta e baixa frequência.

Todos os diagramas consistem aparentemente de dois semicírculos, um em alta frequências, correspondendo à resposta elétrica dos grãos, e outro, em baixas frequências, correspondendo ao bloqueio dos íons de oxigênio nas regiões de interface. A deconvolução desses diagramas permitiu avaliar os valores das componentes intergranular e intragranular da resistividade total, que estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resistividade do grão e da interface das amostras sinterizadas com diferentes valores de frequência e para a amostra sinterizada com campo elétrico DC.

	$\rho_{\text{Grão}}$ (kΩ.cm)	$\rho_{\text{Interface}}$ (kΩ.cm)
500 Hz	9,3	38,9
750 Hz	5,0	12,1
1000 Hz	4,1	5,2
DC	4,1	10,9

Há uma diminuição na contribuição intergranular para a resistividade total, evidenciando o efeito do pulso de corrente elétrica na diminuição do teor de poros (efeito principal) e da área de interface (efeito secundário). É interessante notar que a amostra submetida a sinterização com campo elétrico DC apresenta a mesma resistividade da região do grão quando comparada com a amostra sinterizada com campo elétrico AC na frequência de 1000 Hz, porém sua resistividade na região da interface é quase o dobro, evidenciando que o campo elétrico AC teve efeito adicional mais intenso na região de contornos de grão, promovendo a sinterização e diminuindo sua resistividade.

A capacitância C associada à contribuição da região intergranular para a resistividade total foi obtida utilizando a equação $2 \cdot \pi \cdot f_0 \cdot R \cdot C = 1$, sendo f_0 a frequência no *apex* do semicírculo de baixas frequências referente à região intergranular e R a resistência medida pela intersecção do semicírculo com o eixo real [70]. A distância intergranular aparente δ , plotada na Figura 5.5, foi obtida utilizando a equação $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S / \delta$, sendo $\epsilon_0 \cong 8,854 \times 10^{-12}$ F/m [71], $\epsilon = 35$ [72], e S representa a área da seção transversal da amostra sinterizada. Os valores da retração e da densidade aparente das amostras estão representadas em função da frequência, sendo que a inclinação da curva é similar para ambos parâmetros

Figura 5.5 – Retração final (quadrado), densidade aparente (triângulo) e distância média intergranular δ (círculo) de amostras sinterizadas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 em função da frequência do campo elétrico aplicado.

Na mesma figura está apresentada a distância média intergranular δ , obtida a partir dos diagramas de espectroscopia de impedância. Esse parâmetro diminui com o aumento da retração e densidade do compacto cerâmico, como esperado. A densidade aparente típica (90% D.T.) e tamanho médio de grão (100-600 nm) para amostras sinterizadas de zircônia dopada com 3 mol% de ítria são similares aos valores reportados em outros trabalhos [30,37,38,43].

Obteve-se evidência experimental da dependência da retração da amostra com a frequência do campo elétrico aplicado na sinterização sem pressão assistida por campo elétrico. Sinterizando amostras similares, à mesma temperatura, sob o mesmo valor de campo elétrico, observou-se maior retração quanto maior a frequência do campo; além disso, há um aumento na condutividade elétrica total. É proposta uma explicação baseada no aumento da taxa de colisões inelásticas dos portadores de carga com os defeitos localizados nas interfaces (contornos de grão) com o aumento da frequência do campo elétrico. Essas colisões geram aquecimento Joule, que é o efeito principal resultante da aplicação de um campo elétrico nas cerâmicas policristalinas de zircônia. Esse calor adicional pode promover a difusão das espécies químicas localizadas na região de carga espacial, de volta ao grão [73,74], diminuindo o bloqueio dos íons oxigênio nos contornos de grão e, conseqüentemente, aumentando a sua condutividade.

5.2. *Comparação entre sinterização flash com campo AC e campo DC*

Com o intuito de avaliar as principais diferenças microestruturais e elétricas em amostras submetidas a sinterização assistida por campo elétrico DC e AC, dois experimentos foram efetuados: amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 foram sinterizadas com campo elétrico DC (fonte de tensão Sorensen) e AC (fonte de tensão Pacific) de 200 V/cm com tempo de patamar de ~ 30 segundos e corrente limite de 2 A (~ 100 mA/mm²), sendo que a amostra submetida ao campo AC foi sinterizada com frequência de 1000 Hz. A Figura 5.6 apresenta os resultados de dilatometria da amostra submetida ao campo elétrico quando a temperatura do forno atingiu 1000 °C.

Figura 5.6 – Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de campo elétrico DC de 200 V/cm, por 30 segundos, com limite de corrente de 2 A, e com campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, por 30 segundos com limite de corrente de 2 A. Temperatura do forno durante a sinterização: 1000 °C.

Assim como observado na Figura 5.1, a amostra sinterizada com campo elétrico DC retraiu mais que a amostra sinterizada com campo AC de frequência 1000 Hz, sendo que as duas apresentaram valores bem próximos de retração máxima, como esperado, uma vez que para valores altos de frequência, a energia térmica transferida a amostra se aproxima da energia transferida pela aplicação do campo DC. A densidade relativa final, obtida pelo método de Arquimedes, para a amostra sinterizada com campo DC foi de 94,3% da densidade teórica, enquanto que a amostra sinterizada com campo AC atingiu 89,6%.

A Figura 5.7 mostra as imagens da superfície polida e atacada das duas amostras sinterizadas.

Figura 5.7 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, da superfície polida e atacada termicamente das amostras sinterizadas com aplicação de campos elétricos AC (a) e DC (b).

Apesar de ambas amostras terem ficado sob ação do campo elétrico de mesma intensidade, sob o mesmo valor de corrente limite e durante o mesmo tempo, a amostra sinterizada com campo elétrico AC apresenta tamanho de grão menor, quando comparado com a sinterizada com campo DC. Medidas do tamanho médio de grão foram efetuadas e foram obtidos os valores de $0,59 \pm 0,28$ e $1,00 \pm 0,61$ μm para as amostras sinterizadas com campo elétrico AC e DC, respectivamente. Na Figura 5.8 estão os histogramas obtidos com os valores de tamanho de grão.

Figura 5.8 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de campos elétricos AC (a) e DC (b).

A amostra sinterizada com aplicação do campo elétrico DC apresentou distribuição mais larga de tamanhos de grão quando comparada com a amostra

sinterizada com campo elétrico AC de mesma intensidade e mesmo valor de corrente elétrica limite, mostrando que o campo elétrico DC forneceu efeito Joule mais intenso e não uniforme, quando comparado com a sinterização com aplicação de campo elétrico AC. Esse resultado mostra a importância da sinterização flash com campo elétrico AC para a obtenção de peças cerâmicas homogêneas.

A Figura 5.9 apresenta os diagramas de impedância das duas amostras sinterizadas com campos elétricos DC e AC.

Figura 5.9 – Diagramas de impedância medidos a 398 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campos elétricos DC e AC. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).

Ambos diagramas consistem em dois semicírculos, um em altas frequências, correspondendo à resposta elétrica dos grãos, e outro em baixas frequências correspondendo à resposta elétrica da área de interface. Observa-se uma diferença principalmente na região de baixas frequências. A deconvolução dos diagramas de impedância foi feita para obter os valores dos componentes intergranular e intragranular da resistividade total da amostra, que estão apresentados da Figura 5.10, juntamente com os gráficos de Arrhenius das resistividades.

Figura 5.10 – Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC e DC.

