



Universidade de Aveiro  
2021

**Isabel Maria Costa  
Gomes**

**SINTERIZAÇÃO ALTERNATIVA DE CERÂMICOS  
POR FLASH: UM CASO DE ESTUDO EM ALUMINA E  
ESTRUTURAS DE ALUMINA.**



Universidade de Aveiro  
2021

**Isabel Maria Costa  
Gomes**

## **SINTERIZAÇÃO ALTERNATIVA DE CERÂMICOS POR FLASH: UM CASO DE ESTUDO EM ALUMINA E ESTRUTURAS DE ALUMINA**

Dissertação experimental apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais realizada sob a orientação científica da Prof. Dr<sup>a</sup> Paula Vilarinho, Professora associada ao Departamento de Materiais e Cerâmica (DEMaC) da Universidade de Aveiro e coorientada por pelo Dr. Oleksandr Tkach, Investigador Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira**  
Professor catedrático associado da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Luís Miguel Nunes Pereira**  
Professor associado da Universidade de Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia

**Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**  
Professora associada da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Começo por agradecer aos meus orientadores, a professora Paula Vilarinho e Oleksandr Tkach por toda a orientação, apoio e disponibilidade ao longo de todos estes meses. Agradeço também ao meu colega Ricardo Serrazina que me ajudou incondicionalmente neste trabalho com todo o apoio, ensinamento, paciência e a quem desejo todo o sucesso.

Agradeço à Universidade de Aveiro, ao DEMaC e a todas as organizações académicas onde estive envolvida durante estes 5 anos por me terem feito crescer de uma forma inexplicável e por me proporcionarem vivências que guardarei eternamente.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que permaneceram e entraram na minha vida durante estes anos. À minha turma, por tudo o que vivemos e passámos juntos. Aos meus amigos que me ajudaram, acalmaram, aturaram e estiveram ao meu lado sempre que precisei. À minha família que longe ou perto me deram força em todos os momentos da minha vida. Aos meus pais e ao meu irmão, que estão e estiveram ao meu lado todos os dias e que me guiaram neste caminho que agora chega ao fim.

## palavras-chave

Sinterização *FLASH*, porcelana, cerâmica, alumina, campo elétrico, condução elétrica.

## resumo

A problemática da sustentabilidade está atualmente na agenda de qualquer organização, incluindo, na indústria. O desenvolvimento de processos que reduzam as emissões de CO<sub>2</sub>, ou seja, que levem à descarbonização, e a redução do desperdício são objetivos globais.

Um exemplo de sector industrial com interesse e potencial para a descarbonização é a produção de cerâmica. No processo de fabrico de uma peça cerâmica, aproximadamente 60% do consumo energética está associada às etapas de secagem e cozedura das peças. Este é precisamente o caso da porcelana. Assim sendo, o desenvolvimento de técnicas de cozedura (ou sinterização) alternativas e mais sustentáveis, apesar de muito desafiante, é imperativo. A sinterização por *FLASH*, surge como alternativa ao processo convencional de cozedura, e é uma técnica que possibilita a redução de tempos e temperaturas de sinterização. Esta redução é possível devido ao efeito combinado de um campo elétrico e de uma corrente elétrica diretamente aplicados nos materiais a densificar. A aplicação de uma corrente a um material cerâmico, gera calor por efeito de Joule, o que, associado a um movimento acelerado de espécies condutoras, leva à densificação das peças em poucos segundos.

Neste trabalho, estuda-se a sinterização por *FLASH* de alumina. A alumina é um cerâmico técnico bastante utilizado, sendo as elevadas temperaturas de cozedura entraves à sua produção sustentável. A aplicação da tecnologia de *FLASH* a um cerâmico como a alumina apresenta diversos desafios, sendo o primeiro o elevado carácter resistivo deste material. Assim sendo, neste trabalho estuda-se a aplicabilidade da sinterização por *FLASH* em diferentes compósitos de alumina com um elemento condutor responsável pela passagem de corrente elétrica no compacto. Para tal, testaram-se diferentes variáveis como o material condutor a utilizar, o método de mistura, atmosferas de sinterização e o campo elétrico inicial aplicado. Verificou-se que a intensidade do campo elétrico inicialmente aplicado tem um forte impacto na densidade final dos cerâmicos. De notar que, pela primeira vez, foi possível sinterizar alumina à temperatura ambiente, recorrendo a um campo elétrico inicial de 80 V/cm, uma densidade de corrente de 50 mA/mm<sup>2</sup> por um período de 25min, obtendo-se uma densificação final de 85%. Atmosferas de argón e ar, demonstraram um papel crucial no *FLASH*, bem como na liberação da grafite da amostra final de alumina.

**keywords**

Flash sintering, porcelain, ceramic, aluminum oxide, electric field, electric conduction.

**abstract**

Nowadays, the industry worldwide is increasingly focused on such sustainability issues as decarbonization and reduction of waste, having a particular interest in the development of manufacturing processes with diminished CO<sub>2</sub> emission.

The ceramic manufacturing is exactly one of these industries, aimed at a reduction in the use of natural resources. Approximately 60% of its energy budget is associated with the sintering of ceramic materials, including porcelain. Therefore, the development of alternative and more sustainable sintering techniques, although very challenging, is imperative and will lead to a milestone in this industry.

*FLASH* sintering emerges as an alternative to the conventional sintering process in ceramics. It is an innovative technique that allows the reduction of sintering time and temperature due to the combined effect of an electric field and current that generates heat by Joule effect leading to the densification of the ceramic body at reduced thermal budget. However, it is hard to be employed for such materials as a

This work has a high interest for the ceramic industry, considering the novelty it represents, with no literature on it. Alumina due to its insulating character and high temperatures required in conventional sintering.

In this work the applicability of *FLASH* sintering has been proven, studying different alumina structures mixed with a conductive element responsible for the passage of electric current in the compact. Besides the conductive material, such variables as the mixing method, sintering atmospheres and the electric field were tested.

The intensity of the initially applied electric field was found to have an important impact on the final ceramic density. Alumina with the relative density of 85% was obtained, for the first time, at room temperature by initial addition of graphite and application of 80 V/cm electric field and a current density of 50 mA/mm<sup>2</sup> for a period of time 25min. Argon and air working atmospheres have also demonstrated a crucial role in the *FLASH* sintering process as well as in the graphite release from the final alumina ceramics.

# Índice

Lista de Figuras .....	i
Lista de tabelas .....	v
Lista de símbolos .....	viii
1. Introdução .....	11
1.1. Enquadramento Teórico .....	11
1.2. A Empresa - Porcelanas da Costa Verde, SA .....	16
2. Estado da Arte .....	19
2.1. Sinterização por <i>FLASH</i> .....	19
2.1.1. Mecanismos e estágios para sinterização <i>FLASH</i> .....	25
i. Aquecimento por efeito de Joule .....	27
ii. Sobreaquecimento nas fronteiras de grão .....	27
iii. Criação/movimentação de defeitos induzidos pelo campo elétrico .....	28
2.1.2. Variáveis da sinterização por <i>FLASH</i> .....	29
2.2. A alumina como cerâmico técnico e material para <i>FLASH</i> .....	34
2.2.1. Sinterização de alumina por <i>FLASH</i> .....	36
2.2.2. Estruturas de alumina para sinterização <i>FLASH</i> .....	42
i. Estrutura <i>core-shell</i> para <i>FLASH</i> .....	44
ii. Estruturas à base de compósitos .....	47
2.2. Sinterização por <i>FLASH</i> de Porcelana .....	50
3. Procedimento Experimental .....	54
3.1. Simulação .....	55
3.2. Experimentação .....	59

3.2.1. Caracterização de pós.....	59
3.2.1.1. Difração de Raios X .....	59
3.2.1.3. Tamanho médio de partícula.....	60
3.2.1.4. Microscópio eletrônico de varrimento (MEV) .....	60
3.2.1.5. Picnometria de Hélio .....	61
3.2.1.6. Análise Termogravimétrica .....	62
3.2.2. Preparação de misturas e compactação.....	62
3.2.3. Caracterização de compactos.....	66
3.2.3.1. Medidas de densidade .....	66
3.2.3.2. Microscopia Ótica.....	67
3.2.3.3. Análise Térmica Dilatométrica .....	68
3.2.4. Testes preliminares .....	70
3.2.6. Caracterização de cerâmicos .....	73
3.2.6.1. Microdurezas de Vickers .....	73
4.2. Caracterização da alumina .....	85
4.3. Caracterização de aditivos e compactos .....	91
4.3.1. Caracterização de pós.....	92
4.3.2 Caracterização de compactos .....	96
4.5. Sinterização <i>FLASH</i> e seus parâmetros.....	110
5. Conclusão.....	125
6. Trabalho Futuro .....	128

## Lista de Figuras

- Figura 1** - Representação esquemática das técnicas alternativas de sinterização mais relevantes, nomeadamente a sinterização SPS e Microondas, *Cold* e *FLASH* [13]. ..... 19
- Figura 2** - Tensão de sinterização em função da temperatura do forno para materiais submetidos a diferentes campos elétricos. A transição entre FAST e a sinterização por FLASH é representada pela curva híbrida representada a vermelho e a verde - curva híbrida. Adaptado de [23]. ..... 23
- Figura 3** - Dissipação de potência (volumétrica) da representação de Arrhenius para materiais cerâmicos sinterizados por FLASH, com campos elétricos diferentes, mas uma densidade de corrente constante ( $80 \text{ mA/mm}^2$ ) a uma taxa de aquecimento ( $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) e um tamanho / formato da amostra (dog-bone: secção transversal  $3 \times 1,6 \text{ mm}^2$ ; secção de calibre 20 mm). Adaptado de [29]. ..... 24
- Figura 4** - Evolução durante o processo *FLASH*: (a) taxa de aquecimento constante, CHR; (b) temperatura isotérmica do forno.; (c) *current-rate*. Adaptado de [23] e [35]. ..... 26
- Figura 5**- Movimento de defeitos acomodados nas tensões de cisalhamento na densificação para a sinterização convencional e *FLASH*. [20. Adaptado [41]. ..... 29
- Figura 6**- Representação esquemática de diferentes configurações para *FLASH Sintering*: (a) amostra de material suspensa no forno por dois fios de platina; (b) amostra de material pressionada entre dois eléctrodos; (c) utilização de um equipamento de SPS; (d) modo sem contacto e o plasma transporta corrente pelo material. Adaptado de [29] e [43]. ..... 31
- Figura 7** - Diferentes formatos para as amostras de materiais para sinterização *FLASH*: a) *dog bone*, osso de cão; b) barra e c) cilindro. Adaptado de [9]. ..... 33
- Figura 8** – Influência da aplicação do campo eléctrico no comportamento de sinterização de alumina pura (a) e num sistema de alumina dopada com MgO [8]. ..... 37
- Figura 9** - Curvas de retração linear de alumina dopada com MgO em função de diferentes densidades de corrente aplicadas (a)  $2 \text{ mA/mm}^2$ ; (b)  $4 \text{ mA/mm}^2$ ; (c)  $6 \text{ mA/mm}^2$ . Adaptado de [57]. ..... 40
- Figura 10** - Representação esquemática de diferentes tipos de partículas core-shell [63]. ..... 43
- Figura 11** - Microscopias SEM: (a) 24 h aerogel rGO e (b) material em verde dos compósitos de 5,5% vol. RGO / 3YSZ; (c) Mudança de intensidade de campo, densidade de corrente, retração linear e temperatura e (d) amostras nos diferentes estágios *FLASH*. Adaptado de [75]. ..... 49
- Figura 12** – Organograma representativo de todo o procedimento experimental. .... 54
- Figura 13** – Representação dos modelos bidimensionais representativos de partículas core-shell para simulação. .... 57
- Figura 14** - Representação dos modelos bidimensionais: a) compósito, b) lamelar simples e c) lamelar complexo. .... 58
- Figura 15** - Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) Hitachi SU-70. .... 61
- Figura 16** - Aparelhos utilizados para a preparação de misturas ao longo do trabalho: a) Moinho de bolas presente no DEMaC; b) evaporador de alto vácuo; c) ponta de ultrassons; d) deposição física por vapor. .... 65

<b>Figura 17</b> - a) Imagem da prensa manual utilizada no processo; b) Molde utilizado para a prensagem das materiais com os seus acessórios.....	66
<b>Figura 18</b> – Microscópio ótico com câmara digital e com conexão ao computador - LUPA LEICA EZ4HD.....	68
<b>Figura 19</b> - Esquema ilustrativo das medidas elétricas: material sujeito a um $\Delta V$ : 1 – tinta de prata; 2 – material.....	70
<b>Figura 20</b> - <i>Apparatus</i> onde foram realizados os primeiros testes preliminares. ....	71
<b>Figura 21</b> - Forno utilizado para a sinterização FLASH situado no DEMaC.....	72
<b>Figura 22</b> - Configuração experimental para colocação das amostras no forno: 1) vareta de alumina que exerce força sobre a amostras; 2) amostra em verde com uma densidade de 52%; 3) elétrodos de platina; 4) tinta de prata pintada na face da amostra em contacto com o elétrodo. ....	72
<b>Figura 23</b> - Microdurómetro utilizado para determinação de microdurezas de Vickers e <i>apparatus</i> da sua preparação.....	74
<b>Figura 24</b> - Distribuição de corrente simulada em diferentes modelos, nomeadamente: a) core-shell 0,02 $\mu\text{m}$ , b) core-shell 0,03 $\mu\text{m}$ , c) core-shell 0,05 $\mu\text{m}$ , d) core-shell 0,05 + 0,005 $\mu\text{m}$ , d1) core-shell 0,05 + 0,005 $\mu\text{m}$ - aproximada. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.....	77
<b>Figura 25</b> – Distribuição da corrente simulada em diferentes modelos: a) compósito, b) lamelar simples, c) lamelar complexo.....	78
<b>Figura 26</b> - Efeito de Joule ( $\text{W}/\text{m}^3$ ) em diferentes modelos, nomeadamente: a) core-shell 0,02 $\mu\text{m}$ , b) core-shell 0,03 $\mu\text{m}$ , c) core-shell 0,05 $\mu\text{m}$ , d) core-shell 0,05 + 0,005 $\mu\text{m}$ , d1) core-shell 0,05 + 0,005 $\mu\text{m}$ - aproximada. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.....	79
<b>Figura 27</b> - Efeito de Joule ( $\text{W}/\text{m}^3$ ) em diferentes modelos, nomeadamente: a) compósito, b) lamelar simples, c) lamelar complexo. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.....	80
<b>Figura 28</b> - Variação da temperatura (K) a um tempo de 1000 s com diferentes escalas de temperatura - 120 K a 410 K e de 405.2 K a 405.3 K. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco. ....	81
<b>Figura 29</b> - Análise do tamanho médio de partícula do pó da Almatris Alumina CT 3000 SG. ...	85
<b>Figura 30</b> – Micrografias MEV dos pós de alumina a diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV). .	86
<b>Figura 31</b> - Difractograma de raios X: pó da Almatris Alumina CT 3000 SG.....	87
<b>Figura 32</b> - Curva dilatométrica da alumina num ciclo térmico até 1500 °C a uma taxa de 10 °C/min.....	87
<b>Figura 33</b> - Representação da condutividade elétrica em função da temperatura (no aquecimento e arrefecimento) em diferentes atmosferas, de uma amostra de alumina pura densificada convencionalmente a uma temperatura de 1500 °C com uma densidade final ~92 %. ....	88
<b>Figura 34</b> - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da alumina com representação dos regimes - retas a vermelho - para cálculo das respetivas energias de ativação da alumina: a) atmosfera ar; b) atmosfera argon.....	90

<b>Figura 35</b> – Análise para determinação do tamanho de partícula dos diferentes pós de grafite GG e GF.....	92
<b>Figura 36</b> - Micrografias MEV a pós de grafite: a) grafite fina e b) grafite grossa a diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV).....	93
<b>Figura 37</b> - Análise ATD-TG executada aos pós de grafite a 1400 °C em diferentes atmosferas: a) atmosfera em ar; b) atmosfera em argon.....	95
<b>Figura 38</b> - Difratoograma de raios X: da grafite grosseira e da grafite fina.....	96
<b>Figura 39</b> - Imagens da superfície fraturada de amostras em verde com diferentes grafites preparadas de formas diferentes: a) moinho de bolas com meio envolvente de etanol; b) moinho de bolas com meio envolvente em água; c) ultrassom com meio envolvente em água; d) moinho de bolas com meio envolvente em etanol.....	97
<b>Figura 40</b> - Micrografias MEV de compactos de alumina – grafite: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG –; b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF obtidas com diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV). Em destaque observa-se a presença de grafite.....	98
<b>Figura 41</b> - Curvas dilatométricas e suas derivadas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Alumina; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG: Alumina + grafite grossa (pó); Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF (suspensão coloidal), para temperatura máxima de 1500 °C em ar e com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. ....	100
<b>Figura 42</b> - Análise ATD-TG executada aos compactos de grafite-alumina a 1400 °C em diferentes atmosferas: a) atmosfera em ar; b) atmosfera em argon. ....	102
<b>Figura 43</b> – Comparação de cor entre compactos de misturas de alumina com grafite fina – GF e grafite grossa – GG, quando sujeitos a temperaturas de 600, 700 e 900 °C. ....	103
<b>Figura 44</b> - Representação do aumento da condutividade elétrica em função da temperatura de amostras em verde de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +G: a) atmosfera de ar; b) atmosfera de argon. ....	105
<b>Figura 45</b> - Gráfico da condutividade de Arrhenius com representação dos regimes - retas a vermelho - para cálculo das respetivas energias de ativação das amostras em verde alumina - grafite: a) atmosfera ar; b) atmosfera argon.....	107
<b>Figura 46</b> – Efeito de incandescência durante a testagem de percolação de corrente DC numa amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7,5Al com o seu aspeto final.....	109
<b>Figura 47</b> – Representação simultânea, para a aplicação de um campo inicial de 60 V/cm, de medições <i>in-situ</i> (gráficos superiores) do comportamento dilatométrico (a vermelho), temperatura medida pelo forno (a cinza) e (gráficos inferiores) campo elétrico aplicado calculado (a castanho), densidade de corrente elétrica (a amarelo torrado) e condutividade elétrica calculada (a azul escuro). O eixo x (escala de tempo) é comum para os gráficos superiores e inferiores iniciando a t = 0 s - a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG; b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF.....	112
<b>Figura 48</b> - Representação simultânea, para a aplicação de um campo inicial de 80 V/cm, de medições <i>in-situ</i> (gráficos superiores) do comportamento dilatométrico (a vermelho), temperatura medida pelo forno (a cinza) e (gráficos inferiores) campo elétrico aplicado calculado (a castanho), densidade de corrente elétrica (a amarelo torrado) e condutividade elétrica calculada (a azul escuro). O eixo x (escala de tempo) é comum para os gráficos superiores e inferiores iniciando a t = 0 s - a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG; b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF.....	114
<b>Figura 49</b> - Aspeto final de um elétrodo de platina e da amostra com grafite grossa obtida com a aplicação de 80 V/cm.....	116
<b>Figura 50</b> - Amostras densificadas através de sinterização por <i>FLASH</i> : a) aplicação de 60 V/cm com grafite grossa; b) aplicação de 80 V/cm com grafite fina. ....	118

<b>Figura 51</b> - Densificações finais determinadas pelo princípio de Arquimedes das diferentes amostras testadas com os campos elétricos de: 40 V/cm, 60 V/cm e 80 V/cm. ....	118
<b>Figura 52</b> – Micrografias MEV de microestruturas com diferentes ampliações de amostras: a.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG – 74% densidade final com um campo de 60 V/cm; b.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG - 85% densidade final com campo de 80 V/cm.....	119
<b>Figura 53</b> - Indentações executadas com 2 kgf: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF.....	121
<b>Figura 54</b> – Fraturas de amostras densificadas: Amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG – densificada com a aplicação de 60 V/cm; Amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF – densificada com a aplicação de 80 V/cm. ....	121
<b>Figura 55</b> - Análises ATD-TG executadas até 1400 °C: Amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG – densificada com a aplicação de 60 V/cm; Amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF – densificada com a aplicação de 80 V/cm. ....	122

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Temperaturas de sinterização convencional e sinterização FLASH para diferentes materiais.....	24
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros associados à sinterização por <i>FLASH</i> .....	30
<b>Tabela 3</b> - Propriedades da alumina [50]. ....	35
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros elétricos definidos: $E$ (V/cm), $J$ (mA/mm <sup>2</sup> ) e $T_f$ (°C) para sinterização FLASH de alumina com diferentes dopantes e densificações finais atingidas. ....	42
<b>Tabela 5</b> - Densidade relativa, dissipação de energia elétrica e máxima do compósito quando exposto a sinterização <i>FLASH</i> aplicando diferentes limites de corrente elétrica. ....	48
<b>Tabela 6</b> – Resultados conclusivos dos estudos mencionados relativamente à temperatura FLASH (°C), campo elétrico aplicado (V/cm) com conseqüente densidade final obtida em cada material. Os campos com falta de informação são resultados que não foram referidos no estudo. ....	50
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros elétricos utilizados para a simulação efetuada através do programa.....	56
<b>Tabela 8</b> – Procedimentos adotados para a preparação de compactos de alumina/alumínio e alumina/grafite: tecnologia, equipamento e parâmetros requeridos. ....	64
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros utilizados para a medição de diferentes condutividades elétricas dos compactos, submetidos a diferentes atmosferas: ar e argon. ....	69
<b>Tabela 10</b> - Resultados da simulação por COMSOL relativamente à densidade de corrente, ao efeito Joule gerado e de temperaturas locais em função do tempo, dos diferentes modelos considerados. ....	82
<b>Tabela 11</b> - Propriedades da alumina Almatix Alumina CT 3000 SG [79]. ....	86
<b>Tabela 12</b> - Energias de ativação para a condução elétrica da alumina em diferentes atmosferas. ....	91
<b>Tabela 13</b> – Densidade e tamanho médio de partícula dos diferentes pós: alumina, grafite fina e grafite grosseira. ....	92
<b>Tabela 14</b> - Amostras/preparações selecionadas para posterior sinterização por <i>FLASH</i> com a sua respetiva denominação. ....	98
<b>Tabela 15</b> - Densificações finais atingidas na dilatométrica calculadas através da equação 5. .	101
<b>Tabela 16</b> - Energias de ativação de compactos em verde de grafite-alumina em diferentes atmosferas. ....	106
<b>Tabela 17</b> - Resultados preliminares ao nível de deposição e dispersão das fases condutoras: alumínio e grafite utilizados nas diferentes misturas testadas e os seus valores de condutividade elétrica (S/m) atingidos. ....	108
<b>Tabela 18</b> - Densidade média em verde das amostras de alumina e de amostras testadas para <i>FLASH</i> , medidas pelo método geométrico. ....	110
<b>Tabela 19</b> - Parâmetros testados na sinterização <i>FLASH</i> com a variação no campo elétrico aplicado. ....	111

**Tabela 20** – Valores de densidade final atingida medidos pelo método de Arquimedes com respectivas retrações lineares associadas determinadas pelo software acoplado do dilatômetro. .... 117

**Tabela 21** - Microdurezas Vickers determinadas para uma amostra de alumina pura e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF. .... 120

## **Lista de Abreviaturas**

ATD – Análise Térmica Diferencial

ATG – Análise Termogravimétrica

BET – Brumauner, Emmest and Teller

DC – *Direct Current*

DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

DRX – Difração de raios X

FAST – Field Assisted Sintering Technology

FS – FLASH Sintering

GG – Grafite grossa

GF – Grafite fina

HV – Valor de dureza

LVDT – Transformador Diferencial Variável Linear

MEV – Microscopia Eletrónica de Varrimento

rGo – Óxido de grafeno reduzido

SPS – Spark Plasma Sintering

YSZ – Zircónia estabilizada com ítria

3Y-TZP – Zircónia estabilizada com 3% ítria

## Lista de símbolos

$A$  – Área

$D$  – Diâmetro

$E_a$  - Energia de Ativação

$E^0_{red}$  – Potencial de Redução

$E$  – Campo Elétrico

$I$  – Corrente elétrica

$J$  – Densidade de corrente elétrica

$L$  – Comprimento

$m$  – Massa

$m_s$  – Massa seca

$m_h$  – Massa húmida

$m_i$  – Massa imersa

$n$  – Número inteiro

$P$  – Potência

$T$  – Temperatura

$T_f$  – Temperatura de sinterização *FLASH*

$R$  – Resistência

$r$  – Constante de Boltzmann

$t$  - Espessura

$V$  – Voltagem

$w$  – Largura

$\theta$  – Ângulo de incidência

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\rho$  – Densidade

$\rho_g$  – Densidade geométrica

$\rho_{\text{arq}}$  – Densidade Arquimedes

$\rho_f$  – Densidade final

$\Delta L/L_0$  – Diferença relativa de comprimento

## ***CAPÍTULO 1***

---

# INTRODUÇÃO

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento Teórico

Nos últimos anos, vários têm sido os estudos feitos com o intuito de desenvolver novas tecnologias que satisfaçam as atuais necessidades humanas e sociais. Neste contexto existe atualmente uma grande preocupação com a necessidade de garantir um desenvolvimento sustentável, reduzindo drasticamente os elevados consumos energéticos de uma forma geral e, em particular, associados aos processos industriais. Assim sendo, a sustentabilidade é igualmente um objetivo prioritário no mundo industrial. Os gastos energéticos, o impacto ambiental dos atuais recursos energéticos, o destino dos resíduos industriais, a premência de uma circularidade dos produtos e processos, entre outros, são preocupações industriais na agenda do dia que têm originado já e continuarão a originar grandes transformações e pontos de viragem para que as indústrias se tornem mais sustentáveis. Existe, atualmente, um Pacto Ecológico Europeu - *Green Deal* [1] que tem uma influência direta no papel do setor industrial na contribuição para a sustentabilidade, ao representar uma nova estratégia de crescimento para transformar a União numa economia moderna, eficiente no aproveitamento dos recursos, competitiva e o mais sustentável.

Na verdade, estudos indicam que o setor industrial é um dos principais utilizadores de energia e, portanto, um dos maiores contribuintes para a atual poluição ambiental. O setor industrial foi responsável por cerca de 21% das atividades geradores de emissões de gases poluentes em 2010 [2], existindo um aumento de 43% no total de emissões desde de 2005, onde se verificou que esta percentagem associada à indústria era apenas de 14,7% [3].

Um destes consumidores intensivos de energia, com potencial para melhorar a sua eficiência, é a indústria cerâmica [4]. A elevada quantidade de energia utilizada e proveniente de fontes não renováveis é consumida essencialmente nas suas etapas de cozedura. A sinterização convencional é uma parte integrante do fabrico de um cerâmico. Esta etapa é responsável pela

ativação de mecanismos de transporte de massa que atuam na formação de colos de ligação entre partículas, densificação e crescimento de grão. As altas temperaturas, entre os 800 °C e os 2000 °C [5], são um requisito necessário para que ocorra mobilidade atômica (difusão) e o processo se desenrole. Como tal, a redução deste consumo de energia, o reaproveitamento energético e o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis são um próximo passo imperativo desta indústria para a diminuição do impacto da sinterização no processamento de cerâmicos.

Recentemente foram desenvolvidas técnicas de sinterização alternativa que procuram aumentar a densificação de cerâmicos e reduzir, simultaneamente, os tempos e temperaturas utilizados em sinterização convencional. Este grupo alternativo de sinterização pode ser impulsionado através aplicação de uma pressão externa como as técnicas *Hot Pressing-HP* e *Hot Isostatic Pressing-HIP* e existindo também técnicas assistidas por um campo elétrico-pressão - *FAST (Field Assisted Sintering Technique)* - sendo o *Spark Plasma Sintering (SPS)* a mais conhecida. Dentro das técnicas de sinterização assistidas por um campo, existe o *FLASH* que é uma tecnologia inovadora de sinterização que utiliza um campo elétrico e uma corrente elétrica – gerando o chamado efeito de *Joule* – para densificar cerâmicos a temperaturas mais baixas e tempos mais reduzidos que os utilizados convencionalmente.

O óxido selecionado como demonstrador para este trabalho foi a alumina,  $Al_2O_3$ , um cerâmico técnico importante, pela sua vasta aplicabilidade, frequentemente utilizado em estudos sistemáticos de densificação e comportamento de materiais cerâmicos. É um material de elevada utilização e com uma ampla gama de aplicações, como isolador elétrico, refratárias e outras de alta tecnologia. A produção de materiais cerâmicos requer um processo de sinterização a altas temperaturas. Essa etapa de consolidação pode representar até ~65% dos custos de produção nas indústrias cerâmicas e, portanto, possui uma pegada ambiental considerável. No caso da  $Al_2O_3$ , são necessárias temperaturas  $T > 1500^\circ C$ . Assim, para tornar esse processo mais sustentável e ecológico, a redução de energia é obrigatória e uma alternativa é a sinterização por *FLASH (FS)*.

Apesar da escolha ponderada da alumina como material demonstrador de *FLASH*, e a sua possível utilização como material modelo para a sinterização de formulações cerâmicas mais complexas, como por exemplo a porcelana, sabe-se que a alumina pura (não dopada) é dos materiais mais difíceis de densificar por *FLASH*, pela sua elevadíssima resistência elétrica  $\sim 10^{12} \Omega \text{ m}$  [6][7]. No entanto, estudos demonstram ser possível alterar o comportamento elétrico de pós de alumina, através de dopagens com MgO, por exemplo. Neste caso, verificou-se um aumento na condutividade elétrica da alumina de uma ordem de grandeza, i.e. de  $10^{-12} \text{ S/m}$  para  $10^{-11} \text{ S/m}$ , a uma temperatura de 1200 °C [8]. Esta dopagem permitiu que a alumina fosse sinterizada por *FLASH* a partir de uma temperatura de 1200 °C, em comparação com ciclos convencionais onde a temperatura de sinterização é de 1500 - 1700 °C.

Para contrariar esta dificuldade, surge a possibilidade de desenvolver sistemas com estruturas que facilitem a sinterização por *FLASH* de alumina. Realizar-se-ão estudos de modelação/simulação no programa *COMSOL*, de forma a prever o comportamento elétrico e térmico (distribuição de corrente e efeito de Joule gerado) de partículas de alumina. Neste sentido, esta etapa permitirá extrapolar conhecimento para o trabalho prático que se seguirá.

Assim sendo, explorar-se-á a produção de compósitos de modo a compreender a influência destas estruturas na sinterização por *FLASH*, recorrendo a materiais com o carácter condutor requerido e que representam a introdução de fases condutoras que são necessárias neste processo de sinterização. A partícula do tipo *core-shell* também possui interesse na medida em que, é composta por um núcleo (*core*) feito de um determinado constituinte, que se encontra recoberto por uma casca (*shell*) composta por outro constituinte diferente. Tal poderá permitir a formação de contactos entre partículas e gerar fases/caminhos condutores na microestrutura em virtude da aplicação de um campo elétrico. A produção destas estruturas carece de mais alguma dificuldade quando comparada com um compósito tendo em conta a complexidade do processo.

Assim sendo, a criação destas estruturas - utilizando grafite - nunca antes reportadas, torna-se uma novidade que permitirá entender e definir as condições

otimizadas de sinterização *FLASH* de cerâmicos à base de alumina, a temperaturas e tempos consideravelmente mais baixos em relação à sinterização tradicional. Julga-se que estes estudos permitirão identificar num sistema tipo modelo, condições que poderão ser transferidas para a sinterização por *FLASH* de cerâmicos de composição mais complexa (como a porcelana). Por outro lado, os resultados gerados contribuirão para capacitar a Costa Verde com conhecimento que a permitirá posicionar-se, competitivamente, no fabrico sustentável e, igualmente, no fabrico de cerâmicos técnicos.

A Porcelanas da Costa Verde, SA é uma empresa produtora de porcelana interessada no desenvolvimento de técnicas e em tecnologias de sinterização mais sustentáveis e igualmente interessada na exploração de cerâmicos à base de alumina. Neste contexto pretende-se contribuir com o proposto estudo para a redução do impacto energético da sinterização da cerâmicos de alumina, fazendo uso de uma técnica alternativa de densificação, a sinterização por *FLASH*. No entanto, tendo em conta as características das pastas de porcelana é previsível que a sua sinterização por *FLASH* seja muito difícil de ocorrer, ou mesmo impossível, devido à natureza isoladora das composições cerâmicas tradicionais e às reações localizadas promovidas pelas fases fundentes (feldspatos e/ou outros) [9].

Neste trabalho espera-se que, com a introdução de um material adicional representante de uma fase condutora em estruturas de alumina, seja possível a sua sinterização por *FLASH* com densificações acima dos 80%.

### **Objetivos propostos**

Tratando-se de uma dissertação experimental, o principal objetivo deste trabalho é o estudo e a exploração da técnica de sinterização por *FLASH* em materiais cerâmicos de alumina, como um método alternativo de sinterização que torne esta etapa mais sustentável.

Este trabalho, tem como objetivos específicos:

- Estudar/explorar a técnica de sinterização por *FLASH* em diferentes estruturas de alumina produzidas: *core-shell* e compósitos e suas caracterizações;

- Identificação e estabelecimento das condições ideais de operação para a sinterização por *FLASH* de compósitos;
- Caracterização estrutural e microestrutural dos cerâmicos sinterizados por *FLASH*;
- Extrapolação do conhecimento adquirido na sinterização por *FLASH* de estruturas de alumina para definição de condições ideais e de possíveis melhorias a serem trabalhadas para que seja possível inovar/otimizar ainda as propriedades finais dos materiais obtidos.

## **1.2. A Empresa - Porcelanas da Costa Verde, SA**

A Porcelanas da Costa Verde, SA é uma empresa de cerâmica moderna e interessada na mudança de paradigma industrial nomeadamente na descarbonização dos processos industriais. Fundada no ano de 1992, é atualmente um dos líderes europeus na produção de porcelana. Distingue-se do mercado no segmento da Hotelaria sendo uma referência no setor pela sua inovação e pela qualidade das peças de porcelana que fabrica. A empresa tem um compromisso ativo com a preservação do meio ambiente tendo há muito implementando objetivos estratégicos que a permitam reduzir cada vez mais o seu impacto ambiental.

A porcelana é um produto singular que se distingue dos restantes produtos cerâmicos pelas suas características únicas: brancura, translucidez, impermeabilidade e dureza. As matérias-primas base da porcelana são a argila que confere plasticidade à pasta, o quartzo que garante a estabilidade estrutural, o caulino responsável pela cor branca e o feldspato, um fundente para baixar a temperatura de cozedura das peças. As peças de porcelana possuem uma densidade muito elevada (~100% de densidade relativa) que está na base, juntamente com a sua natureza química, da resistência mecânica muito elevada, com valores resistência à tração de 5.5 GPa [10] e química também. Estas propriedades são adquiridas após tratamentos térmicos a altas temperaturas, como a sua sinterização convencional onde as peças de porcelana são sujeitas a, pelo menos, três cozeduras: sendo, aproximadamente, a primeira a 1000 °C (chacotagem), a segunda a 1400 °C (grande fogo) e por fim a ~1250 °C (decoreção), sendo esta última temperatura variável e dependente da natureza da decoreção [11]. Consequentemente, estas etapas no processamento da porcelana são as mais dispendiosas energeticamente pelas temperaturas elevadas e tempos longos que implicam, correspondendo a aproximadamente 60 - 65% do custo total do processo por peça, de acordo com informação dispensada pela Costa Verde.

É precisamente neste contexto que a Costa Verde está interessada em explorar tecnologias conducentes a produtos cerâmicos fabricados por

processos industriais consideravelmente mais sustentáveis e na linha do Pacto Ecológico Europeu, de forma a que não existam emissões líquidas de gases com efeito de estufa em 2050 e o crescimento económico seja dissociado da exploração dos recursos [12]. Surge assim o interesse da Costa Verde pelas tecnologias de sinterização alternativa como o *FLASH* e, o consequente, envolvimento neste trabalho.

## ***CAPÍTULO 2***

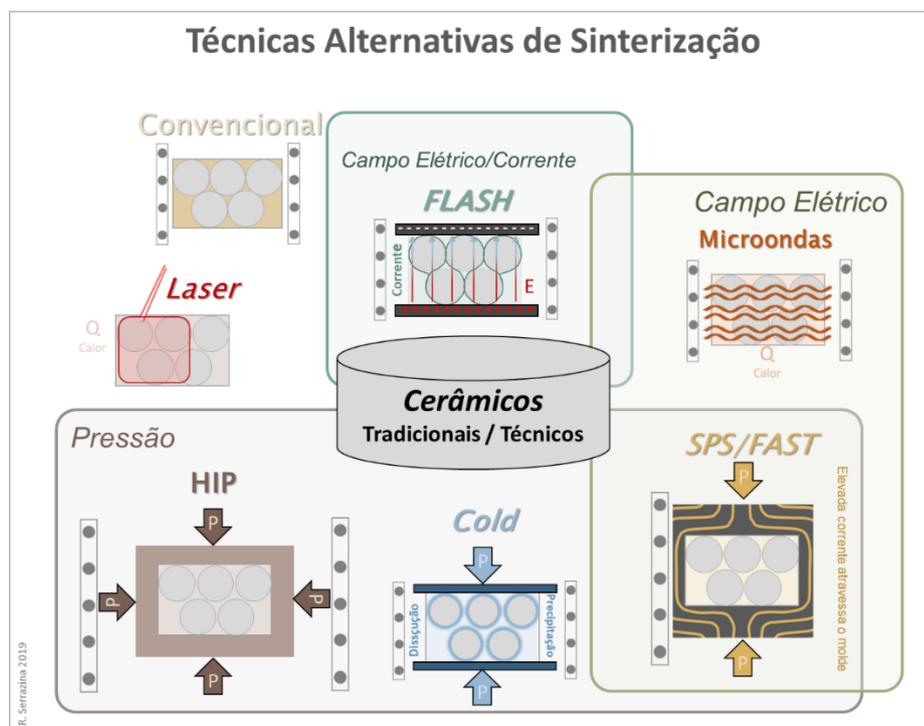
---

# **ESTADO DA ARTE**

## 2. Estado da Arte

### 2.1. Sinterização por *FLASH*

Em alternativa às tecnologias convencionais de sinterização, surge a necessidade de desenvolver tecnologias que permitam reduzir significativamente tempos e temperaturas de cozedura. Nesse sentido, durante as últimas décadas têm sido desenvolvidas técnicas alternativas de sinterização, que permitam não só a vantagem energética associada à economia de recursos, mas também à produção de materiais impossíveis de obter por métodos convencionais. Este grupo de técnicas, representado na Figura 1, tem como princípio a substituição parcial ou total da energia térmica (proveniente do aquecimento em métodos convencionais) pela aplicação de um campo elétrico, uma corrente elétrica, um laser ou uma pressão externa. A temperatura, a pressão e a curvatura do colo de partículas são as principais forças motrizes para que ocorra a sinterização.



**Figura 1** - Representação esquemática das técnicas alternativas de sinterização mais relevantes, nomeadamente a sinterização SPS e Microondas, *Cold* e *FLASH* [13].

No início do século 20, a sinterização assistida por pressão foi um dos primeiros métodos alternativos de sinterização apresentado, contemplando técnicas como a prensagem a quente - *Hot Pressing* (HP) onde é aplicada uma pressão uniaxial e a prensagem isostática a quente - *Hot Isostatic Pressing* (HIP) onde se usam óleos/gases que permitem a pressurização isostática. Nesta técnica, a aplicação de uma pressão externa num pó compacto aumenta a força motriz e a velocidade de densificação [14][15]. A temperatura e o tempo de sinterização podem ser reduzidos e o crescimento de grão suprimido.

Posteriormente, foi desenvolvido o SPS – *Spark Plasma Sintering* que faz uso de uma pressão e de taxas de aquecimento muito rápidas na sinterização de materiais. É descrita como uma técnica que envolve uma corrente elétrica e uma pressão uniaxial [16]. No *apparatus* desta técnica utilizam-se moldes condutores (grafite) por onde se faz passar uma corrente elétrica pulsada de elevada magnitude (1 A – 1 kA), aquecendo-o por efeito de Joule. Assim permite-se uma taxa de aquecimento rápida, na ordem das centenas de °C por minuto. Em simultâneo, é aplicada uma pressão ao material a densificar. Apesar de ser uma técnica que oferece uma maior resistência mecânica, um consumo energético menor e a sua operação ser relativamente simples, o SPS, apresenta algumas desvantagens como o elevado custo do equipamento, a dependência de formas específicas, uma contante limpeza e lubrificação e a possível introdução de defeitos na sinterização dada a introdução de iões na rede do material.

Ainda no capítulo das técnicas de sinterização assistidas por pressão, existe a sinterização a frio – *Cold Sintering Process*. Neste processo, existe um aumento na interdifusão entre as partículas pela presença de um solvente transiente, ao longo de toda etapa de sinterização, com uma pressão associada [16]. Este solvente é responsável por manter a pressão e a temperatura baixa durante o processo de consolidação. Nesta técnica, existem questões que poderão ser prejudiciais como o aparecimento de fases secundárias que terão um impacto negativo nas propriedades finais do cerâmico.

Partindo para as técnicas assistidas por campo elétrico, existe a sinterização por micro-ondas (MWS) onde se dá a combinação de energia

eletromagnética com temperatura. Os materiais dielétricos (grande parte de cerâmicos) apresentam perdas dielétricas elevadas nas suas fronteiras de grão, onde a sinterização é preferencialmente promovida pelo aquecimento através de micro-ondas [17]. As vantagens do MWS estão relacionadas com a simplicidade do equipamento utilizado e com facto de não ser necessário recorrer a pressões externas, contactos e moldes específicos para a aplicação da energia eletromagnética. No entanto, as micro-ondas utilizadas são prejudiciais para os seres vivos pois a sua presença leva a um aumento anormal/descontrolado na temperatura corporal, podendo levar à morte. Tal, requer um isolamento de forno altamente forte e dispendioso.

Por fim, a sinterização a laser é uma técnica que permite sinterizar cerâmicos e metais recorrendo a um laser como fonte de energia. O SLS - *Selective Laser Sintering*, é introduzido no grupo de técnicas de manufatura aditiva comumente utilizada na produção de peças com formas complexas e pequenas [18]. É uma tecnologia relativamente nova que tem sido mais utilizada em prototipagem rápida e para produções de baixo volume.

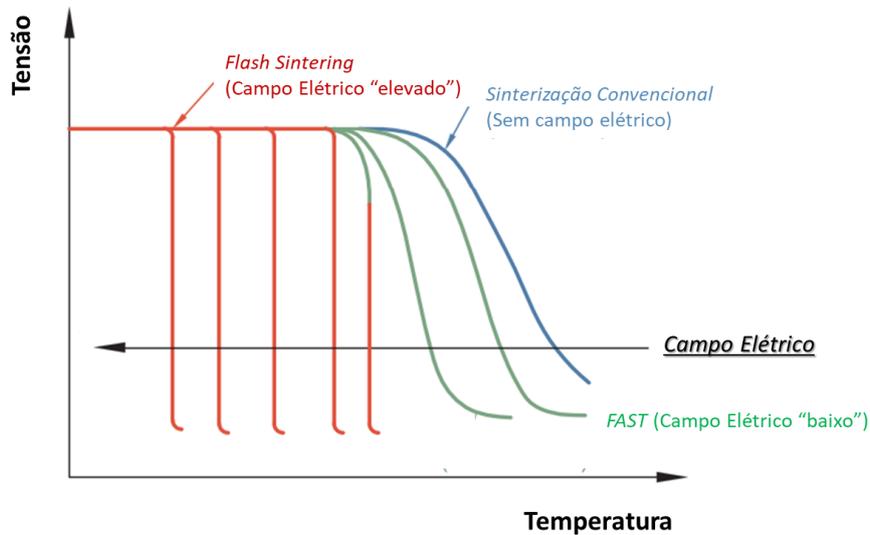
Ingressando na técnica em estudo, a sinterização por *FLASH*, combina a aplicação de campos elétricos,  $E$ , e correntes elétricas,  $J$ , diretamente no material, juntamente com uma energia térmica associada. A primeira descrição da tecnologia de *FLASH* remonta a 1957 [19], quando F. A. Lewis *et al* estudaram os efeitos de resistências de contacto em pós de grafite quando esta era submetida a descargas elétricas, explorando os mecanismos de sinterização.

Mais recentemente, a designação de sinterização por *FLASH* assume um novo interesse e dimensão quando em 2009, Gosh *et al* afirmaram existir uma ligação entre a aplicação de pequenos campos elétricos e o crescimento de grão de zircónia estabilizada com ítria, YSZ [20]. Em estudos posteriores, ao utilizar uma intensidade do campo elétrico de 20 – 120 V/cm, verificou-se que a densificação da YSZ ocorreria em menos de 5 s e a uma temperatura de 850 °C, em completo contraste com as temperaturas e tempos de densificação por métodos convencionais (1450 °C e 2-3 h, respetivamente) [21]. Estas experiências foram, à época, revolucionárias, pois demonstraram que a YSZ poderia ser quase totalmente densificada em apenas alguns segundos e a uma

temperatura cerca de 600 °C abaixo da temperatura de sinterização convencional. Dai para a frente a importância da sinterização por *FLASH* tem vindo a ser confirmada por muitos outros estudos [22], considerando-se na atualidade uma tecnologia promissora de sinterização de materiais cerâmicos.

O *FLASH* possibilita a redução nos consumos energéticos, nos custos e na poluição associada à queima de combustíveis fósseis em ciclos de sinterização de cerâmicos. Do ponto de vista industrial, o interesse é enorme, pela possibilidade de redução, bastante significativa, de tempo e temperatura de sinterização.

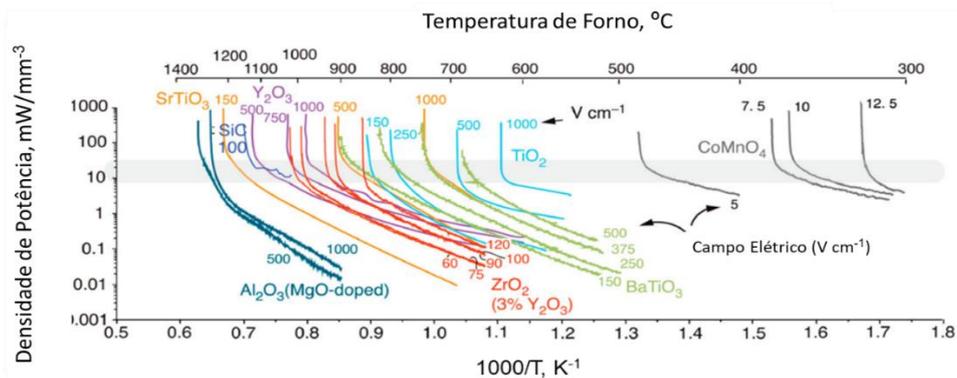
Esta técnica pertence a uma classe ampla de técnicas de sinterização, já referidas, nas quais se recorre ao uso de campos elétricos - *Field Assisted Sintering Techniques (FAST)*. Na prática, no *FLASH* aplica-se sobre o material cerâmico, normalmente em conjunto com uma etapa de aquecimento, um campo elétrico que induz uma corrente elétrica pelo aumento brusco e rápido da condutividade elétrica do material. Consequentemente, é gerado calor por efeito Joule, que faz com que o material densifique à temperatura de *FLASH* ( $T_f$ ) - temperatura em que a combinação de parâmetros permite a passagem de corrente e a densificação repentina do material - em períodos extremamente curtos, podendo demorar apenas segundos ou alguns minutos, a temperaturas drasticamente mais baixas, comparando com os métodos convencionais. A retração linear em função da temperatura, de materiais sinterizados convencionalmente é apresentada na Figura 2 a azul, por campos elétricos baixos a verde e por *FLASH* a vermelho. Tipicamente, um aumento da magnitude do campo elétrico leva a reduções nas temperaturas *FLASH* [22].



**Figura 2** - Tensão de sinterização em função da temperatura do forno para materiais submetidos a diferentes campos elétricos. A transição entre FAST e a sinterização por *FLASH* é representada pela curva híbrida representada a vermelho e a verde - curva híbrida. Adaptado de [22].

Durante a sinterização por *FLASH* o material sofre alterações significativas nas suas propriedades. Estas alterações são tipicamente observadas no aumento da condutividade elétrica do material (doravante designada por condutividade). Atualmente, existe já uma ampla variedade de materiais estudados na sinterização por *FLASH* como: condutores iónicos [23][24], semicondutores [25][26] e isoladores [27].

Na Figura 3 é possível observar a representação de Arrhenius da densidade de potência em função da temperatura do forno ( $1000/T$ ) de uma compilação de materiais já testados por *FLASH*, utilizando as mesmas condições. Verifica-se um aumento não linear na dissipação de potência que ocorre entre os 7 a 50 mW/mm<sup>3</sup>, observação feita em todos os materiais representados e independente do campo elétrico que esteja a ser aplicado. Tal indica que o *FLASH* inicia quando se dá uma fuga térmica dos materiais com uma condutividade elétrica dependente da temperatura.



**Figura 3** - Dissipação de potência (volumétrica) da representação de Arrhenius para materiais cerâmicos sinterizados por *FLASH*, com campos elétricos diferentes, mas uma densidade de corrente constante (80 mA/mm<sup>2</sup>) a uma taxa de aquecimento (10 °C/min) e um tamanho / formato da amostra (*dog-bone*: secção transversal 3x1,6 mm<sup>2</sup>; secção de calibre 20 mm). Adaptado de [28].

Na Tabela 1 é possível observar temperaturas de sinterização convencional ( $T_c$ ) em comparação com as temperaturas *FLASH* ( $T_f$ ) obtidas de outra compilação de materiais. Em todos, é clara a redução de temperaturas de sinterização com a aplicação de um campo elétrico obtendo igualmente sinterizações superiores a 90%.

**Tabela 1** – Temperaturas de sinterização convencional e sinterização *FLASH* para diferentes materiais.

Material	<i>FLASH</i>		Sinterização Convencional	Ref
	$T_f$ (°C)	Densidade final (%)	$T_c$ (°C)	
BaTiO <sub>3</sub>	650-900	92-97	1250-1300	[29]
K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>	770 – 920	94	1100-1150	[30]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dopada - MgO)	~1200	99	1500-1800	[8]
3YSZ	800-1200	99	1450	[31]
ZrO <sub>2</sub>	~1335	98	~1600	[32]

### 2.1.1. Mecanismos e estágios para sinterização *FLASH*

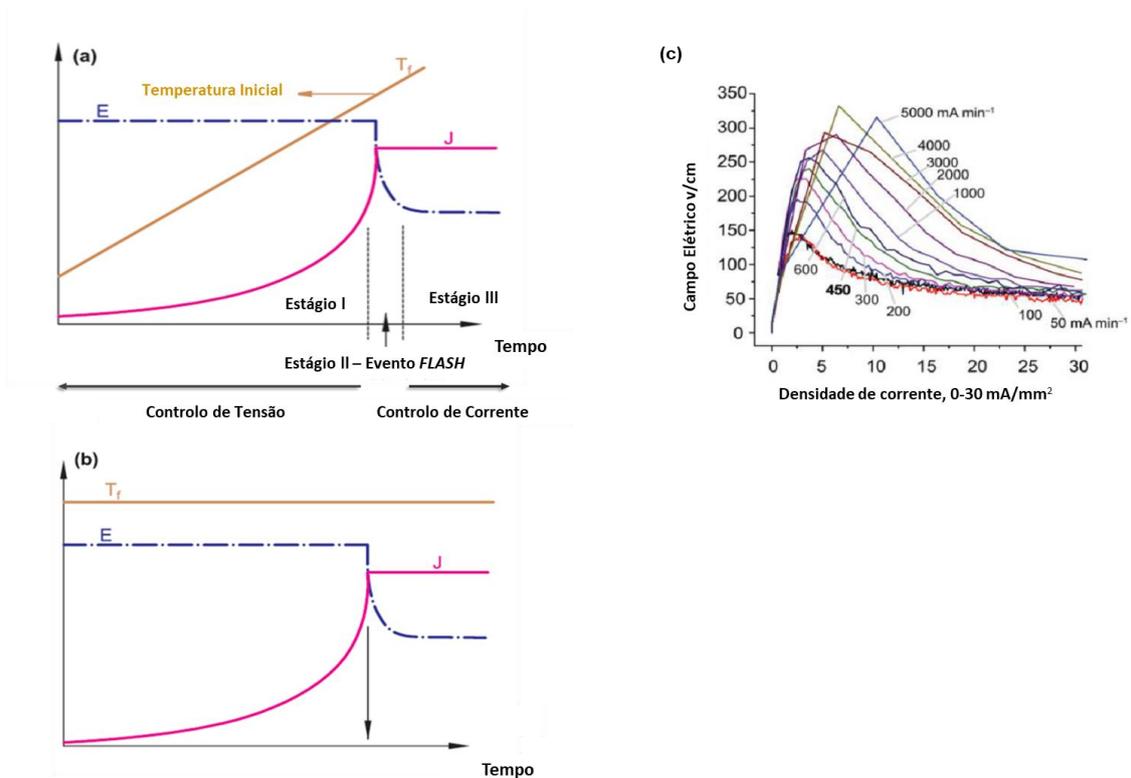
Existem três procedimentos principais para a densificação de um material cerâmico por *FLASH*: (i) taxa de aquecimento constante, (ii) temperatura isotérmica do forno, (iii) *current rate*, apresentados na Figura 4 [22]. Com a taxa de aquecimento constante (i) é possível determinar a temperatura de *FLASH* ( $T_f$ ) dos materiais e entender o comportamento da condutividade dos mesmos quando submetidos aos campos elétricos,  $E$ , (Figura 4(a)). Os estágios da sinterização *FLASH*, usados para explicar as observações em ensaios do tipo (i), foram definidos por Jha *et al.*[33], e dividem-se em três (Figura 4(a)):

- estágio I: tempo de incubação – aumento abrupto da condutividade anterior à ocorrência do evento *FLASH*. A temperatura do material aumenta pelo aquecimento fornecido pelo forno e por alguma condução adicional, muito próxima de zero;
- estágio II: evento *FLASH* – ocorre quando a material já não é mais capaz de dissipar o calor gerado por efeito de Joule e dá-se densificação repentina à temperatura do forno – temperatura *FLASH* ( $T_f$ ). A densificação inicia-se neste estágio a uma velocidade bastante acelerada quando comparada com a convencional [30]. A fonte elétrica de alimentação é alterada do modo de tensão para controlo de corrente. A densidade de corrente,  $J$ , aumenta não linearmente com a temperatura e atinge-se um pico de potência;
- estágio III: estado estacionário, onde o material atinge a densificação total, podendo ocorrer crescimento de grão ou não. A condutividade permanece alta e é determinada pelo material assim como a sua temperatura. Nesta fase, o operador faz a gestão de tempo que se torna independente do processo.