Não há diferença na resistividade do grão entre as amostras sinterizadas com campos de natureza diferente. Entretanto, a resistividade da área de interface (contornos de grão e poros) é maior para a amostra sinterizada com campo elétrico AC, possivelmente devido a diferença no tamanho de grão entre as amostras. Por possuir grãos menores, a amostra densidade de contorno de grão é maior para amostra sinterizada com campo elétrico AC, aumentando assim a região de bloqueio. Os gráficos de Arrhenius da resistividade intergranular foram normalizado com relação ao tamanho médio de grão das amostras sinterizadas e estão apresentado na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Gráficos de Arrhenius normalizados da resistividade intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campos elétricos AC e DC.

Ao normalizar os valores de resistividade, observa-se que os dois espécimes possuem o mesmo valor de resistividade do contorno de grão. Os valores da energia de ativação para a condução no grão e nos contornos foram calculados para ambos os casos e estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC e DC.

Região	Campo E	Energia de Ativação (eV)
Grão	AC	$0,80 \pm 0,01$
	DC	$0,76 \pm 0,01$
Contorno	AC	$0,90 \pm 0,02$
	DC	$0,98 \pm 0,01$

As energias de ativação para condução no grão e no contorno apresentam valores um pouco abaixo do reportado [75] de 0,86 eV e 1,09 eV, sendo uma possível evidência da influência da corrente elétrica na região de carga espacial, promovendo a difusão das espécies químicas de volta ao grão, diminuindo o bloqueio dos íons oxigênio nos contornos de grão [73,74] e sua energia de ativação.

Sendo assim, as amostras sinterizadas com campos elétricos de natureza diferentes apresentam densidades e comportamento elétrico similares, sendo que a amostra sinterizada com campo elétrico DC apresenta tamanho médio de grão maior, assim como uma distribuição de tamanho de grão mais heterogênea.

5.3. Dependência da sinterização flash com o tempo de aplicação do campo elétrico

Duas amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 foram preparadas nas mesmas condições de compactação para análise da influência do tempo de aplicação do campo elétrico na sinterização *flash* isotérmica. Para isso, as amostras foram aquecidas a 10 °C/min até 1000 °C, sendo nessa temperatura aplicado um campo elétrico de 200 V/cm (fonte de tensão Pacific), 1000 Hz, com 2 A ($\sim 110 \text{ mA/mm}^2$) de corrente limite por 5 minutos e por 1 hora. A Figura 5.12 apresenta os perfis de campo elétrico e de corrente elétrica aplicados à amostra quando a temperatura do forno atingiu 1000 °C.

Figura 5.12 – Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante 5 min (a) e 60 min (b) a 1000 °C.

Os perfis de campo elétrico e de corrente para as duas amostras são similares, ambos possuem um pequeno tempo de incubação, sendo que após a passagem de corrente elétrica o valor do campo elétrico foi diminuído a fim de manter constante a corrente elétrica limite. A Figura 5.13 apresenta as curvas dilatométricas desses dois experimentos efetuados com diferentes tempos de patamar.

Figura 5.13 – Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com o auxílio de campo elétrico com patamar de 5 e 60 minutos em 1000 °C.

É interessante observar que o tempo de patamar não influencia na retração final da amostra, uma vez que grande parte de sua retração ocorre quase que instantaneamente com a passagem de corrente elétrica (Estágio 2 ^[41]). A densidade aparente das duas amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes e foram obtidos os valores de 92% e 90% da densidade teórica para as amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico por 5 e 60 minutos, respectivamente.

A Figura 5.14 apresenta imagens da superfície polida e atacada termicamente de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com diferentes tempos de patamar.

Figura 5.14 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizada com aplicação do campo elétrico em 1000 °C, com 5 (a) e 60 minutos (b) de tempo de patamar.

Quanto maior o tempo de patamar, maior a energia térmica recebida, uma vez que a amostra fica mais tempo sob ação da corrente elétrica e consequentemente do efeito Joule, e embora essa energia não influencie na retração, ela influencia no tamanho médio de grão final. Quanto maior o tempo de patamar, maior o tamanho médio de grão, sendo que a amostra sinterizada por 5 minutos apresentou tamanho médio de grão 385 ± 133 nm e a amostra sinterizada por 60 minutos $2,4 \pm 1,4$ μm. Na Figura 5.15 estão os histogramas com a distribuição do tamanho de grão das amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar.

Figura 5.15 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas sob aplicação de campo elétrico AC por 5 min (a) e por 60 min (b).

Há um alargamento na distribuição de tamanho de grão da amostra sinterizada com aplicação do campo elétrico por 60 minutos devido à maior quantidade de energia

térmica recebida. Esse tempo prolongado sob ação da corrente elétrica (consequência do campo elétrico) causou heterogeneidade no tamanho de grão na superfície da amostra, sendo que na superfície plana é possível encontrar grãos maiores que 6 μm na parte central, enquanto que na borda predominam grãos de aproximadamente 1 μm . Essa diferença pode ser explicada com base no modelo de aquecimento proposto por Chaim *et. al.* [76], no qual as partículas próximas às bordas perdem calor mais rapidamente por irradiação com o meio externo, enquanto que as partículas internas da amostra mantêm o calor recebido.

A Figura 5.16 mostra os diagramas de impedância das duas amostras sinterizadas.

Figura 5.16 – Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC no valor de 200 V/cm por 5 e 60 minutos quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C. Temperatura de medida: 392 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).

Os dois espécimes sinterizados apresentam diagramas de impedância similares, principalmente na região de alta frequência (resposta elétrica do grão). A amostra submetida a 60 minutos de campo elétrico (e consequentemente 60 minutos de corrente elétrica) mostrou-se menos resistiva na região de baixas frequências. A Figura 5.17 mostra os valores de resistividade e o gráfico de Arrhenius do grão e da região de interface obtidos pela deconvolução do diagrama de impedância.

Figura 5.17 – Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização flash isotérmica com tempos de patamar de 5 e 60 minutos.

As duas amostras possuem resistividade do grão similares, sendo que a principal diferença está na resistividade da região de contornos de grão. A resistividade da região de interface da amostra sinterizada com 60 minutos de patamar é menor pois possui grãos muito maiores e com isso menor densidade de contornos de grão, diminuindo o bloqueio dos portadores de carga nessa região. Os gráficos de Arrhenius da resistividade intergranular foram normalizados com relação ao tamanho médio de grão das amostras sinterizadas e estão apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Gráficos de Arrhenius normalizados da resistividade intergranular de cerâmicas de ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ sinterizadas com aplicação de campo elétrico por 5 e 60 minutos.

Ao normalizar o gráfico de Arrhenius, obteve-se que a resistividade da amostra submetida ao campo elétrico por 60 minutos é muito maior do que a da amostra sinterizada com tempo de patamar de 5 min. Os valores da energia de ativação para a condução nos grãos e nos contornos foram calculados para ambos os casos e estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ sinterizadas com aplicação de campo elétrico por 5 e 60 minutos.

Região	Tempo (min)	Energia de Ativação (eV)
Grão	5 min	0,67 ± 0,03
	60 min	0,79 ± 0,01
Contorno	5 min	1,07 ± 0,11
	60 min	1,04 ± 0,05

As energias de ativação para condução nos grãos e nos contornos de grão apresentam valores um pouco menores que o reportado [75], sendo uma possível evidência da influência da corrente elétrica na região de carga espacial, promovendo a difusão das espécies químicas de volta ao grão, alterando a energia de ativação tanto da região dos grãos quanto dos contornos de grão.

Esses resultados são importantes para a elaboração do mecanismo para explicar o fenômeno de sinterização *flash*.