No segundo caso, (ii) quando inicialmente a temperatura isotérmica do forno é mantida constante e suficiente – temperatura de *FLASH* definida - para ocorrer a sinterização, após o patamar térmico aplica-se a tensão e a corrente elétrica começa a aumentar durante o tempo de incubação, em virtude do aumento da condutividade elétrica (Figura 4(b)). Após um tempo de incubação,

tipicamente inferior a 60 s, verifica-se uma descida abrupta da resistividade elétrica do material e ocorre o evento *FLASH*, similarmente ao que ocorre no processo de taxa de aquecimento constante (i).

Uma abordagem diferente pode ser feita (iii): ao invés de se aplicar um campo elétrico e aquecer o material até que este seja condutor e surja uma corrente, pode começar-se por impor uma corrente elétrica no material, de baixa magnitude e a baixa temperatura, e aumentar essa corrente a uma taxa constante designada por, *current rate* [34]. Este comportamento diferencia-se do anterior, onde a grande maioria da densificação ocorre durante o estágio II apenas quando a fonte de alimentação passa de tensão para controlo de corrente. Neste procedimento, a corrente elétrica é controlada desde o início e o campo elétrico é gerado automaticamente pela resistência elétrica do material, que muda com o tempo/temperatura, o que possibilita um melhor controlo na densificação e no crescimento de grão do material, mantendo, no entanto, a menor temperatura e tempo de ocorrência da densificação, quando comparada com a sinterização convencional.



**Figura 4** - Evolução durante o processo *FLASH*: (a) taxa de aquecimento constante, CHR; (b) temperatura isotérmica do forno.; (c) *current-rate*. Adaptado de [22] e [34].

Apesar de ainda em discussão, a comunidade científica tem tentado estabelecer relações entre as observações práticas e a teoria, estabelecendo os mecanismos responsáveis pela ocorrência da sinterização *FLASH*. São então, atualmente, propostos três mecanismos: (i) aquecimento por efeito de Joule, (ii) sobreaquecimento nas fronteiras de grão (iii) criação/movimentação de defeitos induzidos pelo campo elétrico [22]. A ativação de um mecanismo de sinterização não invalida a ocorrência de outro, ou seja, os vários mecanismos propostos podem ocorrer em simultâneo durante o processo.

#### **i. Aquecimento por efeito de Joule**

O aquecimento por efeito de Joule, ocorrendo quando uma corrente elétrica passa por um material dielétrico (ou isolador), sendo provavelmente o mecanismo mais simples que explica a sinterização por *FLASH*. A ocorrência de uma fuga térmica (*termal runaway*) ocorre durante o evento *FLASH* e promove um aquecimento abrupto do material devido à geração interna de calor, que se torna superior ao calor dissipado pelo mesmo. A taxa de aquecimento pode ser superior a 100 °C/min [35], no entanto, este valor depende da dissipação da energia específica durante o processo, do calor específico do material e até mesmo da forma geométrica da amostra. A geração de calor por efeito de Joule, apesar de simples, parece não ser capaz de explicar situações como, por exemplo, a fotoluminescência e a diminuição repentina da resistividade dos materiais durante a sinterização *FLASH*.

#### **ii. Sobreaquecimento nas fronteiras de grão**

As fronteiras de grão são zonas de contacto entre grãos, e estão tipicamente associadas a descontinuidades cristalinas, químicas e físicas. Por esta razão, normalmente possuem diferentes coeficientes de difusão, concentração de impurezas e defeitos eletrónicos [36]. As cargas elétricas provenientes de defeitos, elétrons livres, entre outros, têm uma contribuição importante na diminuição da resistência elétrica nas fronteiras de grão. Tal, como uma consequência adicional do efeito de Joule, leva a um aumento da dissipação de energia.

O aquecimento local no colo entre as partículas ou nas fronteiras de grão pode aumentar os processos de densificação através da possível formação de uma fase líquida que aumenta a condutividade elétrica (iônica ou eletrônica) e a taxa de sinterização. Chaim, colocou a hipótese de que a sinterização por *FLASH* poderá acontecer devido ao espalhamento de líquido em redor das partículas de alumina, por ação da corrente elétrica e na formação de caminhos de percolação constituídos por uma fase amolecida [37]. Neste caso, a condutividade elétrica de um sistema de alumina depende da fração da fase amolecida que existe e que é de duas a quatro ordens de magnitude mais condutora que as fases sólidas na maioria dos materiais dielétricos [38]. Segundo R. Chaim, o tempo de incubação na sinterização por *FLASH* é o necessário para formar um percurso de percolação, que possibilita a existência de uma fase líquida contínua que diminui a resistividade do material e que possibilita a passagem de corrente elétrica.

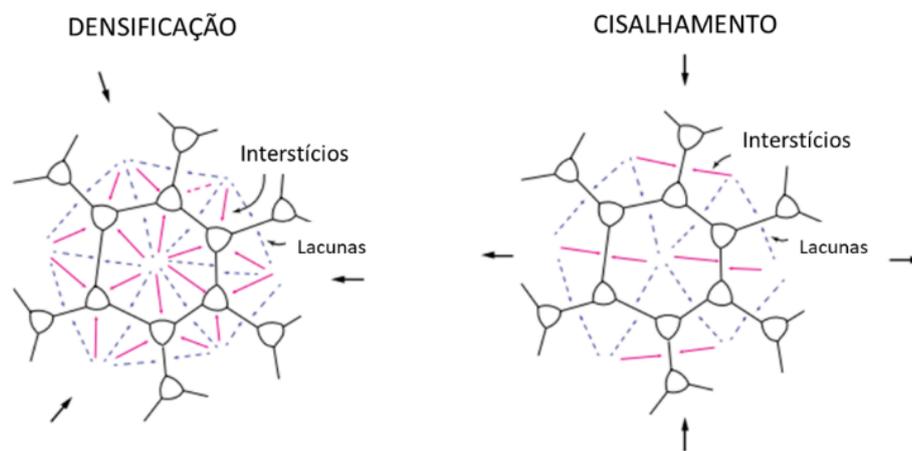
Um estudo já desenvolvido na Universidade de Aveiro ao nível do estudo dos mecanismos de densificação *FLASH* em materiais piezoelétricos mostra que a formação de fases líquidas nos contactos entre partículas permite uma densificação acelerada por um fenómeno de escorregamento, típico de sinterização assistida por fase líquida [39].

### **iii. Criação/movimentação de defeitos induzidos pelo campo elétrico**

A presença de um campo elétrico é capaz de promover a formação de distúrbios na rede, como defeitos (pares Frenkel). Rishi Raj *et al.*, advogam um mecanismo no qual as lacunas e defeitos intersticiais podem ser gerados dentro da matriz das partículas por ação de um campo elétrico [40]. A densificação ocorre aquando, interstícios se deslocam para os poros e as lacunas migram para as fronteiras de grão, o que permite o transporte de massa das fronteiras de grão para os poros. A deformação por cisalhamento acontece de um modo semelhante com os interstícios a moverem-se para as fronteiras de grão sob tensão e as lacunas para as fronteiras sob compressão [40]. A principal diferença para o mecanismo convencional reside no facto de que as distâncias de difusão da deformação por cisalhamento e densificação para passam a ser iguais, o que

permite que as tensões de cisalhamento relaxam à mesma taxa a que são produzidas pela densificação da matriz (Figura 5).

O aumento populacional de defeitos contribui para a difusão das espécies, aumenta a taxa de sinterização e é capaz de justificar a densificação que ocorre a temperaturas mais baixas. Os distúrbios eletrônicos serão também responsáveis por outros fenômenos durante o evento *FLASH*. A presença de elétrons livres e de lacunas aumenta a condutividade do material, contribuindo para a queda da sua resistência elétrica.



**Figura 5-** Movimento de defeitos acomodados nas tensões de cisalhamento na densificação para a sinterização convencional e *FLASH*. [20. Adaptado [40].

Em suma, estudos atribuem a rápida sinterização a uma combinação do aquecimento por efeito de Joule, à geração de defeitos na rede dos materiais (pares Frenkel) e ao transporte iônico e eletrônico nas fronteiras de grão aquecidas. O aquecimento poderá levar à ocorrência de fusão.

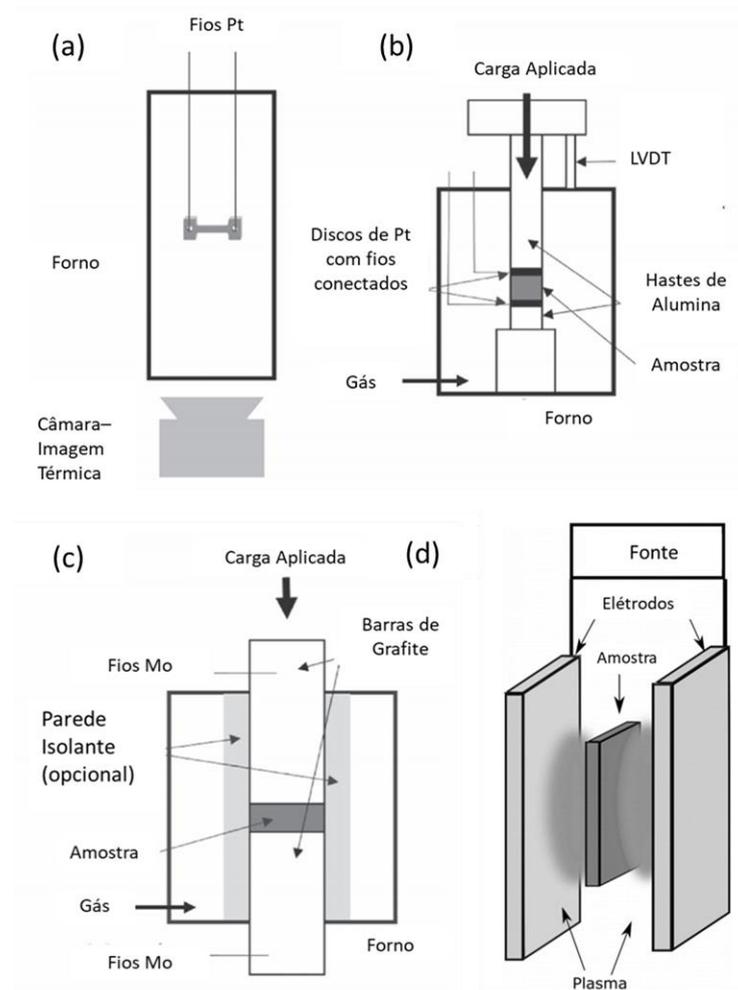
### 2.1.2. Variáveis da sinterização por *FLASH*

A sinterização por *FLASH* é influenciada por diversos parâmetros que afetam diretamente o processo. A condutividade elétrica do material é um parâmetro intrínseco enquanto que o campo elétrico ou a temperatura do forno são extrínsecos. Alguns dos parâmetros surgem em consequência de outros, como é exemplo o tamanho de partícula, que pode influenciar a densidade em verde dos materiais.

**Tabela 2-** Parâmetros associados à sinterização por *FLASH*.

<b>Parâmetros</b> <b>SINTERIZAÇÃO POR FLASH</b>	Campo elétrico
	Densidade de corrente
	Ciclo térmico
	Material do eletrodo
	Tamanho de partícula
	Pressão
	Geometria da amostra
	Microestrutura do material
	Condutividade intrínseca
	Atmosfera
	Temperatura do forno
	Corrente AC/DC

O equipamento utilizado para estudos de sinterização por *FLASH* pode assumir várias configurações, demonstradas esquematicamente na Figura 6. Em comum, possuem todas um forno de alta temperatura e uma fonte de alimentação. Dependendo do forno e dos materiais do eletrodo, a configuração pode ser operada em atmosfera normal (ar) ou em atmosferas controladas, como gases inertes, em vácuo, ou com elevados teores de umidade [28][41]. As configurações (a) e (d) não recorrem a qualquer pressão, enquanto que as configurações (b) e (c) fazem uso de pressão. Os eletrodos utilizados para a técnica têm de ser condutores, resistentes à oxidação e possuir elevadas temperaturas de fusão. Um multímetro (digital) pode ser usado para registrar parâmetros elétricos como a corrente e a tensão [22].



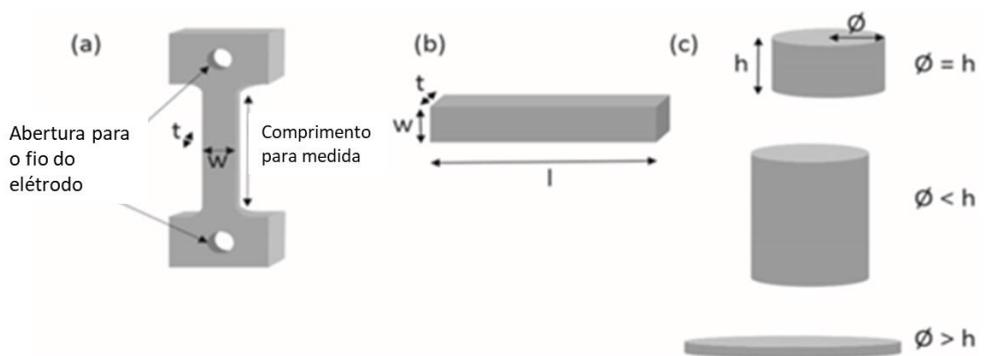
**Figura 6-** Representação esquemática de diferentes configurações para *FLASH Sintering*: (a) amostra de material suspensa no forno por dois fios de platina; (b) amostra de material pressionada entre dois eléttodos; (c) utilização de um equipamento de SPS; (d) modo sem contacto e o plasma transporta corrente pelo material. Adaptado de [28] e [42].

Na configuração (a) recorre-se à utilização de um forno tubular com amostra dos materiais na forma de *dog bone* (definido adiante), suspensas horizontalmente com fios de platina (Pt), que servem de eléttodos e estão ligados à fonte de alimentação. Os aparelhos de monitorização da voltagem e da corrente estão inseridos no circuito. Na base do forno existe uma câmara apontada para o interior do tubo que faz a monitorização da retração e/ou expansão do material ao longo do tempo [15]. A segunda configuração (b) usa um dilatómetro para registar a retração do material e requer a aplicação de pressões reduzidas para manter o posicionamento das amostras em forma de cilindro (ou paralelepípedo), que são colocadas entre dois eléttodos de platina.

São utilizadas hastes de alumina para pressionar os elétrodos contra o material e os elétrodos estão diretamente ligados à fonte de alimentação. São utilizados equipamentos como sensores de posicionamento/deslocamento (LVDT - *Linear Variable Differential Transformer*) para monitorizar as variações dimensionais (expansão/retração) do material durante a sua densificação. Estes sensores são igualmente utilizados na configuração (a), no entanto, neste caso, serão sensores sem contacto (laser, por exemplo) [15].

A configuração (c) é idêntica ao SPS, referido no ponto 2.1. Ao utilizar o SPS adaptado ao *FLASH*, a diferença reside no facto de se usar um aparelho comercial SPS sem os moldes de grafite, mas com moldes não condutores que obriguem a corrente elétrica a passar diretamente pelo material. De forma semelhante à configuração anteriormente apresentada (b), esta também utiliza pressão para posicionar a amostra [28][15]. No entanto e acontecendo também nos casos anteriormente apresentados, não é possível observar diretamente o processo de sinterização, apenas se o forno incluir uma abertura que o permita, pelo que é necessário recorrer ao pico de corrente e respetiva potência para detetar o evento de *FLASH*. Por último, a configuração (d) funciona sem contacto, utilizando-se um plasma entre os dois elétrodos para que ocorra passagem de corrente pelo material. No entanto, esta configuração acarreta consigo algumas dificuldades. O custo e a dificuldade de produção de plasmas poderão ser problemáticos, mesmo com uma utilização a nível laboratorial. A baixa densidade eletrónica dos plasmas e a densificação localizada por estes provocada são também algumas desvantagens.

Passando agora para a análise da geometria das amostras dos materiais, estas são um aspeto que influencia o fenómeno de *FLASH* e a interpretação dos resultados finais. Para a sinterização por *FLASH* o contacto entre o elétrodo e o material depende da sua forma, existindo três tipos de geometria de amostra que têm sido consideradas: a) osso de cão - *dog-bone*, b) barra e c) cilindro. Na Figura 7(a) observa-se o material na forma de *dog bone*, que possui a vantagem de facilitar o contacto pois os elétrodos enrolam-se em torno dos orifícios do *dog bone* nas extremidades, garantindo um contato íntimo entre o material de elétrodo e o material a sinterizar.



**Figura 7** - Diferentes formatos para as amostras de materiais para sinterização *FLASH*: a) *dog bone*, osso de cão; b) barra e c) cilindro. Adaptado de [9].

As restantes geometrias (Figura 7(b) e 7(c)) são bastante usadas para a experimentação convencional de estudos de densificação de cerâmicos. Os eléctrodos utilizados para este tipo de formas de amostras são folhas/placas condutoras que estão diretamente em contacto com as superfícies planas das referidas amostras. Tal poderá ser uma desvantagem no uso de amostras de maiores dimensões, pois haverá uma maior tendência em gerar gradientes térmicos em determinadas zonas, o que, por sua vez, pode proporcionar densificações menos homogéneas.

Os dilatómetros de contacto são os mais adequados para as amostras do tipo (b) e (c), enquanto que, os sem contacto são mais favoráveis para as amostras do tipo (a). As câmaras térmicas são utilizadas para fazer uma estimativa da temperatura do material, ainda que esta estimativa não seja exata por haver uma diferença significativa entre o interior e a superfície do material.

Por norma, para estudos de sinterização por *FLASH* as amostras de materiais utilizadas têm dimensões pequenas (mm). Tendo em conta que a tensão e a corrente das fontes de alimentação usadas em laboratórios são relativamente baixas, é necessário fazer um cuidadoso controlo do campo eléctrico aplicado e da densidade de corrente, quando se pretende passar o ensaio para uma escala maior, para que assim sejam mantidas as condições ao variar o tamanho do material. Estes parâmetros devem ser normalizados

consoante o tamanho do material a sinterizar. O campo elétrico inicial,  $E$  pode ser calculado pela seguinte equação [15]:

$$E = \frac{V}{L} \text{ (Equação 1)}$$

onde o  $V$  corresponde à tensão elétrica aplicada e  $L$  é o comprimento da amostra (entre os elétrodos). A densidade de corrente elétrica,  $J$ , é calculada pela seguinte equação:

$$J = \frac{I}{A} \text{ (Equação 2)}$$

onde  $I$  é a corrente elétrica e  $A$  corresponde à área de secção do material em contacto com os elétrodos. Ao analisar as equações apresentadas anteriormente, pode ser necessário reduzir as dimensões das amostras para atingir as densidades de corrente e campos elétricos mais elevados.

Outro parâmetro importante em todo o processo que tem uma influência direta na temperatura de *FLASH*, é a atmosfera de sinterização que pode alterar a concentração de defeitos na rede e, conseqüentemente a condutividade elétrica dos materiais. Num estudo realizado por Zhang and Luo [43], foi demonstrado que a temperatura de *FLASH* do ZnO pode ser reduzida significativamente numa atmosfera de argón, ou uma mistura de argón com hidrogénio, Ar/H<sub>2</sub>, em vez de ar. Este comportamento foi atribuído à maior condutividade que o material apresenta quando exposto a atmosferas mais redutoras. Em geral, a condutividade elétrica dos materiais semicondutores do tipo n aumenta quando a pressão parcial de oxigénio é reduzida.

## **2.2. A alumina como cerâmico técnico e material para *FLASH***

Os materiais cerâmicos são amplamente utilizados na área da engenharia, devido à sua estabilidade química, dureza, resistência mecânica e a altas temperaturas e a sua menor densidade quando comparada com os metais. A alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é considerada um material representativo da cerâmica no ramo da engenharia [44][45]. O mercado global da alumina de elevado grau

de pureza foi avaliado em 1,3 bilhão de dólares em 2019 e estima-se que poderá alcançar os 4,8 bilhões \$ em 2026 [46], atingindo as 152 milhões de toneladas métricas em 2027 [47].

A alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o principal componente da bauxite, o principal minério do alumínio. É um dos materiais mais estudados devido às suas características refratárias e propriedades mecânicas sendo bastante utilizado como material refratário, isolador elétrico, componentes mecânicos resistentes ao desgaste, entre outros. Possui ligações iônicas, o que lhe permite ser um dos materiais mais duros e largamente utilizados como abrasivo. A alumina possui diferentes fases cristalinas que dependem do seu grau de pureza e das suas propriedades mecânicas e físicas:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  uma fase termodinamicamente estável que se forma a  $\sim 1000$  °C com uma estrutura hexagonal; a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é uma fase instável que se transforma na fase  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas entre os 700–800 °C [48]. A Tabela 3 compila algumas propriedades físicas da alumina [48][6].

**Tabela 3** - Propriedades da alumina [49].

<b>Propriedades</b>	
<b>Fase estável</b>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>Densidade</b>	3,987 g/cm <sup>3</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	2072 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	2977 °C
<b>Condutividade térmica</b>	30 W/(K m)
<b>Band Gap</b>	6,8 ( $\pm 0.2$ ) eV
<b>Resistividade</b>	$1 \times 10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$
<b>Constante dielétrica</b>	9
<b>Índice Refratariedade</b>	1,768–1,772

A temperatura de sinterização convencional de um pó de alumina com tamanho de grão entre 0,2-0,5  $\mu\text{m}$  está compreendida entre os 1500 – 1800 °C [50]. A alumina produzida comercialmente contém tipicamente impurezas, como óxidos de silício, cálcio, magnésio, sódio e potássio, que fundem a temperaturas mais baixas que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , originando o aparecimento de pontos eutéticos e fases

líquidas durante a sinterização. A microestrutura final de um cerâmico de alumina, que por sua vez afeta marcadamente as suas propriedades finais, é determinada pela presença destes aditivos ou dopantes utilizados na sua composição.

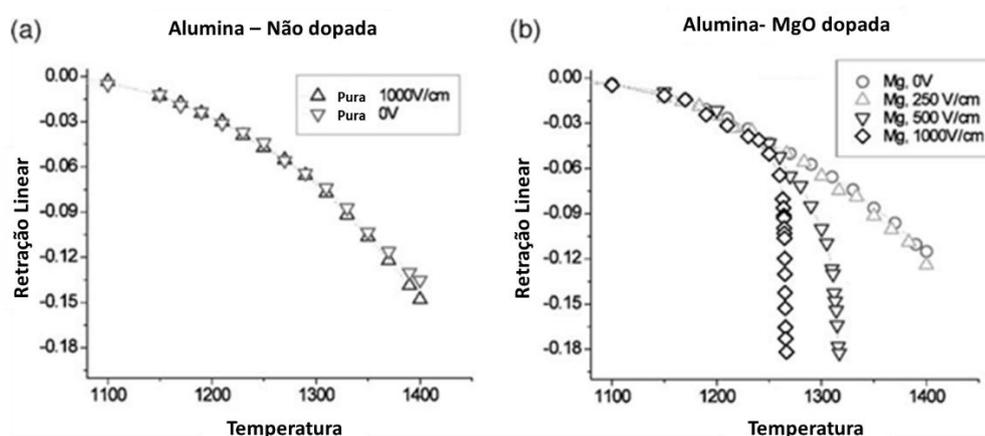
Durante a sinterização da alumina os dopantes podem ser segregados para as fronteiras de grão, ou seja, a difusão de matéria a altas temperaturas, permite a transferência de massa nas fronteiras de grão promovendo a densificação [51]. Estas fronteiras, ricas em dopantes, julga-se serem capazes de inibir o crescimento de grão por diferentes mecanismos. Microestruturas de tamanho de grão pequeno favorecem por exemplo a deformação superplástica dos materiais cerâmicos, como a YSZ. O uso de MgO, aumenta a taxa de densificação favorecendo um crescimento do tamanho de grão uniforme, enquanto que o uso de SiO<sub>2</sub> ou CaO potencia um crescimento anormal do grão [47]. O raio iônico de elementos de terras raras influencia o tamanho do grão final, na medida em que um raio iônico elevado proporciona a inibição do crescimento de grão pois a difusão da alumina fica condicionada pela presença de cátions de terras raras.

### **2.2.1. Sinterização de alumina por *FLASH***

A importância técnica da alumina, já discutida, e as elevadas temperaturas de sinterização justificam a necessidade de exploração e desenvolvimento de técnicas de sinterização alternativas para estes cerâmicos. Neste âmbito existem várias metodologias alternativas utilizadas para solucionar alguns dos problemas criados no uso de métodos convencionais. Entre as quais, a sinterização da alumina em SPS [52], explicado no ponto 1.1., a uma temperatura de 1200 °C onde foi possível obter uma boa densificação avaliada por medições ultrassônicas – valor de densificação não referido. A aplicação de uma pressão externa é também um meio alternativo utilizando a técnica HP/HIP [53].