5.4. Dependência da sinterização flash com as condições de consolidação do corpo cerâmico a verde

Foram preparadas três amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 com diferentes pressões de compactação: uma amostra foi submetida apenas a compactação uniaxial com uma pressão máxima de 50 MPa e outras duas foram submetidas a compactação uniaxial e isostática, sendo uma com pressão máxima de 70 MPa e outra de 200 MPa. Devido a diferença entre as pressões de compactação, as amostras a verde apresentaram diferentes teores de poros, o que pode ser comprovado pelo valor da densidade geométrica a verde de cada uma delas: 42,3%, 46,8% e 50,6% da densidade teórica, respectivamente.

A Figura 5.19 apresenta as curvas dilatométricas de três experimentos efetuados para analisar a influência das condições de consolidação do corpo cerâmico a verde na sinterização assistida por campo elétrico, no qual as amostras foram submetidas a um campo elétrico AC de 200 V/cm (fonte de tensão Pacific), 1000 Hz, com limite de corrente de 2 A ($\sim 100 \text{ mA/mm}^2$), quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C.

Figura 5.19 – Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com o auxílio de campo elétrico de amostras compactadas com diferentes pressões.

A amostra submetida a menor pressão de compactação (consequentemente mais porosa) apresentou maior retração (25,0%) quando comparada com as outras duas amostras, sendo que o espécime compactado a 70 MPa apresentou 23,7% de retração e o compactado a 200 MPa, 20,0%. Esses resultados confirmam a ideia de que o aquecimento Joule é mais intenso em regiões porosas, ou seja, em regiões onde o caminho percorrido pela corrente elétrica é mais fácil, sendo que as amostras com menores densidade a verde apresentaram maior retração e, consequentemente, maior densidade final.

Os valores da densidade relativa aparente das amostras de zircônia-ítria submetidas a sinterização assistida por campo elétrico foram 94,1%, 92,2% e 91,2%, para os espécimes compactados a 50, 70 e 200 MPa, respectivamente. Esses cálculos evidenciam que o pulso de corrente elétrica que passa pela amostra promove maior aquecimento Joule em amostras mais porosas.

A Figura 5.20 mostra imagens de superfícies polidas e atacadas termicamente dessas 3 amostras, sendo que as imagens da esquerda foram obtidas próximos da borda da amostra e as imagens da direita na região central.

Figura 5.20 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura de alta resolução das amostras compactadas com 50 MPa (a e b), 70 MPa (c e d) e 200 MPa (e e f) e sinterizadas com campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, e 2 A de corrente elétrica limite. As imagens da esquerda foram obtidas na região próxima a borda da amostra, enquanto que as imagens da direita foram obtidas da região central.

É interessante notar a grande diferença entre o tamanho médio de grão em uma mesma amostra quando comparada a região central com a próxima à borda, havendo no centro grãos muito maiores, provavelmente devido à maior dissipação de calor que ocorre na superfície da amostra em comparação com a região central [72]. O tamanho médio de grão obtido para as mostras compactadas com 50, 70 e 200 MPa foram de $1,09 \pm 0,81 \mu\text{m}$, $1,32 \pm 0,93 \mu\text{m}$ e $0,84 \pm 0,63 \mu\text{m}$. A Figura 5.21 mostra os histogramas da distribuição do tamanho de grão das amostras sinterizadas.

Figura 5.21 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas; a até f se referem à Figura 5.20.

Na região central da amostra há uma grande heterogeneidade de tamanho de grão, provocada pelo intenso aquecimento Joule provocado pela passagem de corrente elétrica.

A Figura 5.22 apresenta os diagramas de impedância das três amostras de zircônia-ítria sinterizadas por *flash*, com diferentes pressões de compactação. Todos os diagramas consistem aparentemente de dois semicírculos, um em altas frequências, correspondendo à resposta elétrica dos grãos, e outro em baixas frequências correspondendo à resposta elétrica das interfaces, principalmente contornos de grão e poros.

Figura 5.22 – Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 , compactadas com diferentes pressões, sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC no valor de 200 V/cm por 5 minutos quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C. Temperatura de medida: 380 °C. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).

Apesar de possuírem densidades diferentes, as amostras compactadas com 50 e 70 MPa apresentaram diagramas de impedância similares. A amostra compactada com 200 MPa mostrou-se menos resistiva, tanto na região intragranular quanto intergranular, mesmo sendo a amostra menos densa e com menor valor de retração final. A Figura 5.23 apresenta os valores resistividade e os gráficos de Arrhenius do grão e da região de interface em função da temperatura de medida obtidos por meio da deconvolução dos diagramas de impedância.

Figura 5.23 – Dependência com a temperatura e gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 compactadas com diferentes pressões e sinterizadas por sinterização *flash* isotérmica em 1000 $^{\circ}$ C.

Embora tenha sido observada diferença entre as resistividades das amostras tanto na região dos grãos quanto na região de interface, os valores obtidos estão muito próximos. Os valores de energia de ativação foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 compactadas com diferentes pressões e sinterizadas por sinterização *flash* isotérmica em 1000 °C.

	Pressão (MPa)	Energia de Ativação (eV)
Grão	50	$0,75 \pm 0,01$
	70	$0,72 \pm 0,02$
	200	$0,70 \pm 0,01$
Contorno	50	$0,99 \pm 0,02$
	70	$0,89 \pm 0,02$
	200	$0,88 \pm 0,01$

As energias de ativação para condução no grão e no contorno apresentam valores um pouco abaixo do reportado [75] de 0,86 eV e 1,09 eV, sendo uma possível evidência da influência da corrente elétrica na região de carga espacial, promovendo alteração na energia de ativação tanto da região dos grãos quanto dos contornos de grão. Esses resultados contribuem para a elaboração de um mecanismo para explicar a densificação observada a temperaturas do forno menores que as utilizadas na sinterização convencional.

5.5. Dependência da sinterização *flash* com a pressão **durante** a aplicação do campo elétrico

Com o intuito de estudar o efeito da pressão durante a sinterização *flash*, foram feitos dois experimentos: uma amostra de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 foi aquecida a 10 °C/min até 1000 °C, na qual permaneceu por 5 minutos, sendo que durante esse período foi aplicado na amostra simultaneamente um campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, limitando a corrente elétrica em 1 A ($\sim 55 \text{ mA/mm}^2$) e uma pressão de 0,9 MPa (sinterização *flash* isotérmica com pressão); uma amostra foi aquecida a 10 °C/min, sob ação de um campo elétrico e pressão com características idênticas ao experimento anterior, até que ocorresse a passagem de corrente elétrica (sinterização *flash* dinâmica com pressão). Para promover a pressão desejada, uma peça de chumbo de 1.640 g foi colocada no topo da câmara porta-amostra, conforme Figura 5.24.

Figura 5.24 – Sistema utilizado para aplicação de pressão em amostra durante a sinterização.

Em ambos experimentos uma amostra foi sinterizada sem pressão para fins de comparação.

Primeiramente serão apresentados dados referentes a sinterização dinâmica e depois os da sinterização isotérmica.

5.5.1. Sinterização *flash* dinâmica com pressão

O campo elétrico foi aplicado nas amostras quando a temperatura do forno estava em 200 °C, até a ocorrência do pulso de corrente elétrica. A Figura 5.25 mostra o valor do campo elétrico e da corrente que passou pela amostra durante a sinterização sem pressão.

Figura 5.25 – Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante aquecimento, sem pressão, até a ocorrência do pulso de corrente elétrica.

A passagem de corrente ocorreu quando a temperatura do forno atingiu 828 °C, mas para a sinterização dinâmica com pressão a temperatura de ocorrência do pulso de corrente diminuiu quase 30 °C, como pode ser observado na Figura 5.26.