Embora a técnica *FLASH* tenha sido demonstrada em vários semicondutores, existe ainda pouco trabalho realizado em materiais com elevada resistividade elétrica, como é o caso da alumina.

Em estudos anteriormente efetuados por Cologna *et al.*, verificou-se que alumina altamente pura não era possível de ser sinterizada por *FLASH* [8]. Mesmo após a aplicação de campos elétricos acima de 500 V/cm verificou-se não serem suficientes para que ocorresse sinterização no material. Assim sendo e de modo a alterar o seu comportamento elétrico procedeu-se à sua dopagem com 0,25 % em peso de MgO, tendo-se verificado neste caso que com a aplicação destes campos elétricos já ocorria sinterização por *FLASH*. No caso da alumina pura foi possível observar que o seu comportamento ao longo do todo o processo de sinterização foi semelhante com/sem a aplicação de um campo elétrico, divergindo um pouco a partir de campos elétricos acima de 1000 V/cm, mas algo muito pouco significativo, como apresentado na Figura 8(a).



**Figura 8** – Influência da aplicação do campo elétrico no comportamento de sinterização de alumina pura (a) e num sistema de alumina dopada com MgO [8].

Na alumina dopada, com o objetivo de compreender o efeito do campo elétrico, foram aplicados três campos de 250 V/cm, 500 V/cm e 1000 V/cm a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Neste caso o efeito do campo elétrico é já notório. Observou-se a ocorrência de sinterização por *FLASH* com a utilização de campos elétricos mais elevados (500 V/cm e 1000 V/cm) podendo mesmo observar na Figura 5(b) um comportamento quase vertical na curva de sinterização, quando atingida a temperatura de *FLASH*. Em ambos os casos, a densificação ocorreu a 1320 °C (500 V/Cm) e a 1260 °C (1000 V/cm) e não foi possível obter densificação total.

Passa a ser de extrema importância compreender de que modo é que a introdução de um dopante como óxido de magnésio, tornou possível a ocorrência

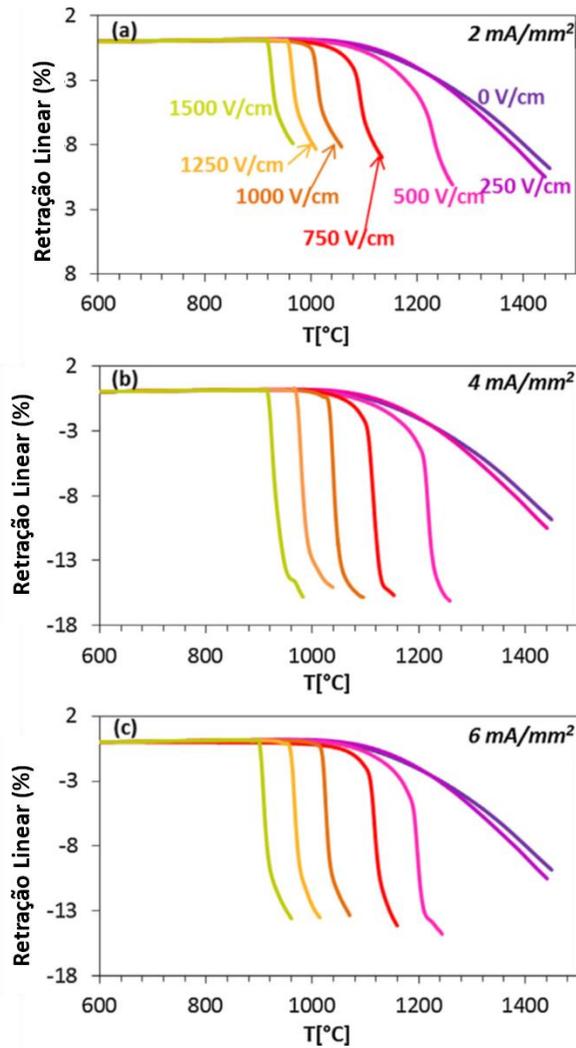
da sinterização por *FLASH*. Como ponto de partida, interessa perceber o efeito do campo elétrico na condutividade do MgO, existindo algumas experiências com estudos para o efeito [54][55]. Com a aplicação de um campo de 1000 V/cm a 1200 °C durante o período de uma hora a condutividade elétrica da alumina dopada com MgO manteve-se constante ao início, começando depois a aumentar devido ao aquecimento por efeito de Joule e ruptura dielétrica. O tempo de incubação até ao aumento da condutividade é explicado pela acumulação de impurezas catiónicas e defeitos na rede nas proximidades das fronteiras de grão. O efeito de agregação de defeitos nas fronteiras de grão da alumina pode também ser responsável pelos resultados obtidos.

A literatura [8] advoga que os mecanismos responsáveis pelo fenómeno de sinterização por *FLASH* nestas aluminas dopadas, relacionam-se com a nucleação e mobilidade de pares de defeitos carregados do tipo Frenkel (mecanismo referido no ponto 2.1.1(iii)). A pressão que se gera durante a sinterização faz com que os interstícios se desloquem para os poros e as lacunas para as fronteiras de grão, promovendo a densificação e gerando a chamada condutividade eletrónica que facilita todo o processo de sinterização por *FLASH*. A presença destes defeitos carregados, contribui assim para o fenómeno de condução elétrica necessário para gerar aquecimento por efeito de Joule e contribuir para o processo de sinterização.

Mais tarde, um outro estudo por Biesuz *et al.*, contribui para uma melhor compreensão dos possíveis mecanismos de condução elétrica e de densificação de um sistema resistivo como o da alumina e influência de parâmetros necessários para a ocorrência de *FLASH* [56]. Neste estudo foi discutida a influência de diferentes dopantes. As composições estudadas foram alumina 99,8 % pura com composição nominal MgO 0,04% - Na<sub>2</sub>O 0,03% - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,015% - SiO<sub>2</sub>, 0,015% - CaO 0,015% - em peso. Os testes de sinterização foram efetuados em amostras *dog-bone* com uma taxa de aquecimento constante de 20 °C/min, aplicando um campo elétrico entre 250 e 1500 V/cm; a densidade de corrente variou de 2 a 7 mA/mm<sup>2</sup>, respetivamente, utilizando eléctrodos de platina, Pt. A temperatura de sinterização diminuiu à medida que o campo elétrico aumentou até 1500 V/cm. O material sinterizou por volta dos 920 °C, uma

temperatura de sinterização inferior à que Cologna *et al.* obteve no estudo anteriormente referido [8]. Comparando ambos os estudos, a alumina usada por Cologna *et al.* possui uma quantidade maior de dopantes (0,25% MgO em peso) do que a utilizada neste último que possui 0,04% de MgO [56].

Nestas experiências os materiais sujeitos a campos elétricos na gama dos 1000 a 1500 V/cm foram densificados (valor específico de densificação não referido) a temperaturas inferiores a 1050 °C. Da análise das curvas de retração linear de alumina dopada com MgO em função de diferentes densidades de corrente aplicadas (Figura 9), observa-se que a retração linear e taxa de sinterização aumentam com a densidade de corrente elétrica aplicada. Foi possível observar ainda que a porosidade e a densidade aparente também melhoraram com a aplicação de correntes mais intensas, mais especificamente quando esta passa de 2 para 4-5 mA/mm<sup>2</sup>. Assim sendo, é possível comprovar que a densidade de corrente elétrica é um parâmetro fundamental no controlo da taxa de sinterização e na densidade final dos corpos cerâmicos, como a alumina.



**Figura 9** - Curvas de retração linear de alumina dopada com MgO em função de diferentes densidades de corrente aplicadas (a) 2 mA/mm<sup>2</sup>; (b) 4 mA/mm<sup>2</sup>; (c) 6 mA/mm<sup>2</sup>. Adaptado de [56].

Os valores de condutividade DC da alumina relatados pela literatura demonstram se dependentes do seu grau pureza e dos seus parâmetros de processamento. Num cristal único de alumina o mecanismo de condução predominante é eletrônico, iônico ou misto, dependendo da temperatura e da pressão de oxigênio. Foram executadas medições à condutividade elétrica de alumina dopada com MgO a altas temperaturas que demonstraram que o mecanismo de condução é eletrônico a baixas temperaturas e iônico/misto a temperaturas mais altas e com uma pressão de O<sub>2</sub> baixa. A altas temperaturas, a condução iônica dá-se por interstícios de Al ou por lacunas de O<sub>2</sub>, ou seja, defeitos existentes na sua estrutura cristalina. Enquanto que, a condução eletrônica dá-se “buracos eletrônicos” nas bandas de condução.

Outro parâmetro em análise neste estudo [56] remete para os diferentes materiais utilizados como elétrodos e a sua influência nas temperaturas alcançadas durante a sinterização. Ao utilizar pasta de prata nos elétrodos, verificou-se que a temperatura inicial de sinterização diminui 250 °C em relação ao uso de elétrodos de platina. Ao utilizar como elétrodos pasta de carbono constatou-se que possuem um comportamento semelhante à pasta de prata ainda que as amostras sejam sinterizadas a temperaturas mais baixas. O carbono e a prata parecem conseguir catalisar de algum modo, a reação na interface alumina/eléttrodo, aumentando a condutividade elétrica do sistema. Algo que não acontece com a platina por ser um material nobre. Sugere-se neste artigo que, uma variação no estado de oxidação do carbono pode ser responsável pela formação de defeitos na alumina, como por exemplo a criação de lacunas de oxigênio, devido ao efeito combinado entre a polarização anódica e a oxidação do carbono, que acaba por ter um reflexo no aumento da condutividade elétrica [56].

Um estudo recente, realça também que a formação de um líquido transiente nos contactos entre as nanopartículas de vários óxidos auxilia a que se desenrole mais rapidamente o processo de densificação de óxidos por *FLASH* [57], nomeadamente de alumina dopada com MgO. Tal acontece em virtude das altas temperaturas desenvolvidas nos contactos entre partículas devido à alta resistência elétrica local atingida pela ação do campo elétrico. O aquecimento por efeito Joule leva à fusão local e conseqüente fuga térmica. Este líquido possui uma natureza transiente e espalha-se pelas partículas devido às altas forças capilares que existem, seguido por um rearranjo imediato das partículas. Posteriormente, a resistência elétrica local diminui permitindo que a corrente elétrica flua facilitando o processo de sinterização.

A condutividade destes óxidos fundidos segue a localização dos seus catiões na tabela periódica dos seus elementos e depende da carga, tamanho e massa dos seus catiões. Ao aumentar a carga catiónica, raio catiónico e massa do catião é expectável uma queda na condutividade elétrica [57]. Os catiões com múltiplos estados de oxidação vão ter uma condutividade elétrica menor quando presentes num material sob estado fundido. Como por exemplo, o MgO fundido

possui uma condutividade elétrica maior (35 S/m) [58] que a alumina fundida (15 S/m) [58]. Devido a estas propriedades dos materiais, espera-se que durante o evento *FLASH*, a percolação da corrente elétrica através do filme líquido seja maior na alumina dopada com MgO do que na alumina no seu estado puro.

Na tabela 4 encontram-se as diferenças registradas, ao nível de parâmetros e propriedades, destes principais estudos apresentados, relativamente à sinterização *FLASH* de alumina com MgO e outro estudo, referente a uma dopagem feita com aluminossilicatos de cálcio [59].

**Tabela 4** – Parâmetros elétricos definidos: E (V/cm), J (mA/mm<sup>2</sup>) e T<sub>f</sub> (°C) para sinterização *FLASH* de alumina com diferentes dopantes e densificações finais atingidas.

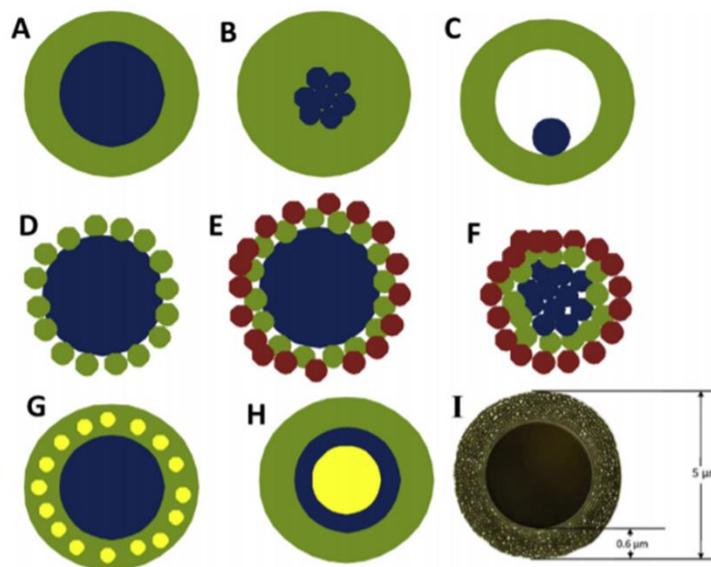
Material	Parâmetros <i>FLASH</i>			Densidade final (%)
	E (V/cm)	J (mA/mm <sup>2</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dopada – 0,25% peso MgO)	500-1000	1000	1320-1260	99,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dopada – 0,20% peso MgO)	120	2-6	550	99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dopada – 0,10% peso CAS)	1000-1500	100	1350	98,7

### 2.2.2. Estruturas de alumina para sinterização *FLASH*

Como já referido, a sinterização por *FLASH* de alumina pura dificilmente é possível. A inserção de dopantes/elementos geradores (indutores) de uma corrente elétrica para campos elétricos aplicados mais baixos é uma das medidas adotadas que facilita de um modo geral todo o processo de condução elétrica e, conseqüentemente, de geração de calor por efeito de Joule.

A evolução da nanotecnologia permitiu o desenvolvimento de nanoestruturas importantes na inovação dos materiais. Uma delas, a estrutura *core-shell* (núcleo-casca), possibilita a existência de finas camadas superficiais em

redor de partículas. Tal permite que haja uma funcionalização das partículas com consequente melhoria nas suas propriedades magnéticas, óticas, eletrônicas e ainda a resistividade química/térmica [60]. A maioria destas estruturas são criadas com objetivo de combinar dois materiais distintos numa só partícula, combinando propriedades. Como exemplo, nanopartículas de óxido de ferro foram recobertas com sílica demonstraram melhorias nas suas propriedades óticas. A espessura da camada que recobre o núcleo pode ser usada para ajustar aprimorar propriedades. Ao mudar a espessura da uma camada de ouro que recobre partículas de sílica, pode-se fazer um ajuste na banda de absorção na região do visível para a infravermelha e mover a posição da banda de ressonância do *plasmon* para um intervalo mais desejado do comprimento de onda [61].



**Figura 10** - Representação esquemática de diferentes tipos de partículas *core-shell* [62].

Uma outra medida a ser explorada é a formação de compósitos. Em muitas situações de engenharia recorre-se a materiais compósitos para maximizar o desempenho do material para uma dada função, já que esse desempenho não poderia ser atingido para cada um dos componentes individualmente. Num compósito, a percentagem de cada fase, a morfologia e a sua distribuição são fundamentais para se atingir o resultado pretendido.

### i. Estrutura *core-shell* para *FLASH*

As estruturas *core-shell*, já definidas, têm sido desenvolvidas e utilizadas para obtenção de determinadas propriedades em determinados materiais. Um estudo reporta o desenvolvimento de uma estrutura *core-shell*  $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Cu}$  ativadas por nanopartículas de prata depositadas na superfície e reduzidas por polidopamina na superfície alumina. Para a metalização de superfícies a galvanotopia, galvanização elétrica, deposição química por vapor (CVD) e pulverização são algumas das estratégias utilizadas para criar revestimentos metálicos que melhoram as propriedades elétricas ou eletromagnéticas das partículas de alumina [63].

Nos aparelhos eletrônicos, a acumulação de calor pode ser um problema para as suas funções. Para solucionar esta limitação o recurso a interfaces térmicas é uma estratégia benéfica que proporciona uma gestão térmica adequada. Estudos sugerem o desenvolvimento de materiais com uma interface termicamente isoladora através de estruturas *core-shell*  $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Al}$  imersas numa resina epóxi [64]. Estas estruturas possuem uma condutividade térmica de 0,92 W/(K m) que é cerca de 4,2 vezes maior que a da resina epóxi por si só [64]. A oxidação de partículas de Al resulta na formação de uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que vai inibir a transferência de elétrões, ou seja, permite um aumento da resistividade térmica do composto enriquecendo as suas propriedades de isolamento necessárias em aparelhos eletrônicos. O método de produção destas estruturas trata-se de um processo de auto – passivação (*self-passivated*) em que as reações de oxidação do alumínio ocorrem a altas temperaturas numa atmosfera rica em oxigénio.

No que diz respeito à sinterização por *FLASH*, em especial de materiais isoladores, surge a necessidade de introduzir e controlar caminhos que permitam a passagem de corrente elétrica entre as partículas do isolador, como a alumina. Será assim de interesse a exploração das estruturas *core-shell*, como estruturas potenciadoras de “um passo e distribuição homogénea” da passagem de corrente elétrica em materiais isoladores.

Apesar de escassos, há trabalhos na literatura que apontam para a relevância destas estruturas. Corapcioglu *et al.* observaram em pós monofásicos de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) submetidos a sinterização por *FLASH*, um aquecimento elevado nas fronteiras de grão ricas em potássio com formação de uma fase líquida [65]. Uma possível explicação para tal pode ser a fusão local do material, devido ao aquecimento de Joule, que pode ter elevado a temperatura perto das fronteiras de grão para valores superiores à respetiva temperatura de fusão, evidenciando uma estrutura *core-shell* - formada como consequência do processo - tendo o líquido aumentado a condutividade elétrica e a sua taxa de sinterização.

Estudos já desenvolvidos no nosso grupo mostram como a modelação computacional pode explicar/ prever a dependência do aquecimento por efeito Joule e a distribuição da temperatura, em função da orientação das partículas utilizando materiais dielétricos como KNN como o material de estudo [66][39]. Ficou demonstrado a importância que as fronteiras de grão têm na formação de fases líquidas no contacto entre as partículas durante a sinterização.

No caso particular da alumina e sinterização por *FLASH*, a estratégia de introdução de “caminhos” de passagem da corrente ao longo da superfície dos grãos, por recurso a estruturas *core-shell*, de acordo com o nosso conhecimento não foi ainda reportada na literatura. Por outro lado, como a síntese de estruturas deste tipo, como atrás exposto, não é trivial do ponto de vista experimental, a simulação da distribuição da corrente elétrica e o decorrente efeito de Joule nestas estruturas, parece muito importante em termos de conhecimento e previsão de comportamentos.

Desta forma, neste trabalho e como um dos seus objetivos, fizeram-se estudos de modelação/simulação de extrema importância para o trabalho seguido posteriormente. Irão ajudar a prever o comportamento elétrico e térmico (distribuição de corrente e efeito de Joule gerado) de partículas de alumina. Existe já conhecimento desenvolvido, sobre a utilização deste tipo de ferramentas de modelação aplicadas à sinterização por *FLASH* de cerâmicos técnicos [66] usando o programa *COMSOL Multiphysics* para configurar procedimentos de modelação dependentes do tempo para prever a evolução do

processo *FLASH* na microestrutura de materiais. A etapa da modelação terá uma influência direta no procedimento que se seguirá, ou seja, espera-se poder perspetivar qual o melhor tipo de estrutura, se tipo *core-shell* ou compósito, para que partículas de alumina se tornem suficientemente condutoras para a sinterização *FLASH* usando, por exemplo, alumínio ou óxido de zinco, como meio (revestimento ou passo) condutor.

A estrutura *core-shell* mais simples para os efeitos que foram descritos anteriormente será por razões óbvias uma *shell* de Al sobre um *core* de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , materiais utilizados em simulação. O alumínio possui uma condutividade elétrica na ordem de grandeza de  $10^7$  S/m [67], muito superior à condutividade elétrica da alumina  $10^{-12}$  S/m e possui um ponto de fusão muito inferior (660 °C) [67] ao da mesma (2050 °C). Assim sendo, ao estar em redor das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poderá originar o caminho necessário de transporte da corrente elétrica, relacionado com a sua condução elétrica intrínseca e, por outro lado, pela sua baixa refratariedade, possibilitar a formação de uma fase líquida favorável quer ao processo de sinterização quer à densificação por *FLASH*, e, por último mas não menos importante, não introduzir elementos químicos extra na alumina, ou seja, evitando contaminações indesejadas.

No entanto, a viabilidade prática desta solução implica algumas considerações, que passam pelas propriedades físico-químicas do Al. O alumínio puro (Al > 99,0%) é um metal leve com uma densidade de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , que combina características de metais de pré e pós-transição ao possuir poucos eletrões na sua banda de valência disponíveis para ligações metálicas com distâncias interatómicas mais longas. Por outro lado, o comportamento eletropositivo do alumínio, a alta afinidade ao oxigénio e o seu potencial de redução elevado,  $E^{\circ}_{\text{red}} = -1,67 \text{ V}$  [68], são algumas das suas características químicas principais que demonstram que pó fino de alumínio é altamente reativo. O alumínio tem tendência grande para a formação uma camada de óxido que o protege de possíveis corrosões – normalmente designada por passivação. Esta camada passivante é um desafio para algumas aplicações pois é responsável pela inibição de reações químicas. Assim sendo, apesar do potencial asi associado, a viabilidade de síntese de estruturas *core-shell*  $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Al}$  prevê-se de

grau de dificuldade elevado devido à natureza química do alumínio, não existindo na atualidade reportórios bibliográficos de procedimentos ou processos para tal. Estas constatações não invalidam, no entanto, a utilização destas estruturas para simulação e entendimento de comportamentos de materiais sob a ação de um campo elétrico e consequente densificação.

Tendo em conta estas dificuldades outras soluções deverão ser consideradas, que passam, por exemplo, por recurso à utilização de outros materiais / elementos / óxidos. Existe na literatura um conjunto de dopantes associados à sinterização convencional da alumina [51] e que poderão ser considerados para sinterização por *FLASH* de alumina. Um bom exemplo poderá ser o óxido de zinco, ZnO. Existem já estudos reportados sobre sinterização *FLASH* de ZnO [69][70]. Estudos efetuados no nosso grupo na Universidade de Aveiro, mostraram a sinterização de ZnO utilizando campos elétricos de 200 V/cm e correntes elétricas de 75 mA/mm<sup>2</sup> a taxas de aquecimento de 10 °C/min em atmosferas oxidantes e redutoras [71]. Usando uma atmosfera de ar, foi possível obter cerâmicos de ZnO com densidades finais de 92 % com alguma heterogeneidade microestrutural. Ao usar atmosferas redutoras como o Árgon (Ar) ou atmosferas ricas em nitrogénio/hidrogénio (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) as materiais acabaram por não obter densidades superiores a 70%. Para além destes importantes estudos, existem procedimentos que viabilizam a produção de estruturas core-shell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|ZnO [72].

## ii. Estruturas à base de compósitos

Uma outra estratégia possível de ser explorada para a sinterização por *FLASH* de materiais isoladores, poderá passar pela utilização de compósitos. Neste contexto, entende-se material compósito como um material composto por dois ou mais constituintes, que possuem propriedades físico-químicas notoriamente diferentes e que se juntam para originar um material com propriedades distintas de cada um dos materiais individuais, normalmente melhoradas. Na estrutura final de um compósito, os materiais individuais permanecem separados e individualizados.

Um estudo demonstrou a ocorrência de sinterização por *FLASH* de compósitos cerâmicos de CeO<sub>2</sub> dopados com Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e grafite, à temperatura ambiente, 25 °C [41]. Advoga-se neste trabalho que a corrente elétrica gerada no material por aplicação de um campo elétrico causada pela presença da grafite é responsável por desencadear uma fuga térmica capaz de promover a sinterização à temperatura ambiente [43]. Nesta experiência, observou-se um aumento não linear da corrente elétrica até um limite definido no estágio de controlo de corrente sob um campo elétrico de 30 V/cm. Este aumento está relacionado com a condução eletrónica da grafite, que depois de oxidada proporciona uma queda repentina na condutividade, o que corresponde à introdução de um IV estágio no modelo “tradicional” de sinterização por *FLASH* constituído pelos três estágios já referidos previamente. Quando se dá a oxidação da grafite, as temperaturas são mais elevadas do que as do início da sinterização por *FLASH*, o que permite a densificação do corpo cerâmico.

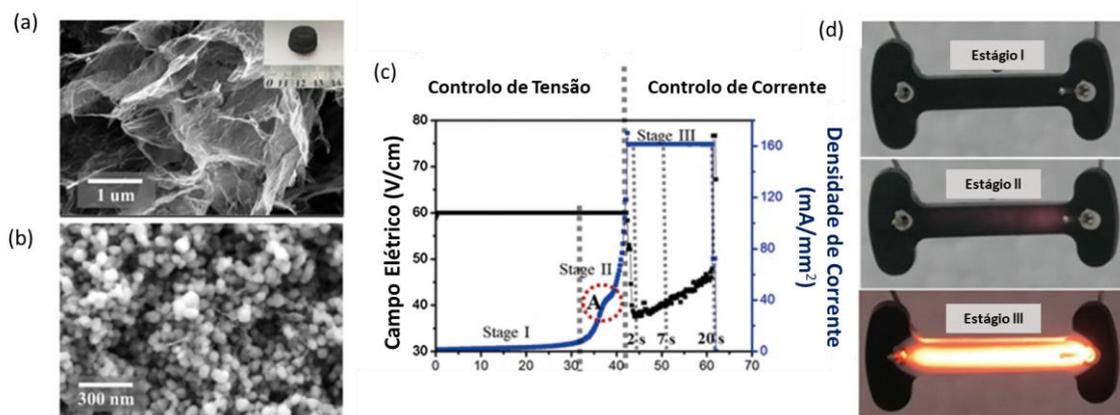
Um outro estudo, reporta a sinterização *FLASH* de um compósito cerâmico de zircónia estabilizada com ítria e nanotubos de carbono [73]. Estes compósitos foram densificados por *FLASH* numa atmosfera de argon para evitar a oxidação do grafeno a altas temperaturas. O campo elétrico aplicado variou de 50 V/cm a 500 V/cm, enquanto o limite de densidade de corrente foi estabelecido entre 35 mA/mm<sup>2</sup> e os 175 mA/mm<sup>2</sup>. A Tabela 5 demonstra que um aumento no limite de densidade de corrente, potência uma maior dissipação de energia que é máxima na transição do *FLASH* e aumenta com a corrente elétrica.