Figura 5.26 – Campo elétrico e corrente elétrica aplicados a ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 durante aquecimento, com pressão, até a ocorrência do pulso de corrente elétrica.

A densidade da amostra sinterizada sem a aplicação da pressão foi de 89,1% da densidade teórica, enquanto que a amostra sinterizada com pressão atingiu 84,0%, sendo que a diferença no valor da densidade é devida, provavelmente, a defeitos criados pela aplicação da pressão durante a sinterização.

A Figura 5.27 apresenta imagens da superfície polida e atacada termicamente, das amostras sinterizadas.

Figura 5.27 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico durante o aquecimento (sinterização *flash* dinâmica) sem pressão (a) e com pressão (b).

Aparentemente, as amostras possuem superfície similar, com tamanho médio de grãos muito próximos. Medidas do tamanho médio de grão foram feitas e foram obtidos os valores de 246 ± 71 e 269 ± 94 nm para amostras sinterizadas sem e com pressão, respectivamente. Na Figura 5.28 estão os histogramas obtidos com os valores determinados de tamanho de grão.

Figura 5.28 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico durante a sinterização (sinterização *flash* dinâmica) sem (a) e com (b) pressão.

Além de causar um pequeno aumento do tamanho médio de grão, a aplicação de pressão durante a sinterização promoveu amostras com grãos mais heterogêneos, sendo possível encontrar grãos com tamanhos próximos de $1 \mu\text{m}$ em algumas regiões.

A Figura 5.29 apresenta os diagramas de impedância das duas amostras sinterizadas.

Figura 5.29 – Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC durante o aquecimento, com e sem aplicação de pressão. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).

A principal influência da pressão durante a sinterização dinâmica ocorreu na região de interface (baixas frequências), provavelmente devido ao aumento da porosidade observado após cálculos dos valores de densidade e nas micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura. A deconvolução dos diagramas de impedância foi feita do domínio da frequência, permitindo avaliar a contribuição da região dos grãos e das interfaces para a resistividade total. Esses valores estão mostrados na Figura 5.30.

Figura 5.30 – Dependência com a temperatura (a) e gráficos de Arrhenius (b) das resistividades intragranular e intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização *flash* dinâmica sem e com pressão.

Há um pequeno aumento do valor da resistividade intergranular para as amostras sinterizadas com pressão, evidenciando o aumento do teor de poros e da área de interface, o que está de acordo com os resultados de densidade e de microscopia eletrônica. Os valores de resistividade dos grãos aparentemente são iguais, mostrando que a pressão tem influência preferencialmente nas interfaces. Os valores da energia de ativação foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização *flash* dinâmica sem e com pressão.

	Pressão	Energia de Ativação (eV)
Grão	Sem	$0,90 \pm 0,04$
	Com	$0,80 \pm 0,07$
Contorno	Sem	$0,92 \pm 0,01$
	Com	$1,07 \pm 0,03$

Os valores da energia de ativação dos mecanismos de condução tanto na região dos grãos quanto dos contornos de grão para as amostras sinterizadas com aplicação de pressão estão de acordo com os valores reportados [75]. O aumento no valor da resistividade intergranular da amostra submetida a sinterização dinâmica assistida por campo elétrico sob pressão pode estar associado à introdução de discordâncias e porosidade residual [77]. Esse tema requer mais experimentos na área de modificação, por pressão, da camada de carga espacial nessas amostras.

5.5.2. Sinterização flash isotérmica com pressão

Nesse experimento, o campo elétrico de 200 V/cm foi aplicado à amostra simultaneamente à pressão, apenas quando a temperatura do forno era de 1000 °C, por um período de 5 minutos. A Figura 5.31 mostra os valores de campo, corrente e densidade de potência monitoradas na sinterização.

Figura 5.31 – Campo elétrico, corrente elétrica e densidade de potência utilizada na sinterização *flash* dinâmica de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 .

A densidade da amostra sinterizada sem pressão foi de 96,4%, enquanto que a amostra sinterizada com pressão atingiu a densidade máxima de 93,2%. A Figura 5.32 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies polidas e atacadas termicamente dessas amostras.

Figura 5.32 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução das amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico em 1000 °C (sinterização *flash* isotérmica) sem pressão (a) e com pressão (b).

Aparentemente, as amostras possuem superfície similar, com tamanhos de grão próximos, sendo que é possível notar maior heterogeneidade do tamanho de grãos na amostra submetida a pressão. Medidas do tamanho médio de grão foram feitas e foram obtidos os valores de 279 ± 91 e 300 ± 110 nm para amostras

sinterizadas sem e com pressão, respectivamente. Na Figura 5.33 estão os histogramas obtidos com os valores de tamanho de grão.

Figura 5.33 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico em 1000 °C (sinterização *flash* isotérmica) sem (a) e com (b) pressão.

Nessas figuras fica evidente a heterogeneidade causada pela aplicação da pressão, sendo que é possível encontrar grãos com tamanho próximo de 1 μm .

A Figura 5.34 apresenta os diagramas de impedância das duas amostras sinterizadas.

Figura 5.34 – Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico AC em 1000 °C, com e sem pressão. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz).

Ambos os diagramas aparentemente consistem de dois semicírculos, um em altas frequências, correspondendo à resposta elétrica dos grãos, e outro em baixas frequências, correspondendo a resposta elétrica da região de interface. A aplicação

de pressão durante a sinterização promoveu uma diminuição da resistência total da amostra, embora tenha produzido amostras mais porosas e com menor densidade aparente. A deconvolução dos diagramas de impedância foi feita, permitindo avaliar a contribuição dos grãos e da interface (contornos de grão e poros) para a resistividade total. Esses valores estão apresentados na Figura 5.35.

Figura 5.35 – Dependência com a temperatura (a) e gráficos de Arrhenius (b) das resistividades intragranular e intergranular de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização *flash* isotérmica com e sem a aplicação de pressão.

A aplicação da pressão na sinterização *flash* isotérmica promoveu uma diminuição da resistividade do grão, enquanto que a resistividade da região de interface permaneceu inalterada. Os valores de energia de ativação foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas por sinterização *flash* dinâmica sem e com pressão.

Pressão		Energia de Ativação (eV)
Grão	Sem	$0,86 \pm 0,02$
	Com	$0,88 \pm 0,02$
Contorno	Sem	$0,93 \pm 0,01$
	Com	$0,99 \pm 0,02$

A diferença nos valores de energia de ativação não é significativa e estão de acordo com os valores reportados neste trabalho. Diferente do que foi observado nos experimentos de sinterização dinâmica (ver seção 5.5.1), a 1000 °C deve ocorrer a

eliminação das discordâncias e dos poros residuais (fim do primeiro estágio de sinterização), mantendo próximos os valores de resistência intergranular da amostra sinterizada sem e com pressão.

5.6. *Dependência da sinterização flash com a densidade do pulso de corrente*

Outro parâmetro muito importante no estudo da sinterização assistida por campo elétrico é o valor da corrente elétrica que passa pela amostra durante a sinterização. Sabe-se que a densidade final obtida está fortemente associada ao valor de corrente limite utilizado durante a sinterização. A fim de analisar a influência desse parâmetro, foram compactadas uniaxial e isostaticamente 5 amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 . Essas amostras foram sinterizadas com uma fonte de tensão *Pacific*, programada para fornecer inicialmente um campo elétrico de 200 V/cm, com 1000 Hz de frequência por 5 minutos, com valores de corrente limite de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 e 5,0 A. Os dados serão apresentados levando em consideração a densidade de corrente que passa pela amostra, para que pequenas variações no tamanho da amostra não interfiram na comparação entre os resultados. A densidade de corrente foi calculada utilizando a seção transversal da amostra e o valor de corrente limite estabelecido pela fonte de tensão; sendo assim, os valores de utilizados durante a sinterização foram 19, 24, 34, 62 e 104 mA/mm².

A Figura 5.36 mostra a densidade de potência à qual as amostras ficaram submetidas durante os 5 minutos sob ação do campo elétrico.

Figura 5.36 – Densidade de potência fornecida à amostra de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 em função do tempo de aplicação do campo elétrico para diferentes valores de densidade de corrente elétrica.

A densidade de potência apresentada na Figura 5.36 foi fornecida pela fonte de tensão utilizada, mas também pode ser calculada por $V \cdot I$, sendo V o valor da tensão aplicada à amostra e I a corrente elétrica através da amostra. Quanto maior o valor de densidade de corrente aplicado na sinterização, maior a densidade de potência fornecida para a amostra.

Após a sinterização, as amostras foram submetidas a medidas de densidade hidrostática. Os resultados estão apresentados na Figura 5.37.

Figura 5.37 – Densidade hidrostática relativa de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 em função da densidade de corrente elétrica durante a sinterização *flash*.

Há um efeito notável do valor da corrente elétrica na densificação. Embora a densidade atinja 70% da densidade teórica quando a densidade de corrente é de 19 mA/mm², para valores próximos de 65 mA/mm² a densidade atinge valores superiores a 98%. Para valores de corrente superiores a 100 mA/mm² há uma diminuição da densidade total. Isso ocorreu porque a potência fornecida pelo efeito Joule foi tão intensa que causou a fusão de uma região da amostra, como pode ser observado na Figura 5.38.

Figura 5.38 – Fotografias da amostra sinterizada com densidade de corrente elétrica de 104 mA/mm² com uma pequena região na qual ocorreu a fusão.

Foram obtidas imagens, em microscópio eletrônico de varredura, da superfície polida e atacada termicamente de todas as amostras sinterizadas com diferentes valores de densidade de corrente. Essas imagens estão apresentadas na Figura 5.39.

Figura 5.39 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente de amostras sinterizadas com densidade média de corrente de (a) 19, (b) 24, (c) 34 e (d) 62 mA/mm²

Esses resultados mostram que a corrente elétrica limite utilizada na sinterização assistida por campo elétrico influencia fortemente na densificação final, sendo que quanto maior a densidade de corrente que passa pela amostra, maior a densificação e maior o tamanho médio de grão. Isso ocorre porque quanto maior a corrente, maior o efeito Joule (Figura 5.36) e, portanto, maior a energia térmica transferida para a amostra.

A Figura 5.38 mostra imagens da superfície polida e atacada termicamente da amostra submetida a densidade de corrente de 104 mA/mm².

Figura 5.40 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra sinterizada com densidade média de corrente 104 mA/mm. De (a) a (d) são imagens da superfície da amostra, se aproximando cada vez mais da região onde a amostra fundiu, sendo que (d) é uma imagem obtida exatamente na região onde ocorreu a fusão (a localização aproximada da região onde foram obtidas as imagens está apresentada na Figura 5.38).

As quatro imagens da Figura 5.40 mostram diferentes regiões da amostra, escolhidas com base na proximidade da área fundida. Quanto maior o tamanho de grão, maior a proximidade com a região onde ficou evidenciada a fusão do material, sendo que a imagem (d) foi obtida exatamente nessa região, apresentando grãos de tamanho de aproximadamente 50 μm .

A Figura 5.41 apresenta os diagramas de espectroscopia de impedância de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com diferentes valores de densidade de corrente.

Figura 5.41 – Diagramas de impedância medidos a 400 °C de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas com aplicação de campo elétrico para diferentes valores de densidade de corrente elétrica limite. Os números representam o logaritmo da frequência (Hz). A figura mostra a deconvolução dos diagramas em região de altas e baixas frequências.

Todos os diagramas aparentemente consistem de dois semicírculos, um em altas frequências correspondendo à resposta elétrica dos grãos, e outro em baixas frequências correspondendo à resposta elétrica dos contornos de grão e poros. Há uma evidente diminuição da resistividade da região de interface (contorno de grão e poros) com o aumento da densidade de corrente na sinterização *flash*. Isso ocorre, principalmente, pela melhora da densidade da amostra sinterizada, com eliminação dos poros com o aumento da corrente elétrica.

A Figura 5.42 apresenta os valores das componentes intergranular e intragranular da resistividade total da amostra, obtidos por meio da deconvolução dos diagramas de impedância.

Figura 5.42 – Valores de resistividade intergranular e intragranular em função da densidade de corrente limite na sinterização *flash*.

A resistividade da região de interface diminuiu significativamente com o aumento dos valores de densidade de corrente elétrica, evidenciando uma melhora da densificação da amostra, diminuindo a área de poros e o espaçamento intergranular, o que foi mostrado também pelas micrografias obtidas da superfície dos corpos cerâmicos sinterizados. Outro parâmetro interessante, que pode-se utilizar para observar a diminuição da área interfacial da amostra por meio dos resultados de impedância é a multiplicação do fator de bloqueio α_R pelo fator de frequência α_f . A multiplicação desses dois fatores ($\alpha_R \cdot \alpha_f$) é proporcional ao volume entre os grãos, ou seja, ao volume de poros [54,78-80]. A Figura 5.43 mostra a variação de $\alpha_R \cdot \alpha_f$ em função da densidade de corrente limite de sinterização.

Figura 5.43 – Valores do produto $\alpha_R \cdot \alpha_f$ de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 para diferentes valores de densidade de corrente na sinterização *flash*.

Com o aumento da densidade de corrente houve uma significativa diminuição da porosidade da amostra devido ao aumento do aquecimento por efeito Joule, e consequentemente, da energia térmica transferida ao espécime. Para densidade de corrente superior a 100 mA/mm², a energia térmica recebida foi tão intensa que a amostra atingiu, em algumas regiões, temperaturas superiores à temperatura de fusão.

Observou-se assim um aumento da densidade e do tamanho de grão da amostra sinterizada com o aumento da densidade de corrente durante a sinterização, havendo um limite, pois para valores superiores a 100 mA/mm² foi observada a fusão em algumas regiões, mostrando assim a importância da corrente elétrica limite na retração, na densificação e na homogeneidade do espécime na sinterização *flash*.

5.7. Comparação entre sinterização convencional e sinterização *flash*

Foram efetuados três experimentos a fim de avaliar as principais diferenças entre amostras sinterizadas convencionalmente e utilizando a técnica de sinterização *flash*: (a) uma amostra a verde foi aquecida até 1400 °C a 10 °C/min e resfriada até a temperatura ambiente (sinterização convencional); (b) uma amostra a verde foi aquecida até 1000 °C e um campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, com limite de corrente de 3 A foi aplicado na amostra por 5 min (sinterização *flash*); (c) uma amostra pré-sinterizada a 1400 °C/0 h foi aquecida até 1000 °C e então foi aplicado um campo elétrico AC de 200 V/cm, 1000 Hz, limitando a amplitude da corrente elétrica em 3 A

(sinterização convencional + sinterização *flash*). A Figura 5.44 apresenta as curvas dilatométricas desses três experimentos.

Figura 5.44 – Curvas dilatométricas de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente, com aplicação de campo elétrico AC de 200 V/cm por 5 min quando a temperatura da amostra atingiu 1000 °C, e com aplicação de campo elétrico AC em amostra pré-sinterizada a 1400 °C.