**Tabela 5** - Densidade relativa, dissipação de energia elétrica e máxima do compósito quando exposto a sinterização *FLASH* aplicando diferentes limites de corrente elétrica.

Densidade de corrente		100 (mA/mm <sup>2</sup> )	125 (mA/mm <sup>2</sup> )	150 (mA/mm <sup>2</sup> )	175 (mA/mm <sup>2</sup> )
Densidade Relativa (%)		71	80	81	90
Dissipação de energia (mW/mm <sup>3</sup> )	média	610 ± 188	978 ± 160	1018 ± 238	1292 ± 238
Dissipação de energia (mW/mm <sup>3</sup> )	máxima	997	1247	1495	1888

Foi possível a densificação das amostras testadas com densidades de corrente compreendidas entre os 125 a 175 mA/mm<sup>2</sup> obtendo uma estrutura policristalina, sendo a principal diferença entre elas o tamanho de grão. Com a aplicação de 125 mA/mm<sup>2</sup> o material possui uma microestrutura caracterizada por tamanho de grão pequeno e com poros isolados. A aplicação de 150 mA/mm<sup>2</sup> promove a densificação e o crescimento de grão. A densificação máxima conseguida foi de 90% com aplicação de densidade de corrente de 175 mA/mm<sup>2</sup> e após sinterização a microestrutura apresenta três fases: YSZ, ZrC (resultado da utilização de uma atmosfera de árgon que promove a redução da zircónia e a sua reação com o carbono) e grafeno. A presença de um material condutor permitiu a redução da temperatura de início do *FLASH*, melhorou o processo de sinterização e preservou a estrutura da amostra.

Recentemente, um outro estudo reporta a sinterização por *FLASH* de um compósito constituído por óxido de grafeno reduzido e zircónia estabilizada com 3mol% de itria (3YSZ / rGO), que utiliza o rGO como elemento condutor promotor da passagem de corrente elétrica e do consequente aquecimento [74].



**Figura 11** - Microscopias SEM: (a) 24 h aerogel rGO e (b) material em verde dos compósitos de 5,5% vol. RGO / 3YSZ; (c) Mudança de intensidade de campo, densidade de corrente, retração linear e temperatura e (d) amostras nos diferentes estágios *FLASH*. Adaptado de [74].

A presença do rGo aumenta a condutividade elétrica do compósito e é capaz de gerar calor pelo fenómeno de *thermal runaway*, possibilitando a sinterização por *FLASH*. O material cerâmico final atinge uma densidade relativa de 99,8% num curtíssimo período, de apenas 20 s sob a aplicação de um campo

elétrico de 60 V/cm a um limite de corrente elétrica de 160 mA/mm<sup>2</sup> à temperatura ambiente. A Tabela 6 espelha o entrosamento dos resultados obtidos nos estudos acima descritos.

**Tabela 6** – Resultados conclusivos dos estudos mencionados relativamente à temperatura FLASH (°C), campo elétrico aplicado (V/cm) com conseqüente densidade final obtida em cada material. Os campos com falta de informação são resultados que não foram referidos no estudo.

<b>Material</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>E (V/cm)</b>	<b>Densidade final (%)</b>	<b>Observações</b>	<b>Ref.</b>
<b>CeO<sub>2</sub>/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e grafite</b>	25	30	-	Tamanho de grão = 540 nm	[57]
<b>YSZ/nanotubos de carbono</b>	-	60	90	-	[73]
<b>3YSZ/rGO</b>	25	60	99,8	-	[74]

Apesar de ainda não descrito na literatura, o recurso a compósitos à base de grafite e alumina, poderá ser assim uma estratégia a explorar para sinterização por *FLASH* de alumina. É este precisamente um dos objetivos do presente trabalho.

## **2.2. Sinterização por *FLASH* de Porcelana**

Sendo este trabalho de interesse para a Costa Verde SA valerá a pena aqui referir que existem, atualmente, alguns estudos relativos à possível utilização da técnica de sinterização por *FLASH* em materiais porcelânicos, estendendo assim a aplicação da mesma em cerâmicos tradicionais.

Um estudo realizado em 2015 por McLaren *et al.*, mostra a ocorrência do evento *FLASH* em materiais de vidro alcalino-silicosos [75] onde se observou uma diminuição abrupta da viscosidade do vidro após aquecimento sob aplicação de um campo elétrico. Existiu, simultaneamente, um aumento da

condutividade elétrica a temperaturas consideravelmente inferiores às requeridas para o amolecimento do vidro. Estas experiências serviram como um ponto de partida para a realização de um novo estudo, onde ocorre a sinterização por *FLASH* em sistemas cerâmicos que contêm na sua composição fases que, a alta temperatura, formam líquido, como por exemplo, alumina contendo vidro de silicato de magnésio [76]. Utilizando campos elétricos na ordem dos 500 a 1500 V/cm, foi demonstrada a ocorrência de uma rápida densificação do material por sinterização em presença de fase líquida, sugerindo que as propriedades viscosas do vidro terão sido influenciadas pelo fluxo da corrente.

Pretendendo então estender esta técnica inovadora ao campo dos cerâmicos tradicionais, em 2018, Biesuz *et al.*, realizaram estudos de *FLASH* em grés porcelânico. No entanto, a complexa composição das pastas da porcelana dificulta o processo de sinterização por *FLASH*, na medida em que a existência de diversos constituintes com distintos comportamentos/propriedades e em especial, pela presença de feldspatos responsáveis pela diminuição de temperaturas de fusão e que vão gerar reações localizadas desfavoráveis a este tipo de sinterização. No estudo de Biezus *et al.*, o principal objetivo foi analisar como a formação de fases líquidas e a sua conseqüente solidificação em porcelana com composições tipicamente usadas pela indústria: 43-49% de argila, 23-28% feldspatos de sódio, 8-11% feldspatos de potássio e 13-18% de quartzo, era influenciada pela aplicação de um campo elétrico.

Amostras com a forma *dog-bone*, foram pré-sinterizadas a 950 °C durante o período de uma hora. O objetivo de tal tratamento térmico prendeu-se com a melhoria da resistência mecânica dos materiais em verde e o facilitar da ocorrência de *FLASH*, isto é, permitindo a decomposição preliminar do caulino, evitando o aparecimento posterior de vapor de água que poderia danificar o material. Posteriormente, os materiais foram colocadas num forno tubular pré-aquecido a diferentes temperaturas. O evento *FLASH* ocorreu quando a temperatura do forno se encontrava a 1000 °C e o campo elétrico aplicado era de 1750 V/cm. Foi ainda estudada a combinação de campo elétrico – temperatura necessária para reproduzir o evento *FLASH*, diminuindo o campo elétrico progressivamente a cada 50 V, até que o evento *FLASH* deixasse de ser

observado. A sinterização ocorreu com mais eficácia quando a temperatura de forno era de 1000 °C, o campo elétrico aplicado de 400 V/cm e o limite de corrente utilizado de 14 mA/mm<sup>2</sup>, obtendo uma densidade final até 2.45 g/cm<sup>3</sup>, valores que se comparam aos obtidos por sinterização convencional. A aplicação de uma densidade de corrente elétrica perto de 18 mA/mm<sup>2</sup> levou a fenômenos de inchamento, ainda mais evidentes quando em presença de porosidade aberta, provocando uma diminuição na resistência mecânica do material.

Apesar de ter sido possível obter um bom resultado a nível de densificação neste estudo, é de notar que há muito aspetos do processo que necessitam de ser conhecidos e entendidos. A pré-sinterização executada às amostras em verde foi um aspeto fundamental para que se tivesse conseguido proceder ao *FLASH*, assim sendo, a densificação do material não ocorreu apenas devido à presença de um campo elétrico. Outra evidência importante de considerar é a forma das amostras em estudo – *dog bone* – que não são tipicamente utilizadas na indústria e o que se torna num ponto importante a estudar.

Para tal será necessário entender comportamentos de sistema similares mais simples. Posteriormente, a extrapolação do conhecimento adquirido na sinterização por *FLASH* deste poderá ajudar na implementação/adaptação de pastas cerâmicas mais complexas para sinterização por *FLASH* como as da porcelana ou produtos afins, com conseqüente redução de tempos e temperaturas de sinterização.

## ***CAPÍTULO 3***

---

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### 3. Procedimento Experimental

Neste capítulo encontram-se descritas todas as etapas de trabalho realizadas, estando dividido em duas partes. A primeira fase remete-se para um estudo de simulação executado no programa COMSOL *Multiphysics* onde foi simulada a distribuição de corrente, potência dissipada por unidade de volume, equivalente a efeito de Joule e a temperatura local de vários modelos. A segunda fase resume-se a toda a experimentação realizada em laboratório com todas as caracterizações executadas, preparação de compactos, testes preliminares e o culminar de todo o trabalho, a sinterização *FLASH*. Na Figura 12 encontram-se um organograma que permite enquadrar todo o procedimento experimental para melhor entendimento. O trabalho foi efetuado no Departamento de Engenharia de Materiais, DEMaC.

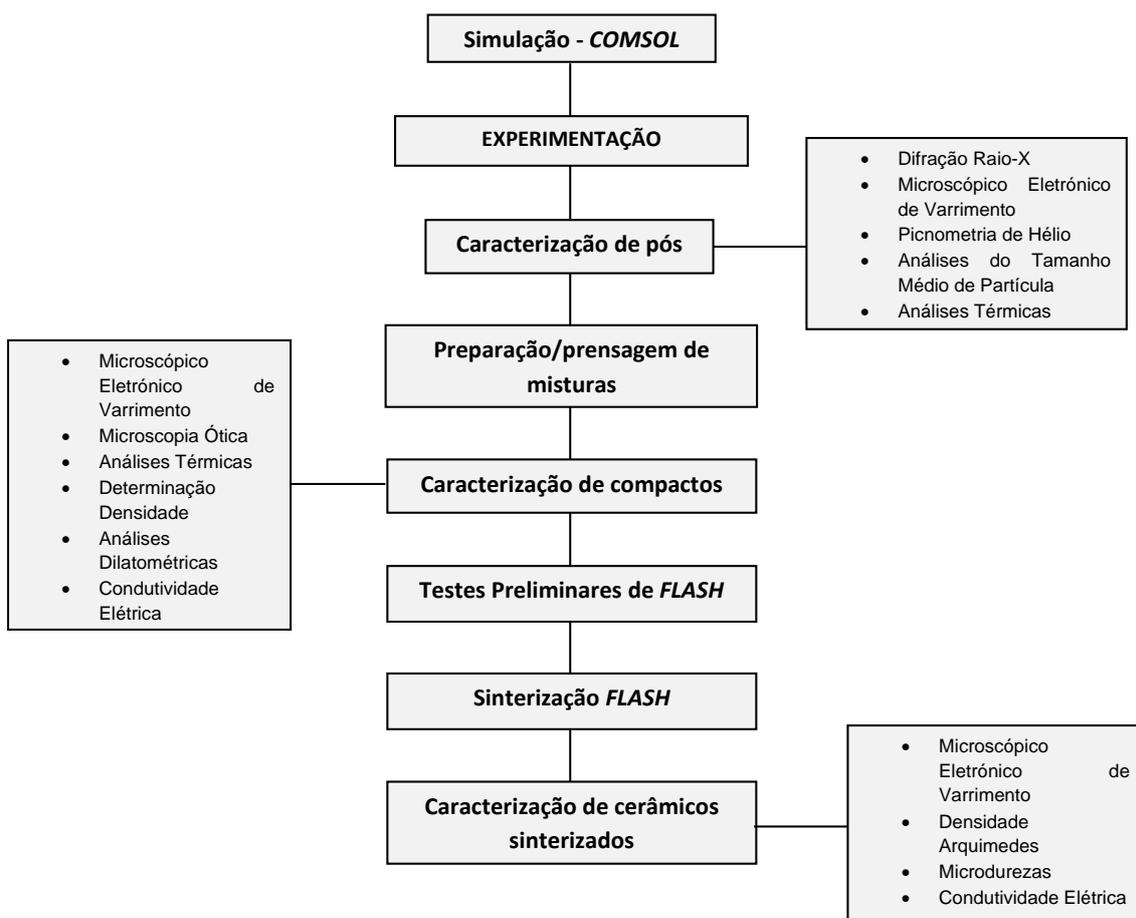


Figura 12 – Organograma representativo de todo o procedimento experimental.

### 3.1. Simulação

A primeira parte do trabalho, iniciou com os estudos de simulação em modelos 2D – corte transversal de um modelo 3D, com o objetivo de compreender o efeito da densidade de corrente elétrica e da temperatura gerada por efeito de Joule em diferentes arranjos de partículas, em função do tempo, para o sistema estudo – alumina + fase condutora. Os modelos 2D facilitam a observação “em corte” e permitem reduzir os tempos de simulação em comparação aos 3D. No entanto, foi verificada a convergência de resultados de modelos semelhantes em 3 e 2D, assegurando a reprodutibilidade dos segundos.

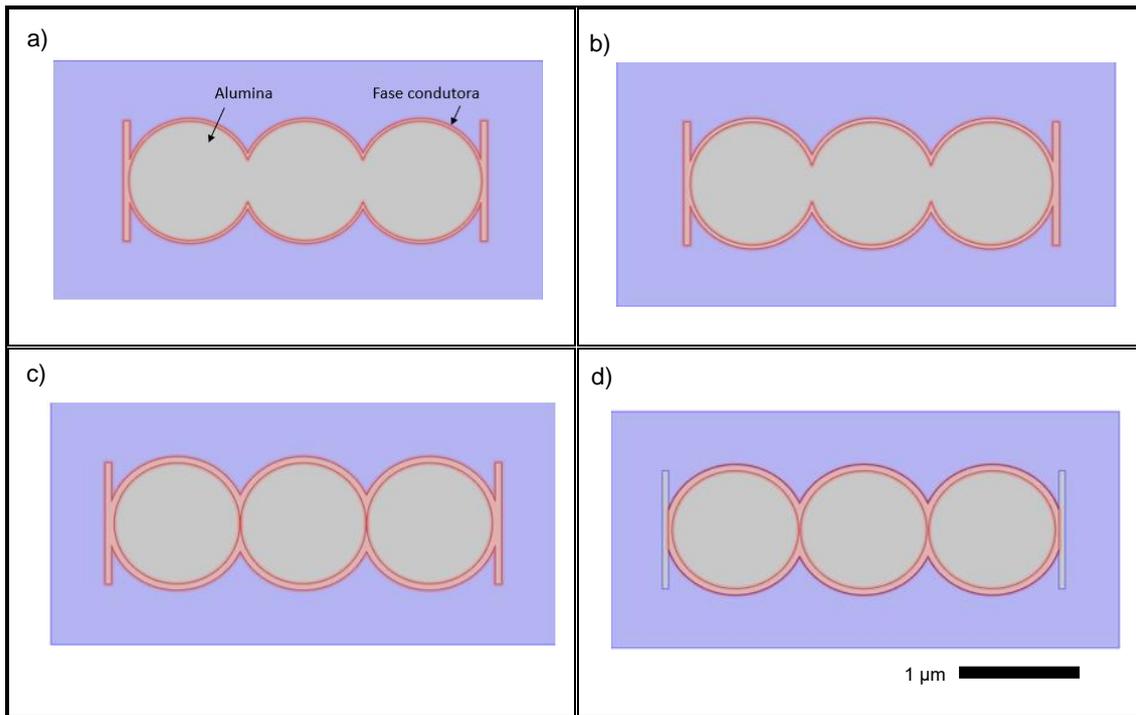
Recorreu-se ao programa COMSOL *Multiphysics*: uma plataforma de simulação baseada na técnica dos elementos físicos (*Finite Element Modelling – FEM*). É um programa que permite acoplar diferentes contribuições físicas num só modelo, nomeadamente, o efeito de um campo elétrico, distribuição de corrente, consequente potência dissipada e, com especial interesse, a temperatura local. Sendo um modelo baseado em princípios matemáticos, é importante estabelecer condições “barreira” ou limite – *boundary conditions*.

As propriedades indexadas a cada fase encontram-se descritas na tabela 5. A aplicação de um limite de corrente de 1 A permitiu observar o efeito da passagem de corrente elétrica em diferentes modelos constituídos por fases condutoras e resistiva (alumina), modeladas em diferentes arranjos. O limite de corrente de 1 A implica que haja percolação elétrica no modelo, ou seja, um caminho condutor que permita que a corrente do polo positivo ao negativo (fase condutora). Os dados obtidos por simulação foram um ponto de partida para o trabalho experimental. A visualização e análise dos resultados obtidos, utilizou-se o programa *Paraview*.

**Tabela 7** - Parâmetros elétricos utilizados para a simulação efetuada através do programa.

Parâmetros		
Temperatura Inicial (K)		298
$\sigma$ (S/m)	Fase condutora	$10^7$ [67]
	Alumina	$10^{-12}$ [49]
Limite de Corrente		1 A

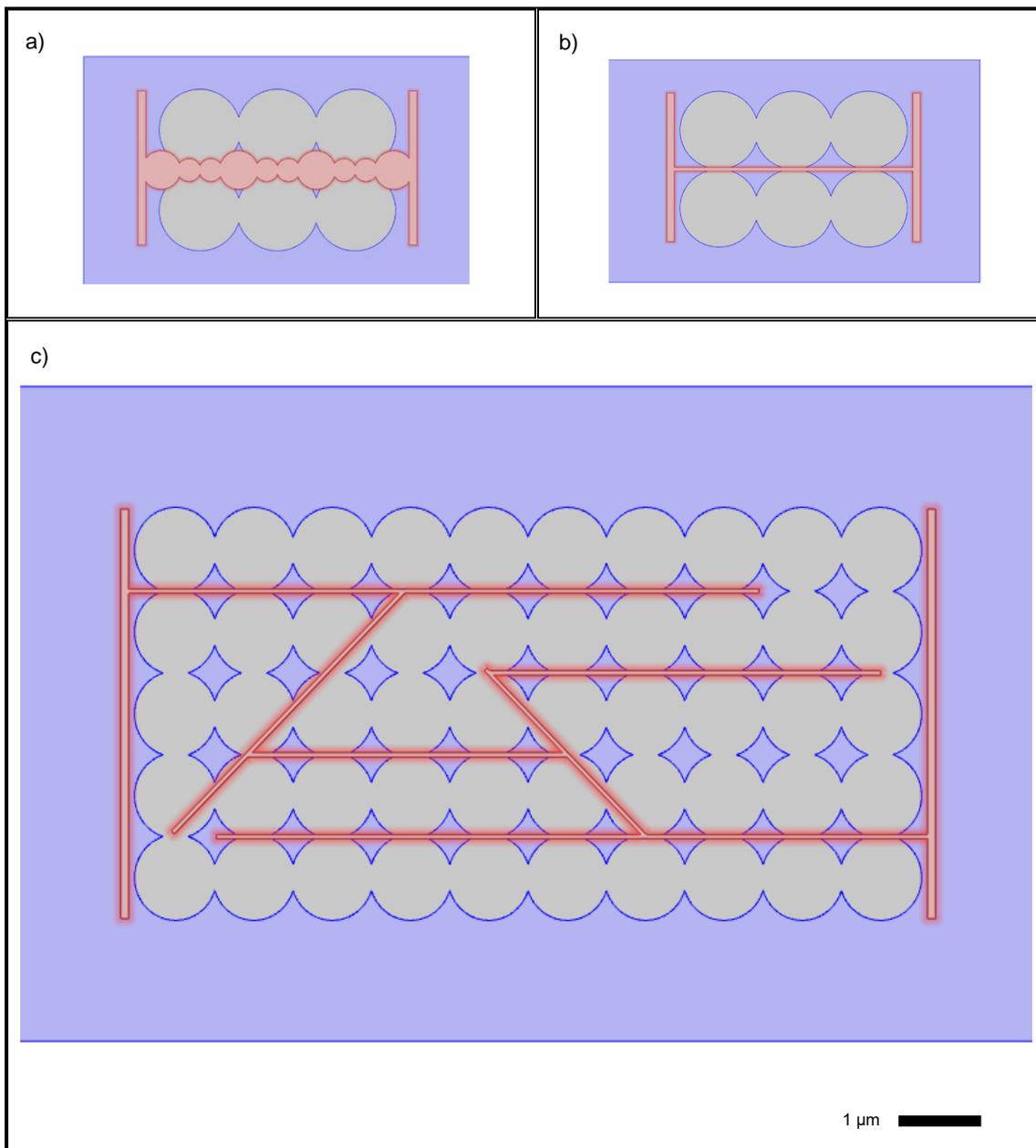
Os modelos concebidos são representativos de três microestruturas distintas entre si: i) estrutura core-shell composta por um núcleo de partículas de alumina com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$  e uma “casca” (shell) com espessura variada. Esta variação tem como principal objetivo entender a influência da espessura da fase condutora na distribuição da densidade de corrente e do calor gerado por efeito de Joule. Na Figura 13 observam-se quatro modelos distintos com dependência nas espessuras definidas, nomeadamente: a) 0,02  $\mu\text{m}$ ; b) 0,03  $\mu\text{m}$ ; c) 0,05  $\mu\text{m}$  e d) 0,05  $\mu\text{m}$  + 0,005  $\mu\text{m}$ ; este último modelo possui uma camada adicional de alumina sobre a camada externa. As fases condutoras são representadas pela cor rosa, enquanto que, a alumina está representada a cinzento.



**Figura 13** – Representação dos modelos bidimensionais representativos de partículas *core-shell* para simulação.

Tendo em conta as dificuldades experimentais em produzir composições de pós com estruturas semelhantes às apresentadas na Figura 13, um segundo conjunto de modelos foi construído. Na Figura 14(a) um modelo de uma estrutura designada de compósito constituída por partículas de alumina com diâmetro de  $1\ \mu\text{m}$  e por partículas condutoras de menor dimensão com diferentes diâmetros:  $0,3$  e  $0,5\ \mu\text{m}$ . Foram concebidas de modo a estarem juntas e pudessem assim formar, um caminho de percolação.

Existem ainda os modelos lamelares onde, neste caso, partículas esféricas de alumina foram modeladas para se encontrarem dispersas em partículas condutoras alongadas, designadas como lamelas com uma espessura de  $0,05\ \mu\text{m}$  – Figura 14(b) e 14(c). Estes modelos encontram-se representados de duas maneiras distintas: Figura 14(b) modelo simples com uma fase condutora contínua que atravessa de igual modo as partículas de alumina e a Figura 14(c) modelo complexo com sobreposição de várias camadas de partículas de alumina – com percolação elétrica entre as lamelas.



**Figura 14** - Representação dos modelos bidimensionais: a) compósito, b) lamelar simples e c) lamelar complexo.

A simulação decorreu num modelo não estacionário, isto é, dependente do tempo. Esta característica é bastante relevante, uma vez que se espera que, enquanto a densidade de corrente e a respetiva potência (efeito de Joule) não dependam do tempo, a temperatura local, essa sim, dependerá. Desta forma, para avaliar o aquecimento sucessivo dos modelos, estes foram simulados em intervalos de 1 s com um tempo máximo de simulação de 1000 s. Imagens “instantâneas” em diferentes tempos foram exportadas do *COMSOL* e analisadas em detalhe, em específico,  $t = 10, 100$  e  $1000$  s.

## 3.2. Experimentação

Para a concretização dos objetivos propostos foram usados pós de alumina comercial, alumínio metálico e grafite. Ao longo deste ponto serão descritas as técnicas de caracterização executadas a pós, compactos e cerâmicos densificados, métodos de preparação e mistura de pós, e ainda, os parâmetros experimentais utilizados em testes preliminares e na sinterização por *FLASH*.

### 3.2.1. Caracterização de pós

Inicialmente, procedeu-se à caracterização físico – química dos pós a serem utilizados ao longo do trabalho:  $Al_2O_3$ , Al, C. Os materiais em estudo são a *Almatis* alumina CT 3000 SG [8], alumínio metálico EXPANDIT® BE 1100 [77], grafite sob a forma suspensão coloidal AGG303E [78] e por último, grafite piloto sob a forma de pó fornecida pelo DEMaC, não tendo sido possível adquirir o seu *datasheet*.

#### 3.2.1.1. Difração de Raios X

A identificação da estrutura cristalográfica e fases presentes em cada um dos pós foi realizada por Difração de Raios X. A difração de raios X é uma técnica não destrutiva utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Através dela é possível fazer a identificação de fases de um material, assim como obter informações relacionadas com a sua estrutura cristalina, orientações cristalográficas preferenciais, entre outros parâmetros estruturais como o tamanho médio de grão, tensões internas existentes e possíveis defeitos. Quando um feixe de raio X reflete na superfície de um cristal, são formados diversos padrões de difração que refletem as características físico-químicas da estrutura cristalina do material. Neste trabalho utilizou-se o equipamento *Pano Analytical X'Pert Pro* com uma fonte de raio x de cobre (Cu), em que o comprimento de onda da radiação foi de  $k_{\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$  e  $k_{\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$ . Foi utilizada uma amplitude de varrimento de  $10.0021 < 2\theta < 79.9681^\circ$  com um incremento de  $0.0260^\circ$  e com tempo de varrimento de 96.4 s.

### **3.2.1.3. Tamanho médio de partícula**

A distribuição do tamanho de partícula de pós pode ser determinada pela técnica de difração laser. Neste método colocam-se as partículas do pó suspensas numa suspensão. É usado um laser de comprimento de onda de 750 nm para partículas de diâmetro entre os 0,4-2000  $\mu\text{m}$ . A radiação do laser passa por um filtro e uma lente de projeção para formar um feixe de luz. O feixe passa através duma célula que contém as partículas em suspensão a ser medidas. O espalhamento da luz incidente é característico do tamanho das partículas em suspensão. Assim, mede-se o tamanho de partícula por associação do espalhamento da luz mediante o diâmetro das partículas em suspensão. O padrão da difração é a intensidade do espalhamento do feixe como função do seu ângulo, em que cada padrão de difração de partícula é característico do seu tamanho. Neste trabalho utilizou-se o equipamento *Coulter, LS 230*.

### **3.2.1.4. Microscópio eletrónico de varrimento (MEV)**

O microscópio eletrónico de varrimento (MEV) é um equipamento fundamental para caracterização de materiais, permitindo obter imagens de elevada resolução da superfície dos materiais (topografia), dando informações da sua estrutura, microestrutura e composição química, por varrimento da sua superfície por um feixe de eletrões.