A amostra submetida a sinterização convencional a 1400 °C retraiu 22,5% e apresenta curva dilatométrica de acordo com o esperado e já reportado em diversos trabalhos [81-83]. Ao aplicar campo elétrico AC em uma amostra a verde, a amostra teve retração quase instantânea (sinterização *flash*) cujo valor final (21%) está próximo ao da amostra sinterizada convencionalmente em uma temperatura 400 °C superior. A amostra “pré-sinterizada” em 1400 °C, ao ser submetida ao campo elétrico AC de 200 V/cm não apresenta retração significativa, uma vez que já havia retraído mais de 22% de sua espessura quando submetida ao tratamento térmico sem aplicação de campo elétrico.

Os valores de densidade aparente das amostras de zircônia-ítria submetidas aos três diferentes processos de sinterização (convencional, *flash* e convencional+*flash*) foram calculados como 98,9(1)%, 98,6(1)% e 99,1(1)%, respectivamente. Esses cálculos evidenciam que o pulso de corrente elétrica que

passa pela amostra promove diminuição da porosidade residual não apenas a partir das amostras a verde, mas também a partir de amostras densas.

A Figura 5.45 apresenta micrografias obtidas das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 após sinterização convencional (a e b), sinterização *flash* (c e d) e sinterização convencional + *flash* (e e f). As imagens foram obtidas observando a parte externa (imagens da esquerda) e interna da amostra (imagens da direita).

Todas as amostras apresentam tamanho médio de grão submicrométricos e baixo teor de poros. Amostras sinterizadas convencionalmente são homogêneas com tamanho médio de grão e distribuição do tamanho de grão similar em toda a superfície, enquanto que as amostras submetidas a sinterização *flash* apresentam grãos maiores nas extremidades, quando comparado com a região central. Isso pode ser causado pelo efeito *skin*, ou seja, a tendência da corrente elétrica de fluir mais na extremidade do que no centro de um condutor elétrico. Esse efeito é proporcional à intensidade da corrente elétrica e aumenta com a frequência [84].

Figura 5.45 – Micrografias obtidas em microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras de cerâmicas de ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃ sinterizadas a 1400 °C (**a** e **b**), sinterizadas por *flash* em 1000 °C (**c** e **d**) e sinterizadas a 1400 °C seguida por *flash* em 1000 °C (**e** e **f**). Imagens da esquerda foram obtidas na região próxima ao centro da amostra e imagens da direita foram obtidas em regiões próximas à borda.

As amostras sinterizadas convencionalmente a 1400 °C (a e b) possuem grãos similares tanto na parte externa quanto interna. As amostras submetidas a sinterização *flash* (c e d), entretanto, apresentam grãos de diferentes tamanhos na região interna do compacto cerâmico, provavelmente devido à distribuição não homogênea dos pulsos de corrente elétrica pelo espécime.

O cálculo do tamanho médio de grão foi efetuado pelo método de Mendelson [66]: amostras sinterizadas de forma convencional, convencional seguida de *flash* e apenas sinterizada por *flash* apresentam 282 ± 73 , 340 ± 108 e 385 ± 133 nm como tamanho médio de grão, respectivamente. A sinterização *flash* promoveu o crescimento de grão em amostras pré-sinterizadas devido a energia adicional fornecida à amostra pelo aquecimento Joule. Além disso, amostras sinterizadas com aplicação do campo elétrico apresentam tamanho médio de grão maior do que os das amostras sinterizadas convencionalmente, devido a maior disponibilidade de caminhos preferenciais para o pulso de corrente elétrica e consequente aquecimento por efeito Joule.

A Figura 5.46 apresenta histogramas da distribuição do tamanho de grão a partir da Figura 5.45.

Figura 5.46 – Histogramas da distribuição do tamanho de grão das cerâmicas de zircônia-ítria; a até f se referem a Figura 5.39.

Amostras submetidas a sinterização assistida por campo elétrico apresentam uma distribuição de tamanho de grão mais larga quando comparada com as sinterizadas convencionalmente, principalmente na região próxima à borda. Isso significa que o aquecimento Joule é mais intenso nessa região, ou seja, a densidade de corrente elétrica é maior na região próxima às bordas. Isso pode ser devido ao efeito *skin*, no qual a densidade de corrente elétrica depende do campo elétrico AC, diminuindo da borda para o centro.

A Figura 5.47 apresenta os diagramas de impedância das amostras de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente, por *flash* e convencionalmente seguida de *flash*. Todos os diagramas consistem de dois semicírculos, um em altas frequências, correspondendo a resposta elétrica dos grãos, e outro em baixas frequências, correspondendo a resposta elétrica das interfaces, principalmente contornos de grãos e poros.

Figura 5.47 – Diagramas de espectroscopia de impedância de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas convencionalmente (•), convencionalmente + *flash* (■) e por *flash* (▲). Temperatura de medida: 390 °C; números representam o logaritmo da frequência (Hz).

A resistividade total do espécime sinterizado apenas a 1400 °C é 45 kΩ.cm, muito maior do que o valor de resistividade calculado para as amostras submetidas ao campo elétrico durante a sinterização. Há uma diminuição tanto na resistividade intergranular (região de baixas frequências) quanto na resistividade do grão (região de altas frequências). O primeiro é atribuído a soldagem dos grãos [32,85] e o último ao aumento na concentração de íons oxigênio nos grãos devido a difusão das espécies químicas acumuladas na região de carga espacial, aumentando assim a condutividade iônica. Ambos os fenômenos são provocados pelo aquecimento Joule produzido pela passagem de corrente elétrica.

Embora todas as amostras apresentem valores de tamanho médio de grão próximos, há grande diferença na resistividade da amostra submetida a sinterização convencional. A deconvolução desses diagramas permitiu a avaliação das componentes intergranular e intragranular da resistividade total. A Figura 5.48

apresenta a dependência da resistividade intragranular (a) e intergranular (b) com a temperatura de medida.

Figura 5.48 – Dependência da temperatura e gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular (a) e intergranular (b) de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas de forma convencional, *flash* e convencional+*flash*

A amostra sinterizada convencionalmente apresenta maior resistividade intergranular quando comparada com as amostras submetidas a sinterização *flash*. Amostras submetidas ao campo elétrico durante a sinterização são menos resistentes (ver Figura 5.47) sob as mesmas condições de medida. A Tabela 5.7 apresenta os valores de energia de ativação obtidos pela análise dos gráficos de Arrhenius.

Tabela 5.7 – Energia de ativação do grão e do contorno de grão de cerâmicas de ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 sinterizadas de forma convencional, *flash* e convencional+*flash*.

Método		Energia de Ativação (eV)
Grão	Convencional	$0,78 \pm 0,02$
	Conv. + Flash	$0,80 \pm 0,01$
	Flash	$0,81 \pm 0,04$
Contorno	Convencional	$1,07 \pm 0,03$
	Conv. + Flash	$0,97 \pm 0,02$
	Flash	$1,01 \pm 0,02$

Os valores de resistividade intergranular não diferem de forma considerável (observado tanto no gráfico de resistividade quanto no de Arrhenius) mostrando que a sinterização *flash* produz amostras com valores de resistividade do grão próximos dos das amostras sinterizadas sem aplicação de campo elétrico. Como os valores de tamanho médio de grão e de densidade são próximos para todas as amostras, a principal diferença está na região intergranular: amostras submetidas a sinterização *flash* apresentam aumento significativo na condutividade intergranular, possivelmente devido a uma significativa modificação na região de carga espacial, conforme ilustrado na Figura 5.49, diminuindo a resistividade das interfaces.

Figura 5.49 – Representação do potencial da camada de carga espacial, antes de depois da sinterização *flash*.

A energia de ativação para condução no contorno de grão das amostras sinterizadas com aplicação de campo elétrico apresentam valores um pouco abaixo do reportado [75], sendo uma possível evidência da influência da corrente elétrica na região de carga espacial, promovendo a difusão das espécies químicas de volta ao grão, diminuindo o bloqueio dos íons oxigênio nos contornos de grão [73,74] e sua energia de ativação.

6. CONCLUSÕES

O comportamento elétrico e a microestrutura de cerâmicas de zircônia:íttria sinterizadas sob aplicação do campo elétrico dependem tanto dos parâmetros elétricos quanto das características do corpo a verde.

A frequência do campo elétrico aplicado influencia na densidade final da amostra sinterizada, pois quanto maior a frequência do campo elétrico, maior a transferência de calor por efeito Joule.

A porosidade da amostra a verde também tem influência na densificação. Quanto maior a porosidade, maior a área de interface para mobilidade dos portadores de carga durante os pulsos de corrente e, portanto, mais intenso o aquecimento Joule, gerando amostras finais mais densas. Sendo assim, a passagem de corrente elétrica ocorre preferencialmente nas regiões de interface, promovendo um intenso efeito Joule e causando uma alteração na região de carga espacial.

É proposto um mecanismo no qual o efeito Joule promove a difusão térmica, de volta dos grãos, de espécies químicas acumuladas na região de cargas espaciais; esse mecanismo aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, aumentando a condutividade dos grãos, como determinado nas medidas de espectroscopia de impedância. A remoção de espécies químicas da região de carga espacial é responsável pela diminuição da barreira de potencial, permitindo maior fluxo de vacâncias de oxigênio através dos contornos de grão.

Esse mecanismo é confirmado por meio de resultados de sinterização assistida por campo elétrico sob diferentes condições experimentais, tais como frequência do campo elétrico, densidade de corrente elétrica limite, aplicação de pressão durante a sinterização, aplicação de campo elétrico em amostra com diferentes densidades iniciais e diferentes teores de poros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Callister, Jr W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [2] <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>
- [3] Castro, R. H. R.; Benthem K.V. *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*. Springer, 2013.
- [4] Kang, S. L.; *Densification, grain growth and microstructure*. Oxford: Elsevier, 2005
- [5] Cologna, M.; Rashkova, B.; Raj, R. *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(11): p. 3556-3559.
- [6] Richerson, D. W. *Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2. ed. Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [7] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2.ed. CRC Press, 2003.
- [8] Segal, D. *Chemical synthesis of ceramic materials*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(80): p. 1297-1305.
- [9] Reed, J. S. *Principles of Ceramic Processing*. 2. ed. John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [10] Subbarao, E. C. *Zirconia – an overview*. A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.), Science and technology of zirconia, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981. p. 1-24
- [11] Etsell, T. H.; Flengas, S. N. *The electrical properties of solid oxide electrolytes*. Chemical Reviews, 1970. **70**: p. 339-376.
- [12] Nettleship, I., Stevens R. *Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) – A Review*. International Journal of High Technology Ceramics, 1987. **3**: p. 1-32.
- [13] Chevalier, J., Gremillard, L. *The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends*, Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**: p. 1901-1920.
- [14] German, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2. ed. Metal Powder Industries Federation, 1994.

- [15] Walker, R. F. *Mechanism of Material Transport During Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1955. **38**(6): p. 187-197.
- [16] Bordia, R. K.; Kang, S. L.; Olevsky, E. A. *Current understanding and future research directions at the onset of next century of sintering science and technology*. Journal of the American Ceramic Society, 2017. **100**: p. 2314-2352.
- [17] Castro, R. H. R.; Gouvêa, D. *Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective*. Journal of the American Ceramic Society, 2016. **94**(4): p. 1105-1121.
- [18] Geman, R. M.; *Fundamentals of sintering*. In: Fang, Z.Z.; *Sintering of advanced materials*. Cambridge: Woodhead, 2010. Cap. 1, p. 1-32.
- [19] Moulson, A. J.; Herbert, J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2. ed. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [20] Menezes, R. R.; Souto, P. M.; Kiminami, R.H.G.A. *Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais*. Cerâmica, 2007. **53**: p. 1-10
- [21] Oghbaei, M.; Mirzaee, O. *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **494**: p. 175-189.
- [22] Munir, Z. A.; Quach, D. V. *Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(1): p. 1-19.
- [23] Munche, D. N. F.; Drazin, J. W.; Mardinly, J.; Dey, S.; Castro, R. H. R. *Colossal grain boundary strengthening in ultrafine nanocrystalline oxides*. Materials Letters, 2017. **186**: p. 298-300.
- [24] Ghosh, S.; Chokshi, A. H.; Lee, P.; Raj, R. *A Huge Effect of Weak dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(8): p. 1856-1859.
- [25] Yang, D.; Raj, R.; Conrad, H. *Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(10): p. 2935-2937.
- [26] Yang, D.; Conrad, H. *Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field*. Scripta Materialia, 2010. **63**(3): p. 328-331.

- [27] Conrad, H.; Yang, D. *Effect of the strength of an AC electric field compared to DC on the sintering rate and related grain size of zirconia (3Y-TZP)*. Materials Science & Engineering A, 2013. **559**: p. 591-594
- [28] 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, 2011. **94**(7): p. 1941-1965.
- [29] Raj, R., *Joule heating during flash-sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(10): p. 2293-2301.
- [30] Francis, J.S.C.; Cologna, M.; Raj, R. *Particle size effects in flash sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **32**(12): p. 3129-3136.
- [31] Cologna, M.; Prette, A. L. G.; Raj, R. *Flash-Sintering of Cubic Ytria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(2): p. 316-319.
- [32] Muccillo, R., Kleitz, M.; Muccillo, E. N. S. *Flash grain welding in yttria stabilized zirconia*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **31**(8): p. 1517-1521.
- [33] Zapata-Solvas, E.; Bonilla, S.; Wilshaw, P.R.; Todd, R. I. *Preliminary investigation of flash sintering of SiC*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**: p. 2811-2816.
- [34] Jha, S.K.; Raj, R. *The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(2): p. 527-534
- [35] Downs, J. A.; Sglavo, V. M. *Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(5): p. 1342-1344.
- [36] Muccillo, R.; Muccillo, E. N. S. *Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(4): p. 915-923.
- [37] Muccillo, R.; Muccillo, E. N. S. *Shrinkage control of yttria-stabilized zirconia during ac electric field-assisted sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(15): p. 3871-3877.