O princípio de funcionamento deste equipamento passa pela incidência sobre a material de um feixe de eletrões altamente energético fazendo um varrimento em toda a superfície do material. A interação do feixe primário com a superfície do material leva a que exista uma perda energética associada à dispersão e absorção de eletrões num dado volume – volume de interação. Esta interação feixe de eletrões – material pode resultar na absorção de eletrões pelo material, reflexão de eletrões primários (retro dispersados), emissão de eletrões secundários, emissão de eletrões de *Auger* e de raios X característicos. Posteriormente, recorrendo a detetores que recolhem o sinal emitido, é possível fazer a análise superficial da material. O número de eletrões secundários emitidos depende do ângulo entre o feixe indiciante e a superfície do material onde está a incidir, sendo que, quando tal acontece é observado um contraste

topográfico indicador de regiões planas/inclinadas do material, mapeando a microscopia final. A intensidade da emissão de elétrons aumenta com o aumento do número atômico dos elementos. Os elementos mais pesados emitem elétrons com mais força do que elementos mais leves, o que permite visualizar uma microscopia mais brilhante.

As amostras são normalmente observadas em alto vácuo e à temperatura ambiente, podendo ainda operar numa ampla faixa de temperaturas desde as temperaturas criogênicas às temperaturas elevadas com instrumentos especializados. Neste trabalho utilizou-se o Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) Hitachi SU-70 (com feixe de aceleração de 15 kV).



**Figura 15** - Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) Hitachi SU-70.

Para a análise de pós, estes foram colocados dispersamente numa fita cola de dupla face condutora de carbono para posterior análise. Esta técnica foi ainda utilizada nas caracterizações de compactos e de densificados. Em materiais não condutores procedeu-se à deposição de um material condutor, o carbono, depositado a alto vácuo no equipamento Emitech K950X (Figura 16).

### **3.2.1.5. Picnometria de Hélio**

Para a determinação da densidade dos pós recorreu-se à picnometria de hélio. A picnometria de hélio é uma técnica que permite determinar o volume ocupado por uma quantidade de material, recorrendo à comparação da variação da pressão de hélio existente na câmara com o material a analisar e de uma câmara com um volume calibrado. Assim, é possível determinar a densidade e

o volume real de um material. Recorre-se ao hélio pois é um gás inerte e que penetra com facilidade em poros de pequena dimensão que possam existir nas amostras a analisar, permitindo assim a determinação do seu volume com um maior rigor. Neste trabalho utilizou-se o multiplicómetro da Quantachrome para a determinação da densidade real do material utilizado.

### **3.2.1.6. Análise Termogravimétrica**

A análise térmica diferencial (ATD) fornece informações sobre as reações químico – físicos que ocorrem no material, quando este é exposto a um ciclo térmico, ou seja, com a variação da energia calorífica do material. A análise termogravimétrica (TG) quantifica a quantidade de massa ganha ou perdida pelo material em análise ao longo do seu aquecimento e ou arrefecimento. Ambas as análises efetuadas em função da temperatura, podem ser realizadas em diferentes atmosferas, o que condiciona o comportamento térmico do material e assim fornecer informações adicionais sobre os eu comportamento térmico

Após o registo dos valores obtidos, são gerados gráficos de energia calorífica e de massa em função da temperatura. Estes gráficos são utilizados para a obtenção de diferentes informações. No que diz respeito aos gráficos com as curvas térmica diferencial é possível identificar mudanças de fase e reações com variação de energia térmica (exotérmica ou endotérmicas). Já nas curvas gravimétricas é possível identificar perdas ou ganhos de massa, associados a transformações físico – químicas dos materiais em estudo.

Utilizou-se o aparelho *STA300 da Hitachi*, para determinar a perda de massa de pós sujeitos a uma temperatura de 1400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo que estes ensaios foram realizados em duas atmosferas diferentes – ar e argon. A mesma técnica foi utilizada em compactos de misturas, recorrendo aos mesmos parâmetros.

### **3.2.2. Preparação de misturas e compactação**

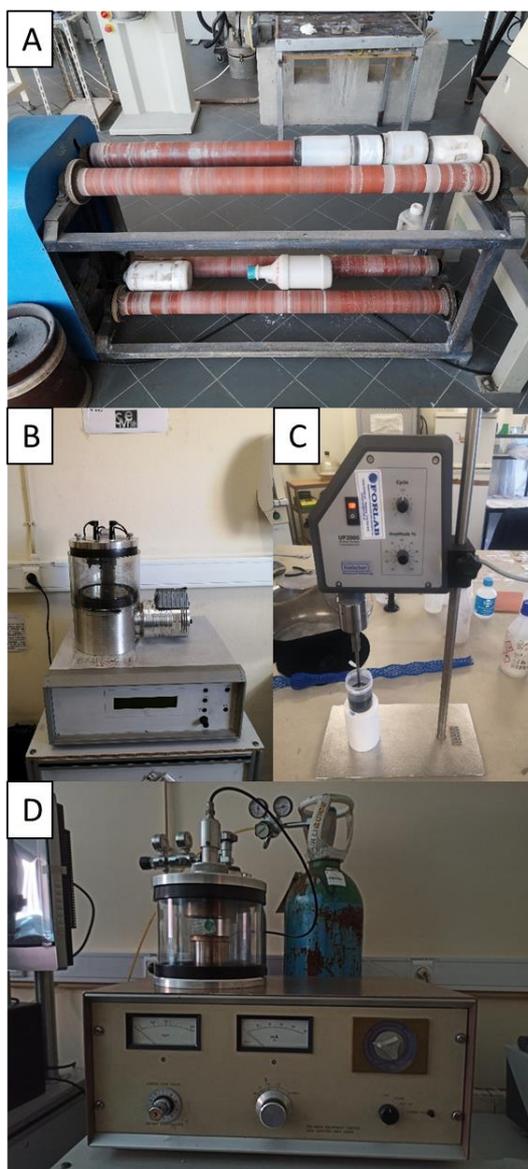
De forma a preparar compósitos de alumina/alumínio e alumina/grafite, utilizaram-se dois diferentes tipos de grafite, designadas em consequência da

sua granulometria, como grafite grosseira – GG e grafite fina – GF. A GG é fornecida sob a forma de pó enquanto a GF é fornecida sob a forma de suspensão coloidal.

As condições experimentais de preparação das misturas, descritas na Tabela 8, variaram em função de cada material utilizado. Quando misturadas em moinho de Bolas recorreram-se a tempos de mistura diferentes e foram testados dois meios de dispersão distintos no caso da grafite fina: água e etanol, com o intuito de perceber se o mesmo tem influência na sua dispersão. Os equipamentos utilizados encontram-se representados na Figura 16.

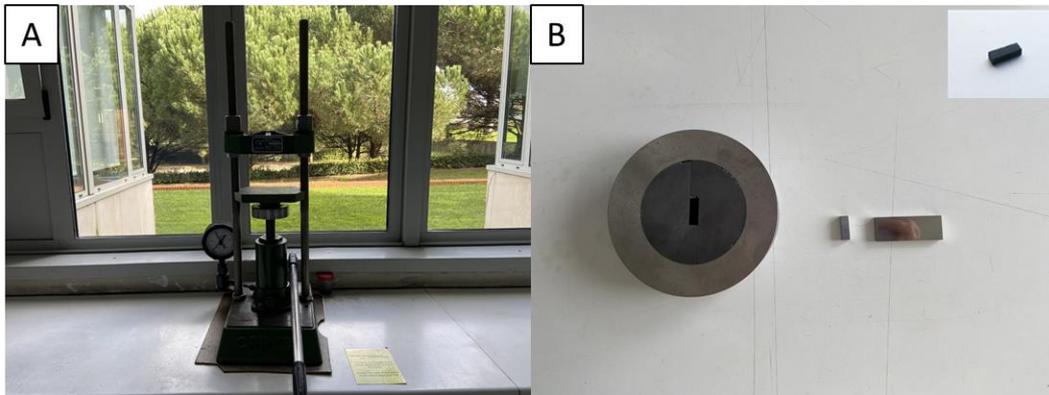
**Tabela 8** – Procedimentos adotados para a preparação de compactos de alumina/alumínio e alumina/grafite: tecnologia, equipamento e parâmetros requeridos.

<b>Material / Compósito</b>	<b>Tecnologia</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Parâmetros</b>
Alumínio Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al	Deposição Física Vapor	<i>Polaron Equipment</i>	Pressão de vácuo inicial: 0,1 Torr Potencial: 1,2 kV Corrente: 11 mA Gás: Árgon
	Mistura em Moinho de Bolas	Moinho de Bolas	Tempo: 6 h Velocidade: 50 rpm Número de bolas: 16 Meio dispersante: etanol
GG Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + GG	Evaporação por Descarga Elétrica	<i>Emitech K950X</i>	Em vácuo Número de pulsos: 3 Duração de pulso: 1 s (agitação de pó a cada repetição)
	Mistura em Moinho de Bolas	Moinho de Bolas	Tempo: 24 h Velocidade: 50 rpm Número de bolas: 6 – 5 mm diâmetro; 6 – 10 mm diâmetro Meio dispersante: etanol.
GF Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + GG	Mistura em Moinho de Bolas	Moinho de Bolas	Tempo: 24 h Velocidade: 50 rpm Número de bolas: 6 – 5 mm diâmetro; 6 – 10 mm diâmetro Meio dispersante: etanol ou água.
	Mistura em Ultrassom	<i>UP200S Ultrasonic Processor</i>	Nº ciclos: 15 Amplitude: 80%



**Figura 16** - Aparelhos utilizados para a preparação de misturas ao longo do trabalho: a) Moinho de bolas presente no DEMaC; b) evaporador de alto vácuo; c) ponta de ultrassons; d) deposição física por vapor.

Para a prensagem dos compactos das misturas dos diferentes pós, procedeu-se inicialmente à sua secagem a 50 °C na estufa para composições misturadas juntamente com etanol. As misturas onde foi utilizada grafite sob a forma de suspensão coloidal foram secos a 200 °C. Após secagem, as misturas foram prensados em compactos com aproximadamente 15 x 5 x 3 mm<sup>3</sup> a 30 - 40 MPa recorrendo a uma prensa manual CARVER (Figura 17(a)), utilizando o molde de prensagem (Figura 17(b)) efetuando depois prensagem isostática a todas as materiais a uma pressão de ~200 MPa.



**Figura 17** - a) Imagem da prensa manual utilizada no processo; b) Molde utilizado para a prensagem das materiais com os seus acessórios.

### **3.2.3. Caracterização de compactos**

Seguiu-se a caracterização de compactos em verde das diferentes misturas preparadas. Para além das técnicas seguidamente apresentadas, recorreu-se ainda a análises termogravimétricas com os parâmetros referidos anteriormente na caracterização de pós e a ainda a análises morfológicas utilizando o Microscópio eletrónico de Varrimento.

#### **3.2.3.1. Medidas de densidade**

A primeira caracterização efetuada foi a determinação da densidade dos compactos após prensagem, designada de densidade em verde. A densidade de um material,  $\rho$ , corresponde à razão entre a sua massa e o seu volume ocupado. Uma das maneiras mais diretas para a sua medição corresponde ao cálculo da densidade geométrica aparente de um corpo de forma regular, medindo as suas dimensões e procedendo à sua pesagem. Após obtenção destes valores recorre-se à equação 3 obtém-se a geométrica aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) das materiais em verde (forma retangular) seguindo a seguinte equação:

$$\rho_g = \frac{m}{L * w * t} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $m$  é a massa em gramas,  $L$  é o comprimento,  $w$  é a largura e  $t$  a espessura da geometria dos compactos. Estas dimensões estão representadas em cm, obtidas através de uma craveira, fazendo a média após três medições sucessivas. A massa obtida em gramas foi obtida utilizando a balança digital de ultra precisão AND GR-200.

A densidade de Arquimedes permite obter a densidade real de um corpo irregular, sendo mais indicada para materiais sinterizados e não para compactos em verde dado à interação que existe com o meio líquido e que pode levar à dissolução da amostra. O princípio de Arquimedes refere que o volume de água deslocado por um sólido irregular é igual ao volume do próprio sólido. Este teorema defende que um corpo totalmente imerso ou parcialmente imerso num líquido qualquer fica sujeito a uma força vertical de baixo para cima, igual ao peso da porção de líquido deslocado pelo corpo.

Para a execução deste método foi necessário deixar as amostras a secar durante um período de 4 horas a 200 °C – medição da massa seca ( $m_s$ ). Posteriormente, são colocadas em água fervida durante 30 min e deixadas em água fria durante 4 horas. No final deste tempo as amostras são pesadas de novo de modo a obter a sua massa húmida ( $m_h$ ). Por fim, as amostras são imersas em água pesando-se de novo - massa imersa ( $m_i$ ). Por fim, a densidade de Arquimedes ( $\text{g/cm}^3$ ) das amostras foi calculada através da seguinte equação [79]:

$$\rho_{arq} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \text{ (Equação 4)}$$

### 3.2.3.2. Microscopia Ótica

Foram analisadas as fraturas dos compactos com o intuito de avaliar a homogeneidade da dispersão da fase condutora, recorrendo à lupa *LEICA EZ4HD* - Figura 18. A câmara Leica EZ4 HD permite a visualização rápida de imagens em tempo real com alta definição (HD). Os sete LEDs fornecem luz transmitida, incidente e oblíqua para iluminação e contraste de elevada qualidade das materiais em análise. Através do seu sistema ótico, é possível

visualizar as materiais num monitor através das oculares produzindo imagens científicas com alta resolução. A caracterização morfológica foi ainda feita recorrendo ao Microscópio Eletrónico de Varrimento Hitachi SU-70, como atrás descrito.



**Figura 18** – Microscópio ótico com câmara digital e com conexão ao computador - LUPA LEICA EZ4HD.

### 3.2.3.3. Análise Térmica Dilatométrica

A partir da análise térmica dilatométrica foi possível registar as mudanças dimensionais que ocorrem num material quando submetido a um ciclo térmico. A partir desta análise foi calculada a densidade final teoricamente obtida,  $\rho_f$ , usando a seguinte equação [79]:

$$\rho_f = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \text{ (Equação 5)}$$

Onde  $\rho_g$  é a densidade geométrica aparente em verde ( $\text{g/cm}^3$ ) determinada pela equação 4 e  $\frac{\Delta L}{L_0}$  a diferença relativa de comprimento do material no fim do ciclo.

Nesta caracterização utilizou-se o Dilatómetro *DIL 801L* numa atmosfera em ar, até uma temperatura de 1500 °C a uma taxa de aquecimento de 10° C/min.

### 3.2.3.4. Medidas Elétricas

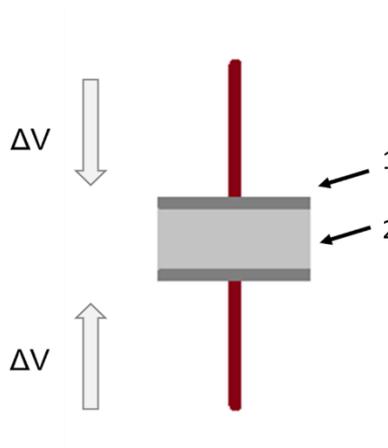
Por fim, foi efetuada uma caracterização elétrica para entendimento *FLASH*, que permitiu conhecer resistividades, condutividades elétricas e mecanismos de condução elétrica nos materiais em estudo. Foram realizadas medidas elétricas a compactos em verde usando o aparelho *KEITHLEY 2410 1100V SourceMeter*. Em materiais com grafite, foram pintadas as faces em contacto com os elétrodos com tinta de prata.

As medidas elétricas foram executadas sobre os parâmetros representados na Tabela 9 em atmosferas diferentes – ar e de árgon, de modo a compreender as diferenças que pudessem ocorrer no comportamento de condutividade elétrica dos materiais na presença das mesmas. Consoante a atmosfera utilizada, foram definidas temperaturas de patamar diferentes.

**Tabela 9** - Parâmetros utilizados para a medição de diferentes condutividades elétricas dos compactos, submetidos a diferentes atmosferas: ar e árgon.

<b>Limite corrente elétrica DC</b>	20 mA/mm <sup>2</sup>
<b>Campo Elétrico</b>	10 V/cm
<b>Fluxo de gás (Árgon)</b>	1 L/min
<b>Taxa de aquecimento/arrefecimento</b>	10 °C/min
<b>Temperatura Patamar</b>	Ar - 1100 °C Árgon – 900 °C

Na Figura 19 encontra-se representado o esquema utilizado nas medidas de condutividade elétrica – esquema de condensador de placas paralelas.



**Figura 19** - Esquema ilustrativo das medidas elétricas: material sujeito a um  $\Delta V$ : 1 – tinta de prata; 2 – material.

O comportamento elétrico das amostras foi estudado, após estas medições, através da sua dependência da condutividade DC em função da temperatura e atmosfera. Para determinação das energias de ativação para a condução das diferentes amostras e condições estudadas, foi utilizada uma aproximação de Arrhenius (Equação 6), em que  $\sigma$  corresponde a uma constante específica de velocidade,  $A$  à constante pré exponencial,  $r$  à constante de Boltzmann,  $T$  à temperatura. O declive da reta permite determinar a energia de ativação a partir do termo  $-E_a/r$  [80].

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_a}{r} \frac{1}{T} \text{ (Equação 6)}$$

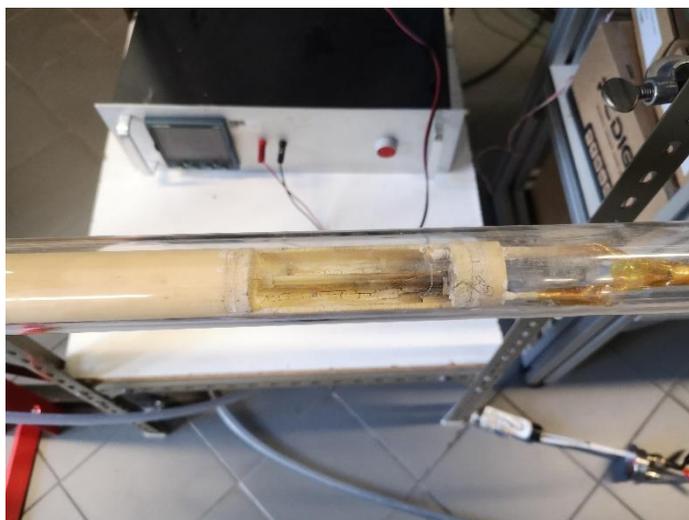
### 3.2.4. Testes preliminares

De forma a estabelecer algumas condições limite em termos de abordagens à problemática em estudo, numa fase inicial, foram realizados testes preliminares recorrendo às misturas já apresentadas. Com o intuito de avaliar o nível de dispersão da fase condutora e recorrendo a uma lupa foi efetuada uma análise a zonas fraturadas destes compactos em verde.

O principal objetivo desta etapa foi determinar se, sob a ação de um potencial máximo de 600 V (campo elétrico entre 40 e 80 V/cm) existia percolação de corrente do polo positivo ao negativo dos compactos preparados.

Para tal, e de forma a controlar o processo condutivo, um campo inicial de 40 V/cm foi aplicado aos compactos previamente preparados, com tinta de prata pintada nas faces dos compactos em contacto com eléctrodos. O limite de corrente inicial foi estabelecido nos 2 mA/mm<sup>2</sup>. Nos casos em que o campo eléctrico inicial não foi suficiente para promover passagem de corrente, este foi aumentado a uma taxa de 60 V/min, até um máximo de 600 V. Nos casos em que se verificou percolação de corrente eléctrica, ou seja, o limite mínimo de corrente foi atingido, esta foi posteriormente aumentada, a uma taxa de 1 mA/s até um limite de 50 mA/mm<sup>2</sup>, por forma a replicar um fenómeno de sinterização *FLASH* e observar a evolução do mesmo. Durante o processo de *FLASH*, foi observada o tipo de reacção do material (degradação, luminescência, descargas, estilhaçamento, entre outras), sendo ainda medidos os valores de condutividade eléctrica atingidos pelos materiais.

Os ensaios de estudo de condutividade e processo *FLASH* foram realizados num *apparatus* representado na Figura 20. Durante a primeira etapa do processo, de aplicação do campo eléctrico, um fluxo de árgon foi forçado no sistema. Nos casos em que foi possível observar percolação de corrente, após se atingir o limite máximo de corrente, o fluxo foi alterado para ar (atmosférico).

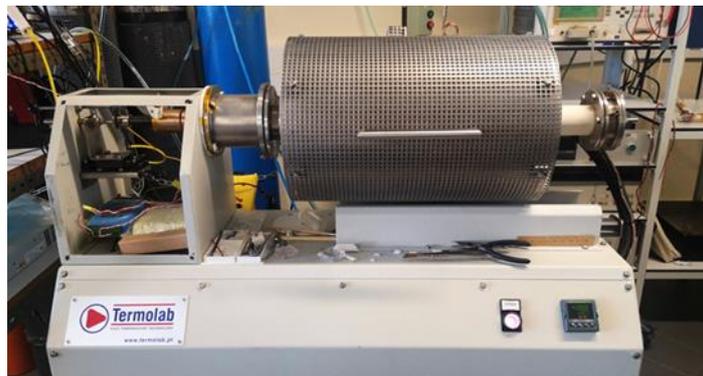


**Figura 20** - *Apparatus* onde foram realizados os primeiros testes preliminares.

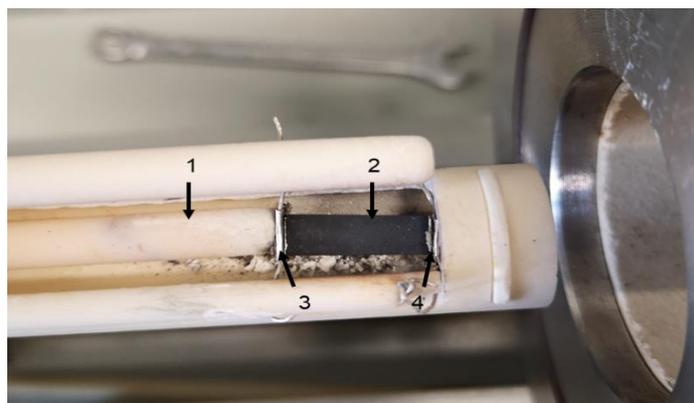
Cada ensaio foi terminado quando, após a injeção de ar, a oxidação da fase condutora ocorria e a material perdia o seu carácter condutivo, não tendo o operador qualquer controlo nesta etapa.

### 3.2.5. Sinterização *FLASH*

Os ensaios de sinterização *flash* foram realizados dilatômetro desenvolvido e adaptado para o estudo desta tecnologia (Figura 21). Após determinação geométrica da densidade em verde dos compactos paralelepípedicos, as faces opostas que estabelecem contacto com os elétrodos foram pintadas com tinta de prata. As amostras foram colocadas entre dois elétrodos de platina, como representado na Figura 22 sendo exercida sobre elas uma força de 1.4 N através de um sensor de deslocamento (LVDT) que contacta com a amostra através de uma vareta de alumina. Iniciaram-se os testes com a injeção de um fluxo de árgon na atmosfera durante um período de 15min com objetivo de impedir a degradação do material condutor presente na amostra e potenciar a passagem de corrente elétrica ao longo do processo.



**Figura 21** - Forno utilizado para a sinterização *FLASH* situado no DEMaC.



**Figura 22** - Configuração experimental para colocação das amostras no forno: 1) vareta de alumina que exerce força sobre a amostras; 2) amostra em verde com uma densidade de 52%; 3) elétrodos de platina; 4) tinta de prata pintada na face da amostra em contacto com o elétrodo.

Posteriormente, procedeu-se à aplicação de um campo elétrico inicial (de 40 V/cm a 80 V/cm) e uma densidade de corrente inicial de 2 mA/mm<sup>2</sup>. A densidade de corrente foi aumentada a uma taxa constante de 1 mA/s até ser atingindo um limite de corrente de 50 mA/mm<sup>2</sup>. Ao atingir este limite de corrente elétrica, para atmosfera de trabalho foi alterada para ar. O processo de flash foi finalizado por ação da degradação da fase condutora, sendo esse processo controlado pela amostra.

### **3.2.6. Caracterização de cerâmicos**

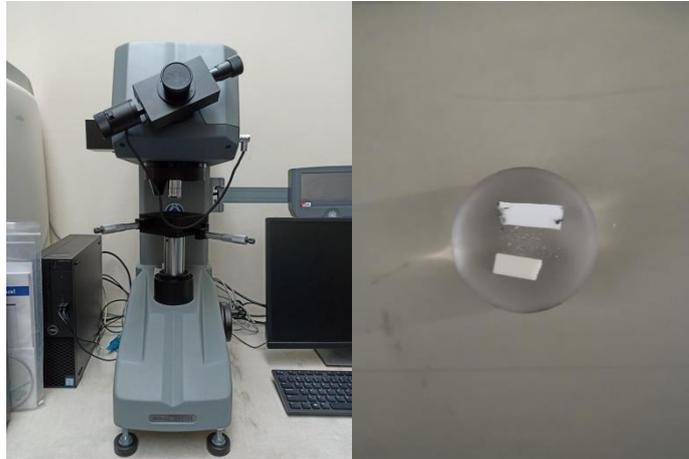
Com o intuito de compreender a influência da temperatura, de um campo elétrico e de diferentes atmosferas (ar e argon) foram executadas medições de condutividade elétrica a cerâmicos densos de alumina. Para tal, foi necessário utilizar uma amostra densificada através de uma sinterização convencional a 1500 °C. Posteriormente, nas faces onde foi induzida uma diferença de potencial foi aplicada tinta da platina - Figura 19. Esta tinta de platina foi submetida a uma cura a 1000 °C para remoção de matéria orgânica existente. Os parâmetros utilizados foram os mesmos descritos na Tabela 9.

Aos cerâmicos sinterizados por *FLASH*, foram executadas diferentes caracterizações como medições da densidade de Arquimedes, análises morfológicas recorrendo ao Microscópio Eletrónico de Varrimento e ainda, análises ATD-TG, com o intuito de queimar resíduos retidos nas amostras densas. Estas caracterizações foram executadas seguindo os parâmetros definidos para cada uma das técnicas, anteriormente. Além destas, foram medidas microdurezas.

#### **3.2.6.1. Microdurezas de Vickers**

A dureza de Vickers reflete a resistência de um material à penetração de um diamante de base quadrada com uma determinada carga exercida sobre o mesmo. O valor da dureza (HV) é quociente entre a carga (kgf) aplicada pela área de impressão. O valor da área de impressão é fornecido pelas diagonais (d1 e d2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide. Por fim, foram

determinadas microdurezas no Microdurómetro *Wilson VH1102*– Figura 23 - com a aplicação de 2 kgf. Para tal, as amostras foram impregnadas numa resina não condutora – *ClaroFast* - procedendo depois ao seu polimento.



**Figura 23** - Microdurómetro utilizado para determinação de microdurezas de Vickers e *apparatus* da sua preparação.

## ***CAPÍTULO 4***

---

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. Resultados e discussão

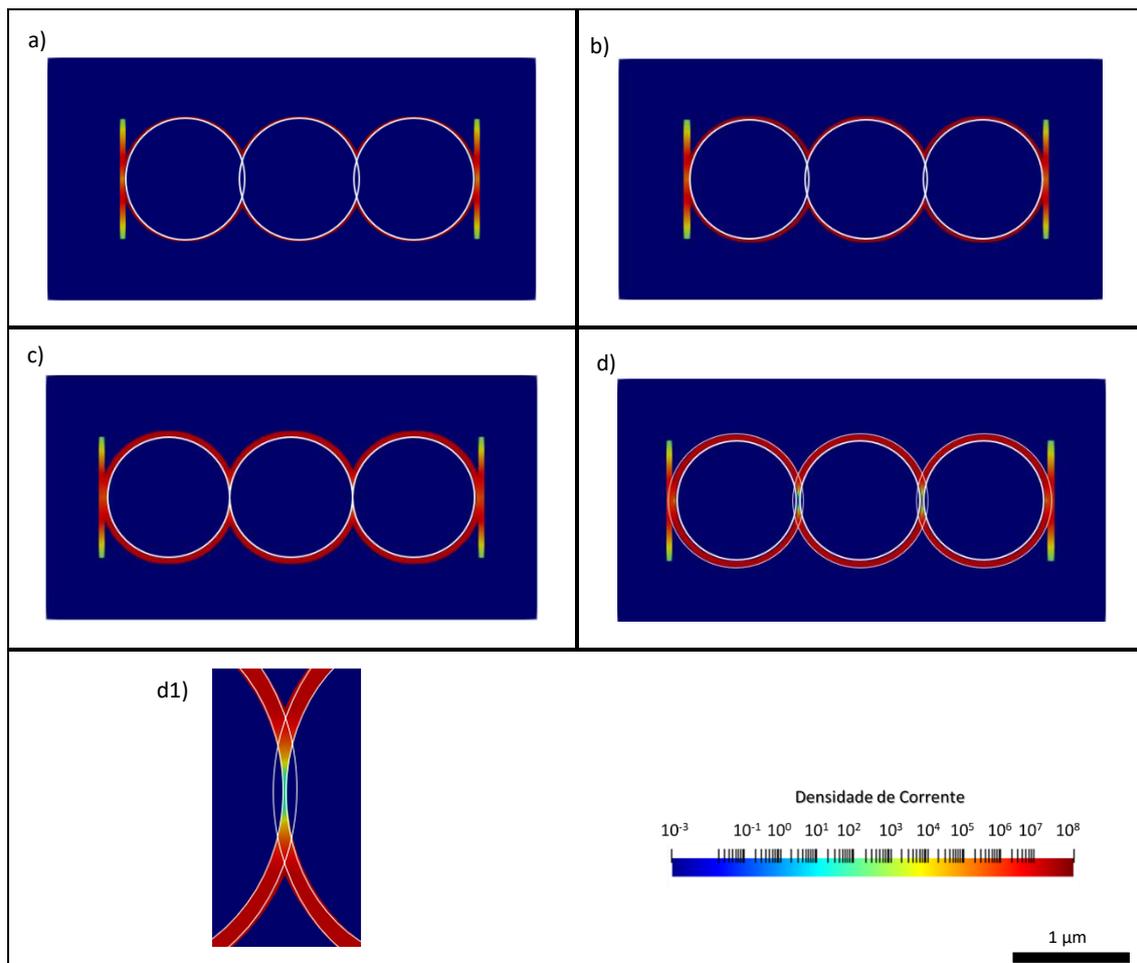
Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos neste trabalho e a sua discussão. O capítulo está dividido em duas grandes partes. A primeira parte engloba os estudos de simulação do efeito da densidade de corrente elétrica e do consequente calor gerado por efeito de Joule que, por sua vez, gera um diferencial de temperatura. Por forma a estudar estes efeitos em diferentes arranjos de partículas e fases condutoras, foram construídos modelos distintos. A segunda parte contempla a produção e sinterização dos diferentes materiais preparados, à base de alumina. Os resultados apresentados passam pela caracterização dos materiais precursores, dos pós preparados e dos seus respetivos compactos, seguindo-se os ensaios de sinterização *FLASH* e suas condições e, por fim, da caracterização dos cerâmicos obtidos.

### 4.1. Simulação do efeito da densidade de corrente elétrica e da temperatura gerada por efeito de Joule em compósitos

O objetivo principal deste trabalho centra-se na sinterização de cerâmicos de alumina a baixa temperatura, no limite, à temperatura ambiente. A estratégia a adotar passa por adicionar uma fase condutora ( $\sigma = 10^7$  S/m) à alumina (que é altamente resistiva,  $\sigma = 10^{-12}$  S/m). Para tal, pretendeu-se obter uma aproximação teórica da distribuição de corrente elétrica, efeito de Joule e consequente temperatura gerada, em função de diferentes arranjos de partículas/fases condutoras e isoladoras. Recorreu-se ao programa COMSOL e modelos 2D ilustrativos de diferentes arranjos de partículas que representam a fase de alumina e uma fase condutora ( Figura 13/Figura 14da Secção 3.1.).

Para desenvolver tal estudo, foi utilizada uma ferramenta de simulação baseada no método dos elementos finitos (FEM). Após o desenvolvimento dos modelos a testar, foi aplicada uma corrente de 1 A aos elétrodos em posições opostas, como referido na secção 3.1.

A Figura 24 demonstra a distribuição de corrente simulada nas estruturas modeladas, nomeadamente: core-shell 0,05  $\mu\text{m}$ , core-shell 0,03  $\mu\text{m}$ , core-shell 0,02  $\mu\text{m}$ , core-shell 0,05 + 0,005  $\mu\text{m}$ . A densidade de corrente está representada segundo as diferentes cores exibidas na escala e os contornos a branco representam as partículas de alumina, neste caso, sem qualquer relação com a escala referida. Os valores de corrente máxima atingida em cada um dos modelos encontram-se sumarizados na Tabela 10.

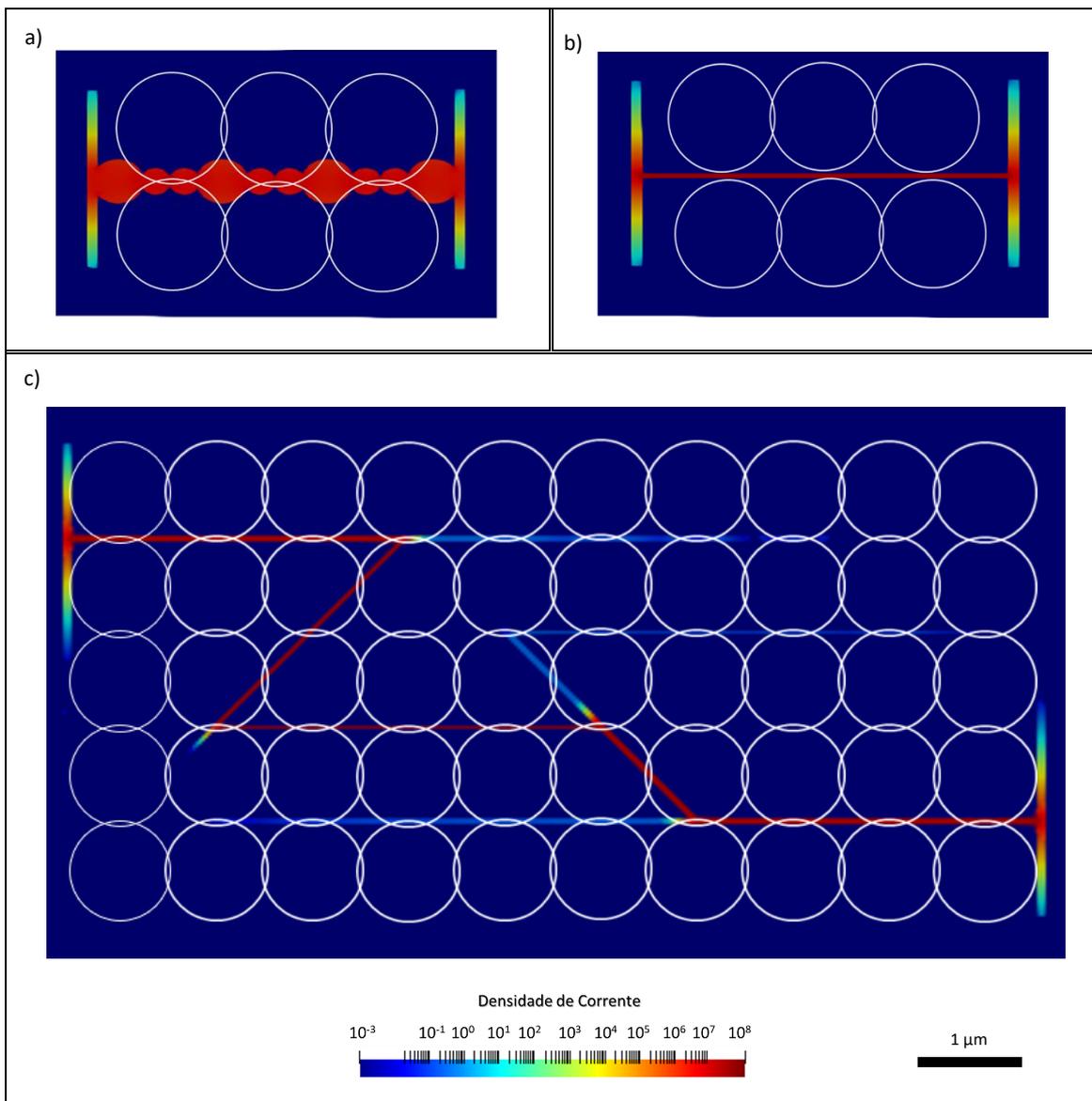


**Figura 24** - Distribuição de corrente simulada em diferentes modelos, nomeadamente: a) core-shell 0,02  $\mu\text{m}$ , b) core-shell 0,03  $\mu\text{m}$ , c) core-shell 0,05  $\mu\text{m}$ , d) core-shell 0,05 + 0,005  $\mu\text{m}$ , d1) core-shell 0,05 + 0,005  $\mu\text{m}$  - aproximada. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.

É possível identificar a existência de uma dependência da distribuição de corrente consoante o modelo. No entanto, em todos os casos, a corrente flui exclusivamente pela fase condutora, como seria de esperar. Dentro dos modelos core-shell, não se identificam diferenças significativas. Uma diferença importante

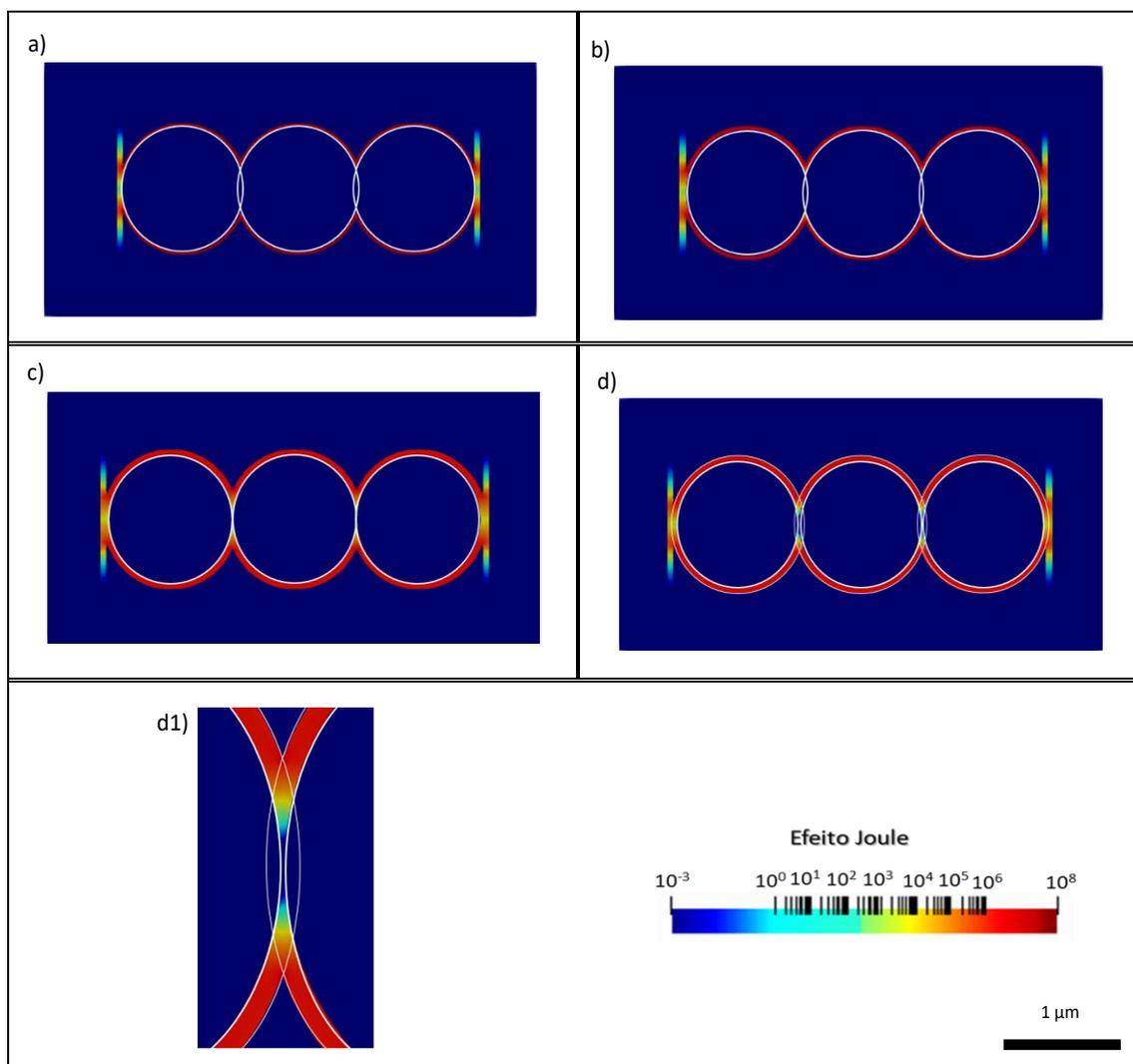
de salientar, é observada no modelo d) core-shell  $0,05 + 0,005 \mu\text{m}$ , em que ao haver uma *shell* (isoladora) verifica-se que na zona de contacto há uma disrupção no fluxo de corrente, não observável nos outros casos. Isto mostra-se em detalhe na Figura 24(d1).

Na Figura 25 estão representados as estruturas modeladas: compósito, lamelar simples e lamelar complexo. Nestes modelos, verifica-se que a densidade de corrente é mais baixa e passa exclusivamente pelas fases condutoras existentes em cada modelo.



**Figura 25** – Distribuição da corrente simulada em diferentes modelos: a) compósito, b) lamelar simples, c) lamelar complexo.

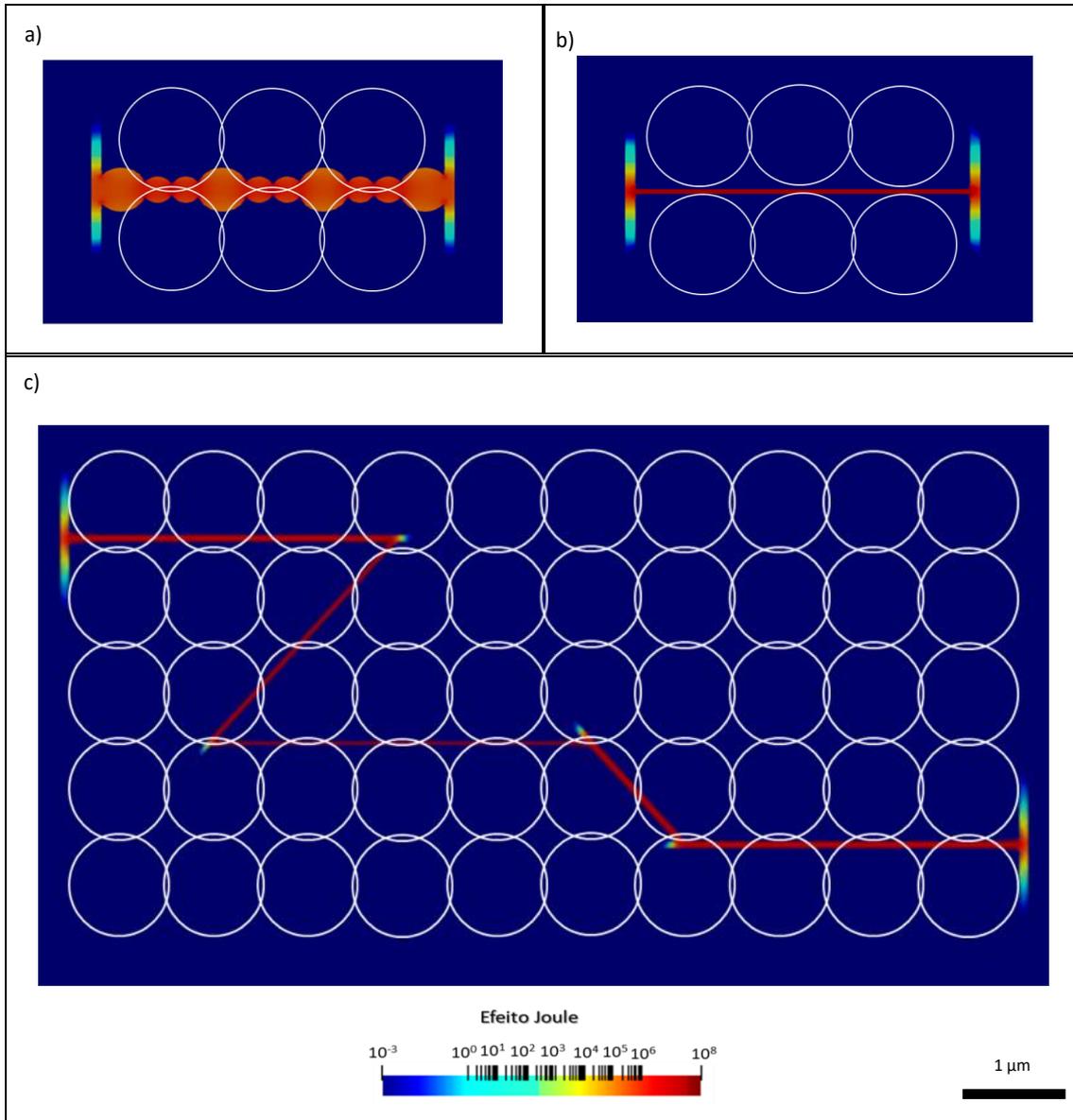
No caso do efeito Joule, representado na Figura 26 e na Figura 27, verifica-se que existe uma distribuição similar à da densidade de corrente em todos os modelos. Este efeito vem de encontro ao esperado, tendo em conta que este surge em função da aplicação de uma densidade de corrente, algo que será discutido seguidamente.



**Figura 26** - Efeito de Joule ( $W/m^3$ ) em diferentes modelos, nomeadamente: a) core-shell  $0,02 \mu m$ , b) core-shell  $0,03 \mu m$ , c) core-shell  $0,05 \mu m$ , d) core-shell  $0,05 + 0,005 \mu m$ , d1) core-shell  $0,05 + 0,005 \mu m$  - aproximada. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.

Existindo uma dependência clara da distribuição do efeito Joule em relação à densidade de corrente, verifica-se que, em zonas onde esta aparece com intensidades mais baixas com valores compreendidos entre os  $10^{-3}$  a  $10^1 A/m^2$ , o calor gerado por efeito de Joule apresenta valores muito reduzidos ( $10^{-3}$

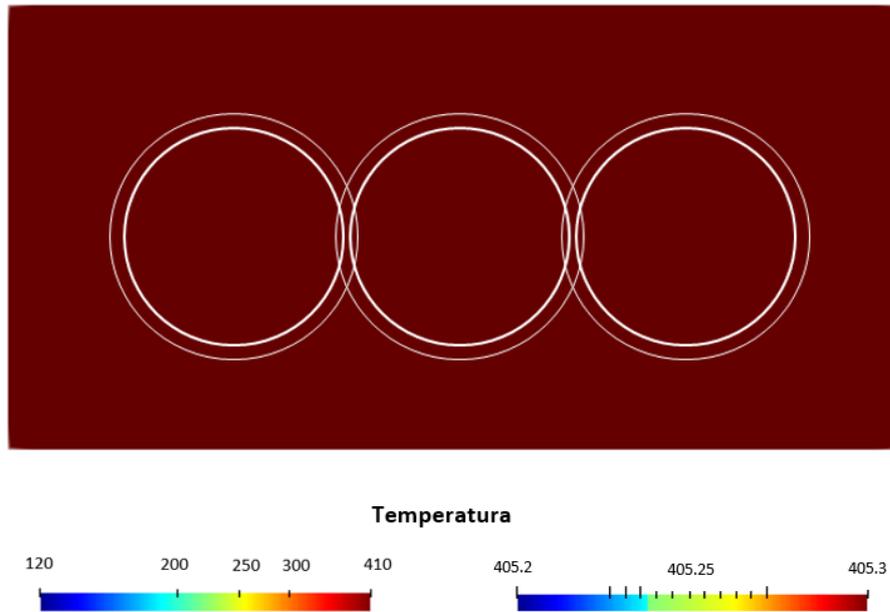
W/m<sup>3</sup>). Essas zonas são predominantemente nos terminais dos elétrodos e no caso do modelo lamelar, em zonas onde a fase condutora não é contínua até ao elétrodo.



**Figura 27** - Efeito de Joule (W/m<sup>3</sup>) em diferentes modelos, nomeadamente: a) composto, b) lamelar simples, c) lamelar complexo. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.

A distribuição da temperatura em todos os modelos é consequente do efeito Joule gerado e em função do tempo. Na Figura 28 é representada a estrutura core-shell 0,05 + 0,005 μm, o modelo que demonstrou mais notoriamente, zonas de disrupção no fluxo de corrente com consequentes

gradientes associados ao efeito Joule (Figura 26(d1)). Apesar da existência destes gradientes, a Figura 28 demonstra a não existência de qualquer gradiente térmico associado ao final de 1000 s. Recorrendo a uma escala de temperatura que varia apenas de 0.1 K, de 405.2 até 405.3 K, também não se verificou a existência de gradientes térmicos. Apesar das escaladas apresentadas serem diferentes, ambas obtiveram o mesmo resultado apresentado na Figura 28.



**Figura 28** - Variação da temperatura (K) a um tempo de 1000 s com diferentes escalas de temperatura - 120 K a 410 K e de 405.2 K a 405.3 K. Os contornos das partículas de alumina encontram-se representados a branco.

Na Tabela 10 encontram-se os valores da densidade de corrente e efeito Joule atingidos por cada modelo, sendo ambos são constantes ao longo do tempo. Tal acontece, pois, a densidade de corrente elétrica varia apenas em função da corrente aplicada e da geometria do modelo que não variam neste caso. No caso efeito Joule, este apenas varia em função da corrente elétrica aplicada e da resistência que como já referido, não variam. Também estão representadas as temperaturas locais atingidas por cada modelo tendo sido analisadas em três tempos diferentes, ou seja, a cada 10 s, 100 s e 1000 s.

**Tabela 10** - Resultados da simulação por COMSOL relativamente à densidade de corrente, ao efeito Joule gerado e de temperaturas locais em função do tempo, dos diferentes modelos considerados.

Modelo		Densidade de corrente (A/m <sup>2</sup> )	Efeito de Joule (W/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)/Tempo			
				10 s	100 s	1000 s	
Core-shell	Espessura da Shell	0,02 μm	3,1x10 <sup>7</sup>	2,2x10 <sup>7</sup>	301	325	570
		0,03 μm	2x10 <sup>7</sup>	1,8x10 <sup>7</sup>	300	316	477
		0,05 μm	1,3x10 <sup>7</sup>	4,6x10 <sup>6</sup>	300	308	409
		0,05 + 0,005 μm	2x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>7</sup>	300	308	410
Lamelar		Simple	2x10 <sup>7</sup>	1,1x10 <sup>7</sup>	300	310	390
		Complexo	1x10 <sup>7</sup>	1,1x10 <sup>7</sup>	300	300	350
Compósito			1,5x10 <sup>7</sup>	1,6x10 <sup>6</sup>	299	299	320

Relativamente aos valores de densidade de corrente atingidos, verifica-se que, apesar da semelhança identificada nas Figuras 24 e 25 por se encontrarem todos na mesma ordem de grandeza, existem diferenças relativas. A Tabela 10 mostra que o valor mais elevado se registou numa estrutura core-shell de 0,02 μm com uma densidade de  $3,1 \times 10^7$  A/m<sup>2</sup>, existindo uma diminuição destes valores com um aumento da espessura da *shell*. Pelo contrário, no caso das estruturas lamelar e compósito, o valor de densidade de corrente não ultrapassou os  $2 \times 10^7$  A/m<sup>2</sup>, sendo até inferior para o compósito e lamelar complexo. Os valores de densidade de corrente dos modelos lamelar simple, lamelar complexo e no compósito são de:  $2 \times 10^7$ ,  $1 \times 10^7$  e  $1,5 \times 10^7$  A/m<sup>2</sup>, respetivamente e são relativamente mais baixos que os valores registados em modelos core-shell. Tal acontece, por os modelos core-shell possuírem uma área disponível para a passagem de corrente elétrica menor, potenciando assim valores de densidade corrente mais elevados.

Verifica-se que os resultados obtidos no efeito Joule,  $P$ , relacionam-se com os dados da densidade de corrente,  $J$ . Tal comprova-se seguindo a equação 7, onde se verifica que o efeito Joule para além de ser proporcional à densidade de corrente, tem ainda um fator de agravamento ao ser o quadrado da mesma. O fator  $R$  corresponde à resistência elétrica do material.

$$P = R * I^2 \text{ (Equação 7)}$$

Ou seja, quando se verifica uma densidade de corrente mais elevada, existe conseqüentemente, um maior valor de efeito Joule associado. Neste caso, verifica-se que, a *core-shell* de 0,02  $\mu\text{m}$  também foi o modelo com o valor mais elevado -  $2,2 \times 10^7 \text{ W/m}^3$ .