- [38] Francis, J.S.C.; Raj, R. *Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(9): p. 2754-2758.
- [39] Todd, R. I.; Zapata-Solvas, E.; Bonilla, R. S.; Sneddon, T.; Wilshaw, P. R. *Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(6): p. 1865-1877.
- [40] Park, J.; Chen, I-W. *In Situ Thermometry Measuring Temperature Flashes Exceeding 1,700 °C in 8 mol% Y₂O₃-Stabilized Zirconia Under Constant-Voltage Heating*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. 697-700.
- [41] Jha, S. K.; Terauds, K.; Lebrun, J. M. *Beyond flash sintering in 3 mol% yttria stabilizes zirconia*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(4): p. 283-288.
- [42] Yoshida, H.; Uehashi, A.; Tokunaga, T.; Jatsuhiko, S.; Yamamoto, T. *Formation of grain boundary second phase in BaTiO₃ polycrystal under a high DC electric field at elevated temperatures*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(4): p.388–392
- [43] Baraki, R.; Schwarz, S.; Guillon, O. *Effect of Electrical Field/Current on Sintering of Fully Stabilized Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(1): p. 75-78.
- [44] Caliman, L.B.; Bichaud, E.; Soudant, P.; Gouvea, D.; Steil, M. C. *A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere*. MethodsX, 2015. **2**: p. 392–398.
- [45] Grasso, S.; Saunders, T. Porwal, H.; Cedillos-Barraza, O.; Jayaseelan, D. D.; Lee, W. E.; Reece, M. J. *Flash spark plasma sintering (FSPS) of pure ZrB₂*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(8): p 2405-2408
- [46] Grasso, S.; Saunders, T.; Porwal, H.; Milsom, B.; Tudball, A.; Reece M. *Flash spark plasma sintering (FSPS) of α and β SiC*. Journal of the American Ceramic Society, 2016. **99**(5): p. 1534-1543

- [47] Niu, B.; Zhang, F.; Zhang, J.; Ji, W.; Wang, W.; Fu, Z. *Ultra-fast densification of boron carbide by flash spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2016. **116**: p.127-130.
- [48] Grasso, S.; Kim, E.Y.; Saunders, T.; Yu, M.; Choi, S. H.; Tudball, A.; Reece, M. *Ultra-rapid crystal growth of textured SiC using flash spark plasma sintering route*. Crystal Growth & Design, 2016. **16**: p. 2317-2321.
- [49] Vasylykiv, O.; Borodianska, H.; Sakka, Y.; Demirskyi, D. *Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics*. Scripta Materialia, 2016. **121**: p. 32-36.
- [50] Saunders, T.; Grasso, S.; Reece, M. J. *Ultrafast-contactless flash sintering using plasma electrodes*. Scientific Reports, 2016. **6**(27222): p. 1-6
- [51] Lebrun J. M.; Raj, R. *A First Report of photoemission in experiments related to flash sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(8): p. 2427-2430.
- [52] Bauerle, J. E. *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**: p. 2657-2670.
- [53] Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons, 1987
- [54] Kleitz, M.; Dessemond, L.; Steil, M. C. *Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias*. Solid State Ionics, 1995. **75**: p. 107-115.
- [55] Brug, G. J.; Van Den Eede, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984. **176**: p. 275-295.
- [56] Kleitz, M.; Pescher, C.; Dessemond, L. *Impedance spectroscopy of microstructure defects and crack characterization*. Science and Technology of Zirconia V, 1993. (Technomic Publ. Co., Inc.) p.593.
- [57] Muccillo, R. *Impedance spectroscopy analysis of zirconia:8 mol% yttria solid electrolytes with graphite pore former*. Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 1780-1784.

- [58] Dessemond, L.; Muccillo, R.; Hénault, M.; Kleitz, M. *Electric Conduction-Blocking Effects of Voids and Second Phases in Stabilized Zirconia*. Applied Physics A, 1993. **57**: p. 57-60.
- [59] Kliewer, K. L.; Koehler, J. S. *Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. 1226-1240.
- [60] Guo, X. *Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: Role of the space-charge layers*. Solid State Ionics, 1995. **81**: p. 235-242.
- [61] Guo, X.; Waser, R. *Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences*. Solid State Ionics, 2004. **173**: p. 63-67.
- [62] Waser, R.; Hagenbeck, R. *Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics*. Acta Materialia, 2000. **48**(4): p. 797-825.
- [63] Guo, X.; Fleig, J.; Maier, J. *Separation of Electronic and Ionic Contributions to the Grain Boundary Conductivity in Acceptor-Doped SrTiO₃*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(9): p. J50-J53.
- [64] Guo, X.; Waser, R. *Electrical properties of the grain boundary of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Progress in Materials Science, 2006. **51**: p. 151-210.
- [65] Kleitz, M.; Kennedy, J. H. *Resolution of multicomponent impedance diagrams*, in Fast Ion Transport in Solids, edited by P. Vashishta, J.N. Mundy, and G.K. Shenoy (Elsevier North Holland, The Netherlands, 1979), p. 185.
- [66] Mendelson, M. I. *Average grain size in polycrystalline ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**(8): p. 443–446.
- [67] Narayan, J. *Grain growth model for electric field-assisted processing and flash sintering of materials*. Scripta Materialia, 2013. **68**: p.785-788
- [68] Narayan, J. *A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials*. Scripta Materialia, 2013. **69**: p.107-111
- [69] Reitz, J. R.; Milford, F. J.; Christy, R. W. *Foundations of Electromagnetic Theory* (Pearson/Addison-Wesley, 2009

- [70] Kleitz, M.; Bernard, H.; Fernandez, E.; Schouler, E. in: Science and Technology of Zirconia, Vol. 3, Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1981) p. 310-336.
- [71] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications* (Wiley-Interscience, USA, 2005).
- [72] Thompson, D. P.; Dickins, A. M.; Thorp, J. S. *The dielectric properties of zirconia*. Journal of Material Science, 1992. **27**: p. 2267-2271
- [73] Lubomirsky, I.; Fleig, J.; Maier, J. *Modeling of space-charge effects in nanocrystalline ceramics: The influence of geometry*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**: p. 6819-6827.
- [74] Guo, X.; Sigle, W.; Fleig, J.; Maier, J. *Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia*. Solid State Ionics, 2002. **154-155**: p.555-561.
- [75] Guo, X.; Maier, J. *Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis*. Journal of The Electrochemical Society, **148**(3): p.E121-E126.
- [76] Chaim, R.; Chevallier, G.; Weibel, A.; Estournès, C. *Flash sintering of dielectric nanoparticles as a percolation phenomenon through a softened film*. Journal of Applied Physics, 2017. **121**: p.145103.
- [77] Adepalli, K. K.; Yang, J.; Maier, J.; Tuller, H. L.; Yildiz, B. *Tunable Oxygen Diffusion and Electronic Conduction in SrTiO₃ by Dislocation-Induced Space Charge Fields*. Advanced Functional Materials, 2017. **27**: p.1700243.
- [78] Kleitz, M.; Steil, M. C. *Microstructure Blocking Effects Versus Effective Medium Theories in YSZ*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**: p.819-829.
- [79] De Florio, D. Z.; Muccillo, R. *Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy*. Solid State Ionics, 1999. **23**: p.301-305.
- [80] Steil, M. C.; Thevenot, F.; Kleitz, M. *Densification of Yttria-Stabilized Zirconia: Impedance Spectroscopy Analysis*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**: p.390-398.
- [81] Laberty-Robert, C.; Ansart, F.; Deloget, C.; Gaudon, M.; Rousset, A. *Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure*. Ceramics International, 2003. **29**: p.151-158.

- [82] Rajeswari, K.; Hareesh, U. S.; Subasri, R.; Chakravarty, D.; Johnson, R. *Comparative Evaluation of Spark Plasma (SPS), Microwave (MWS), Two stage sintering (TSS) and Conventional Sintering (CRH) on the densification and Micro structural Evolution of fully Stabilized Zirconia Ceramics*. Science of Sintering, 2010. **42**: 259-267
- [83] Rajeswari, K.; Padhi, S.; Reddy, A. R. S.; Johnson R.; Das, D. *Studies on sintering kinetics and correlation with the sinterability of 8Y zirconia ceramics based on the dilatometric shrinkage curves*. Ceramics International, 2013. **39**: p. 4985-4990.
- [84] Popovic, Z.; Popovic, B.D. *Introductory Electromagnetics*; Prentice Hall: USA, 2000.
- [85] Muccillo, R.; Muccillo, E. N. S. *Electric field assisted sintering of electroceramics and in situ analysis by impedance spectroscopy*. Journal of Electroceramics, 2017. **38**: p. 24-42.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**