As temperaturas atingidas por cada modelo estão condicionadas pelos valores da densidade de corrente, pelo efeito de Joule e pelo tempo. Para um tempo de 1000 s, o modelo *core-shell* 0,02  $\mu\text{m}$  possibilitou atingir-se temperaturas locais de 570 K, sendo esta a temperatura simulada mais elevada.

Apesar dos gradientes da densidade de corrente e do efeito Joule, o modelo apresentado na Figura 28 não promove qualquer gradiente térmico. Isto explica-se porque em partículas micrométricas a velocidade de dissipação térmica é elevadíssima, o que faz com que o calor gerado na *shell* seja dissipado pelas partículas e pelo ar em nanossegundos, não sendo assim perceptível qualquer gradiente térmico. Apesar de não haver um gradiente térmico, a aplicação de uma corrente a um conjunto de partículas isoladoras circundadas de uma fase condutora (mesmo que ligeiramente oxidada, como no caso de (d1), resulta num aquecimento que eleva a temperatura das partículas acima da temperatura ambiente. De ressaltar ainda que, estas temperaturas são mantidas enquanto a densidade de corrente permanecer ativa. Tal permite perceber que a nível micrométrico, segundo esta modelação, é possível aquecer partículas de forma homogénea e uniforme apenas aplicando uma corrente elétrica sem ser necessário qualquer aquecimento externo.

Os valores de temperaturas locais atingidas por modelos *core-shell*, foram superiores às temperaturas registadas por modelos lamelares e compósitos, ainda que, no caso dos modelos lamelares estes tenham valores de efeito Joule superiores. As diferenças nas temperaturas geradas por efeito de Joule, ao fim

de um período de 1000 s entre o modelo *core-shell* e os modelos lamelar ou compósito pode também ser explicada com base no “design” do compósito, isto é, com base na distribuição da fase condutora na matriz isoladora. No caso das estruturas *core-shell*, a fase condutora envolve cada partícula de alumina individualmente, não havendo contatos das partículas isoladoras entre si; neste caso potencia-se um aquecimento pontual homogéneo e uniformemente distribuído em toda a microestrutura e rápido. O mesmo não acontece nos restantes modelos, onde a distribuição da fase condutora permite a existência de pontos de contacto entre partículas alumina/alumina que, sob a ação do campo elétrico, devido à sua natureza isoladora não vão aquecer tanto atingindo temperaturas mais baixas. É claro destes resultados que a distribuição homogénea da fase condutora ao longo da matriz isoladora, potencia uma geração de temperatura local, resultante de um efeito de Joule, mais elevada, do que quando a fase condutora se encontra dispersa na matriz.

De notar assim, a concordância que existe entre os valores de densidade de corrente elétrica, efeito de Joule e temperatura. Ou seja, uma maior densidade de corrente leva a uma maior aquecimento da partículas devido ao efeito de Joule [73]. Ainda que, tendo em consideração a dissipação térmica à superfície das partículas, é reconhecido que este modelo não é completamente representativo no que toca à estimativa da temperatura atingida localmente, uma vez que a contribuição do aquecimento em milhões de partículas vizinhas num compacto não é completamente reproduzível num arranjo de algumas partículas, como é o caso deste estudo. No entanto, admite-se que a tendência observada, em termos de maior ou menor temperatura em modelos similares, será reproduzível para um arranjo mais complexo de partículas.

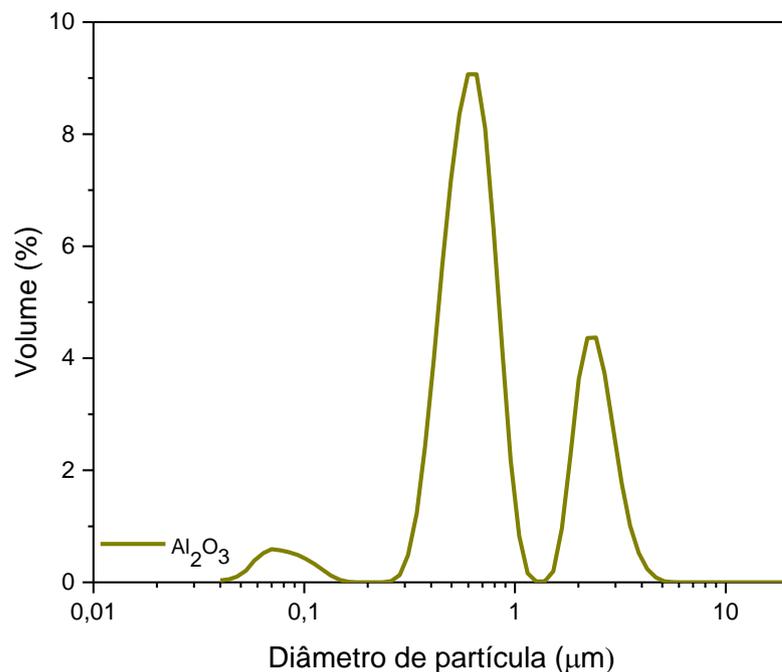
Em suma, os dados adquiridos ao longo dos estudos de simulação providenciam informação relevante para o trabalho experimental realizado. A introdução de um passo condutor é, de facto, um elemento chave na geração de calor por efeito Joule, num sistema de matriz isoladora como a alumina, e na distribuição uniforme da densidade de corrente ao longo de todo o sistema. Mais ainda, a simulação claramente mostrou que a dispersão uniforme da fase condutora ao longo da matriz isoladora é inquestionavelmente importante e essencial na etapa e comprado pelo modelo *core-shell*. Este modelo foi o que

permitiu atingir valores mais elevados de densidade de corrente elétrica, de efeito Joule e conseqüentemente, de temperaturas locais, sendo estes mais elevados quando menor for a espessura da sua *shell*.

## 4.2. Caracterização da alumina

As características técnicas dos pós de alumina utilizada na produção dos compactos para a sinterização *FLASH*, Almatís Alumina CT 3000 SG, estão listadas na Tabela 11 de acordo com informação do fornecedor [81].

O tamanho médio de partícula foi determinado por difração laser e está representado na Figura 29. Os valores determinados experimentalmente corroboram os dados da Tabela 11 em termos de tamanho médio de partícula, fornecidos pelo *datasheet*. O pó apresenta granulometrias distintas, estão as mais principais acentuadas em dois picos mais intensos de 0,6  $\mu\text{m}$  e de 1,1  $\mu\text{m}$ , sendo que, o tamanho de 0,6  $\mu\text{m}$ , é predominante.

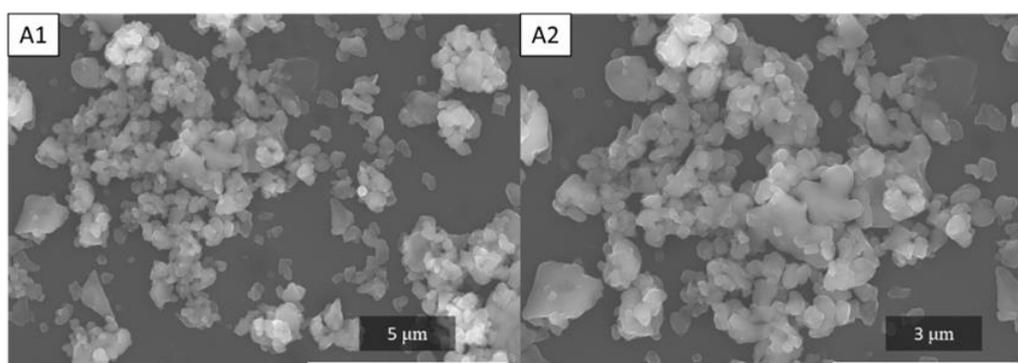


**Figura 29** - Análise do tamanho médio de partícula do pó da Almatís Alumina CT 3000 SG.

**Tabela 11** - Propriedades da alumina Almatís Alumina CT 3000 SG [81].

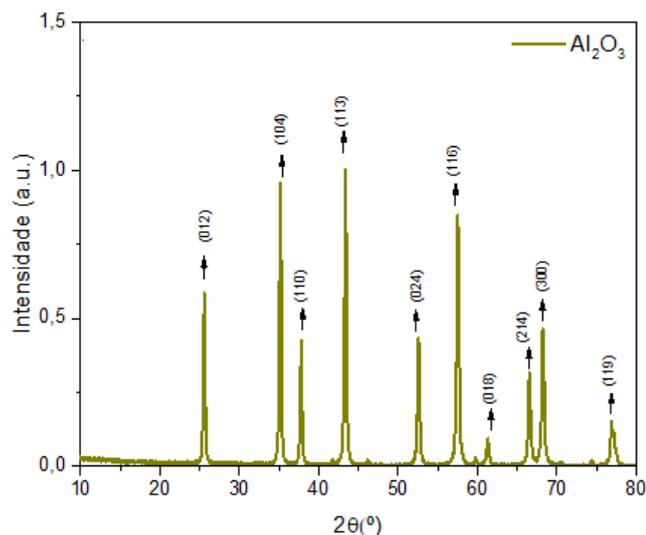
Pureza (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tamanho médio de Partícula (μm)
99,8	3,95	0,6

As micrografias obtidas por MEV dos pós de Figura 30 revelam que estes pós são aglomerados e constituídos por partículas pequenas de tamanho médio de 0,6 μm e partículas maiores de tamanho médio de 1,1 μm, de acordo com os tamanhos médios e distribuição de tamanho médio determinados acima. A nível morfológico os pós de alumina apresentam formas paralelepípedicas características da alumina.



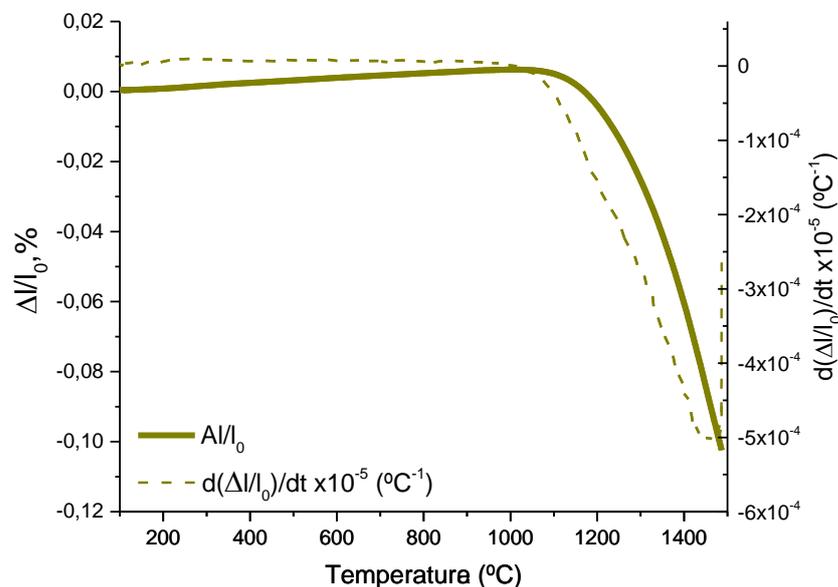
**Figura 30** – Micrografias MEV dos pós de alumina a diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV).

Na Figura 31 está representado o difratograma referente aos pós da Almatís Alumina CT 3000 SG. Recorrendo ao ficheiro JCPDS 00-010-0173, verificou-se que esta alumina possui uma fase α-estável, apresentando-se no seu estado puro. No difratograma estão representadas as suas direções cristalográficas.



**Figura 31** - Difratoograma de raios X: pó da Almatris Alumina CT 3000 SG.

De forma a conhecer o comportamento de sinterização desta alumina registou-se o comportamento dilatométrico de um compacto de alumina com uma densidade em verde de 56%. Na Figura 32 está representada a curva dilatométrica quando a alumina foi submetida a um aquecimento até uma temperatura de 1500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

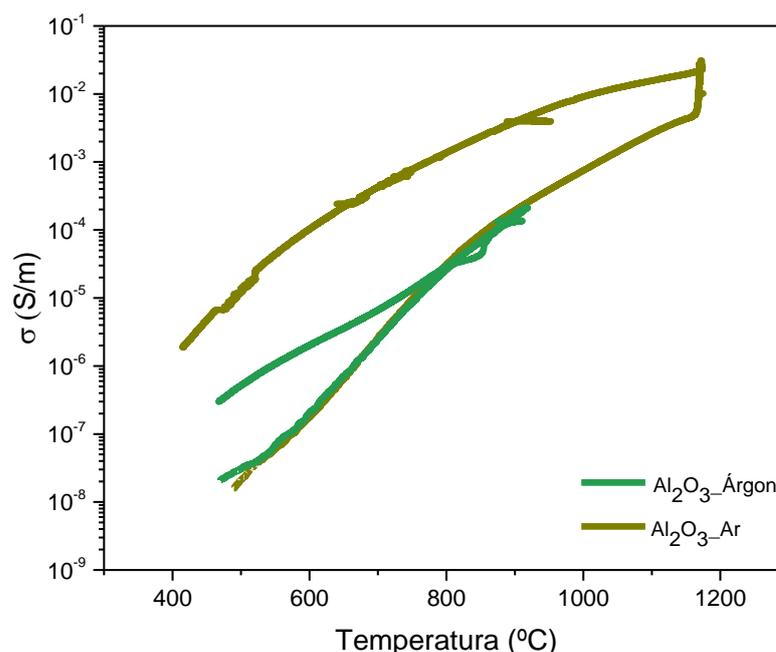


**Figura 32** - Curva dilatométrica da alumina num ciclo térmico até 1500 °C a uma taxa de 10 °C/min.

Típico do comportamento da alumina, regista-se na curva de variação do comprimento em função da temperatura uma ligeira expansão entre os 200 °C e os 1100 °C. Para temperaturas superiores regista-se a retração da amostra até

cerca dos 1500 °C, atingindo o máximo de retração linear de aproximadamente 10%. No final do ciclo o compacto apresenta uma densificação final de ~79%, calculada através da equação 5, apresentada na secção 3.2.3. A curva derivada apresenta um comportamento muito semelhante à curva anterior, não evidenciando regiões de diferentes velocidades de retração.

Por fim, foi determinada a condutividade elétrica de alumina densas previamente sinterizadas por método convencional. A Figura 33 representa a variação da condutividade em função da temperatura desta alumina, num aquecimento até 1100 °C com conseqüente curva de arrefecimento. Estes ensaios foram executados na presença de duas atmosferas distintas: ar e argon com o objetivo de compreender a influência de ambas as atmosferas na variação da condutividade elétrica.



**Figura 33** - Representação da condutividade elétrica em função da temperatura (no aquecimento e arrefecimento) em diferentes atmosferas, de uma amostra de alumina pura densificada convencionalmente a uma temperatura de 1500 °C com uma densidade final ~92 %.

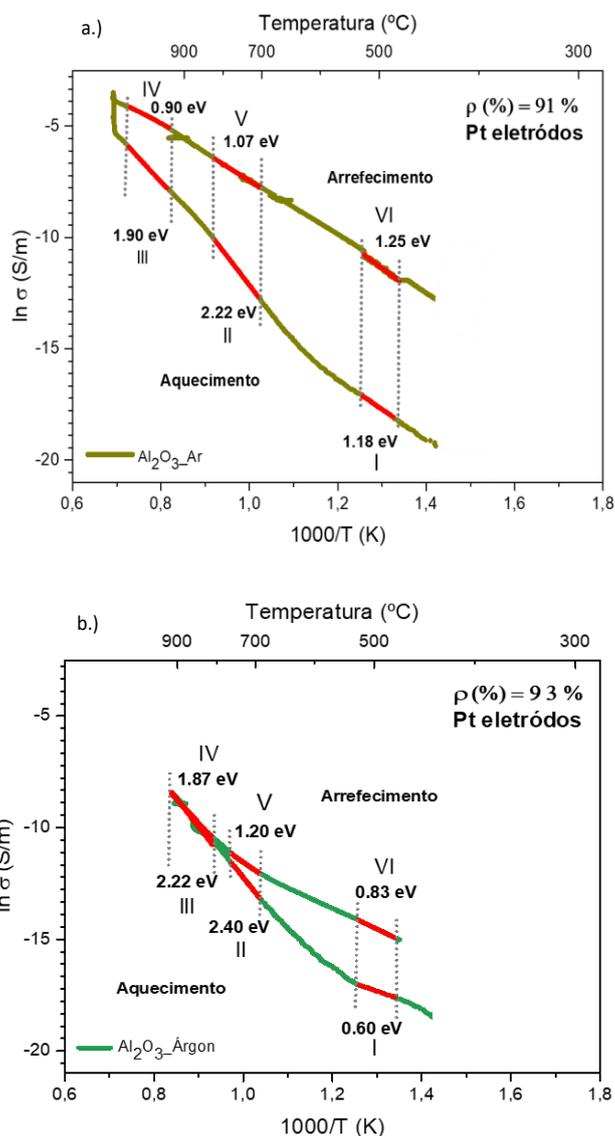
A condutividade elétrica da alumina aumenta com o aumento da temperatura, tanto numa atmosfera em ar como em argon. O coeficiente positivo da variação da condutividade elétrica com a temperatura, é um comportamento típico de um material isolador. A condutividade elétrica da alumina é baixa à

temperatura de ~500 °C apresentando um valor de  $10^{-8}$  (S/m) que aumenta até 0,01 S/m para a temperatura de 1100 °C em atmosfera de ar, sendo este o valor mais elevado que se observou. Estes valores vão de acordo com a literatura, que atribui uma condutividade elétrica de  $10^{-12}$  (S/m) [50], à temperatura ambiente, da alumina. Os valores registados são superiores aos da literatura, tendo em conta que se trata de uma alumina com alguma percentagem de purezas associada, que a tornam menos resistiva. Quando os ensaios foram conduzidos em argón, os valores registados de condutividade foram em geral mais baixos, variando de  $10^{-8}$  (S/m), até aproximadamente  $10^{-6}$  (S/m), valores muito próximos ao da literatura. A dependência da condutividade elétrica da atmosfera é indicativo da presença de defeitos na alumina, tipo defeitos pontuais, cuja contribuição para o processo de condução depende da atmosfera.

Para identificação as possíveis espécies responsáveis pelo comportamento de condução da alumina foi feita uma representação do tipo Arrhenius para a variação da condutividade com a temperatura. De acordo com a equação de Arrhenius:

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_a}{r} \frac{1}{T} \text{ (Equação 6)}$$

foi calculada a energia de ativação para o processo de condução para diferentes gamas de temperatura (Figura 34). A determinação das energias de ativação para a condução foi realizada em seis regimes diferentes situados nas curvas de aquecimento e de arrefecimento representados na Figura 34.



**Figura 34** - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da alumina com representação dos regimes - retas a vermelho - para cálculo das respetivas energias de ativação da alumina: a) atmosfera ar; b) atmosfera árgon.

As diferentes  $E_a$  calculadas estão compiladas na Tabela 12 onde se observa que as energias de ativação para os mecanismos de condução elétrica de alumina estão, de um modo geral, compreendidos na mesma ordem de grandeza. Estes valores das  $E_a$  correspondem a mecanismo de condução eletrónica - *thermal detrapping*. Os *shallow traps*, com energias de ativação inferiores a 1,3 eV deverão corresponder a defeitos relacionados com impurezas [82], enquanto que *deep traps* (mais profundos) correspondem aos valores 1,5-2 eV [83] estão relacionados com lacunas de oxigénio. A condução iónica estará relacionada com energia de ativação superiores a 2,9 eV [84].

**Tabela 12** - Energias de ativação para a condução elétrica da alumina em diferentes atmosferas.

Regime	AR		ÁRGON	
	T (°C)	E <sub>a</sub> (eV)	T (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
I	473-520	1,18	473-520	0,60
II	690-754	2,22	690-754	2,14
III	950-1095	1,90	800-917	2,20
IV	1095-950	0,90	917-800	1,87
V	754-690	1,07	754-690	1,20
VI	520-473	1,25	520-473	0,83

Após esta análise elétrica, é possível concluir que a alumina no seu estado puro não é possível ser sinterizada por *FLASH* à temperatura ambiente pois possui valores de condutividade elétrica bastante reduzidos e insuficientes neste tipo de sinterização. Para tal ser possível seria necessário existir um caminho condutor, onde a carga elétrica flua do pólo positivo para o pólo negativo, ou seja, um caminho percolativo com uma condução elétrica à escala macroscópica.

Esta análise foi fundamental para compreender a influência que diferentes atmosferas têm na variação da condutividade elétrica e ainda a influência da temperatura. Tal, é importante no sentido em que permite conhecer o comportamento elétrico de um corpo densificado de alumina quando aplicado um campo elétrico, e se, estes serão suficientemente elevados para uma sinterização por *FLASH*.

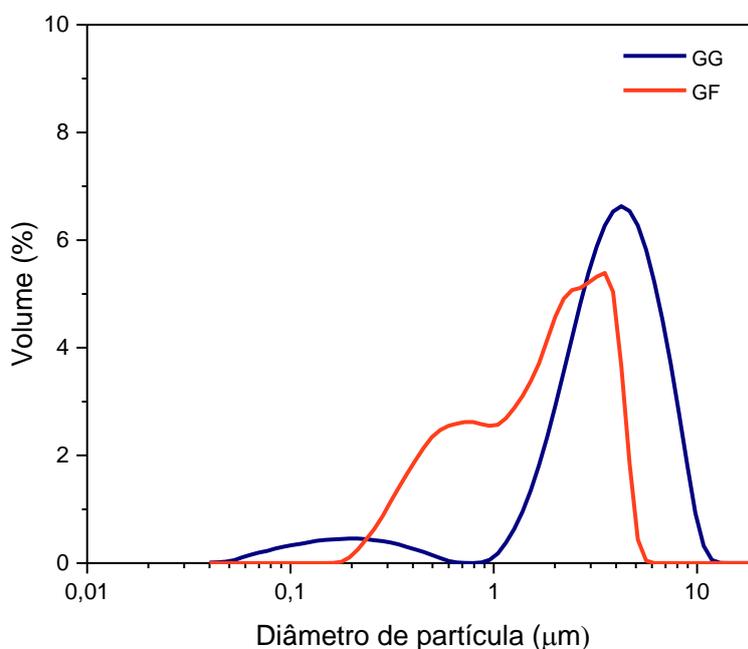
### **4.3. Caracterização de aditivos e compactos**

Como referido no procedimento experimental foram utilizados dois materiais distintos como aditivos: alumínio e grafite. O alumínio metálico foi um material fornecido por um laboratório do DEMaC para realização de pequenos testes preliminares, não estando disponível informação sobre a sua origem e características físicas, sabendo-se apenas o seu tamanho médio de partícula de 50 µm [77]. A adição da grafite teve um papel mais relevante neste trabalho, sendo o aditivo por eleição. Apresentam-se de seguida os resultados das caracterizações físico – químicas dos diferentes materiais e compactos.

### 4.3.1. Caracterização de pós

Os resultados relativos à morfologia das partículas e ao seu tamanho médio (Coulter) estão apresentados na Tabela 13 e na Figura 35.

De acordo com análise de Coulter (Figura 35) as grafites finas e grosseira apresentam curvas de distribuição bimodais, com picos centrados em 0,6  $\mu\text{m}$  (600 nm) para a grafite fina e de 5  $\mu\text{m}$  para a grafite grossa, um tamanho de partícula superior a todos os pós apresentados. Como seria de esperar a GF tem claramente tamanho de partícula menor, no entanto, e com base na informação disponibilizada, apresenta-se aglomerada, o que também é comprovado pela proximidade dos dois picos que caracterizam a sua distribuição.



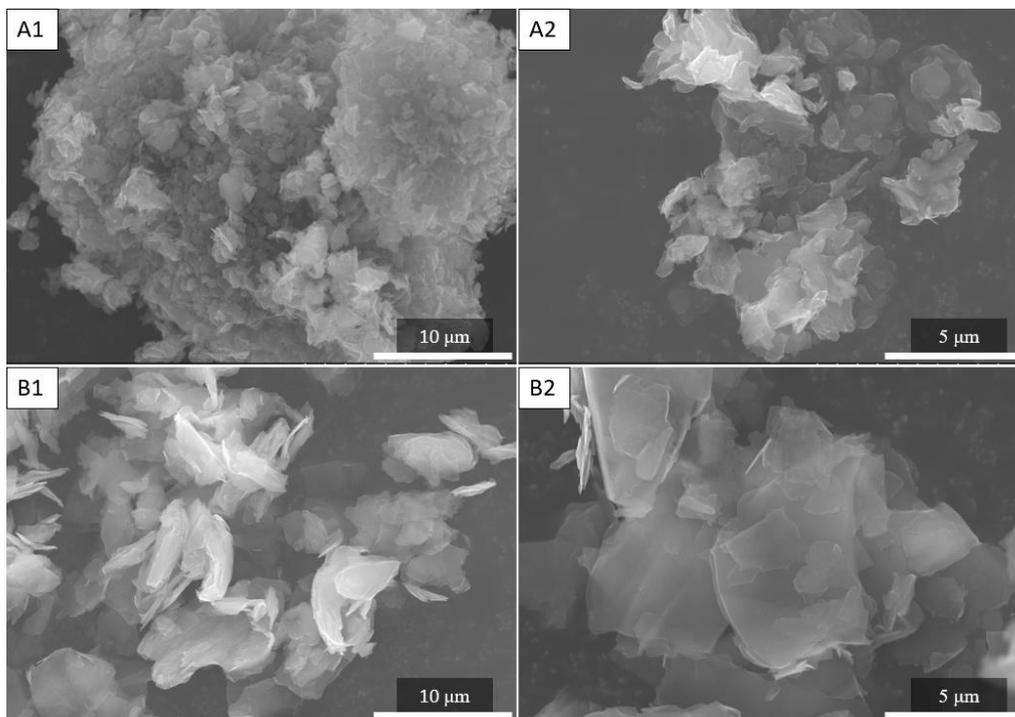
**Figura 35** – Análise para determinação do tamanho de partícula dos diferentes pós de grafite GG e GF.

**Tabela 13** – Densidade e tamanho médio de partícula dos diferentes pós: alumina, grafite fina e grafite grosseira.

Material	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tamanho médio de partículas ( $\mu\text{m}$ )
Alumina	3,96	0,6

Grafite fina (suspensão coloidal) - GF	2,75	0,5
Grafite grosseira (pó) - GG	2,32	5

Foram realizadas análises microscópicas aos diferentes pós de grafite. Através das micrografias apresentadas na Figura 36 verificou-se que a nível morfológico o pó de grafite grossa apresentam formas irregular com um aspeto de pequenas lamelas aglomeradas assim como a grafite fina, mas esta em menores dimensões. É clara assim, a diferença morfológica existente entre pós de grafite e os de alumina, já apresentados (Figura 30) que possuem uma forma paralelepípeda.



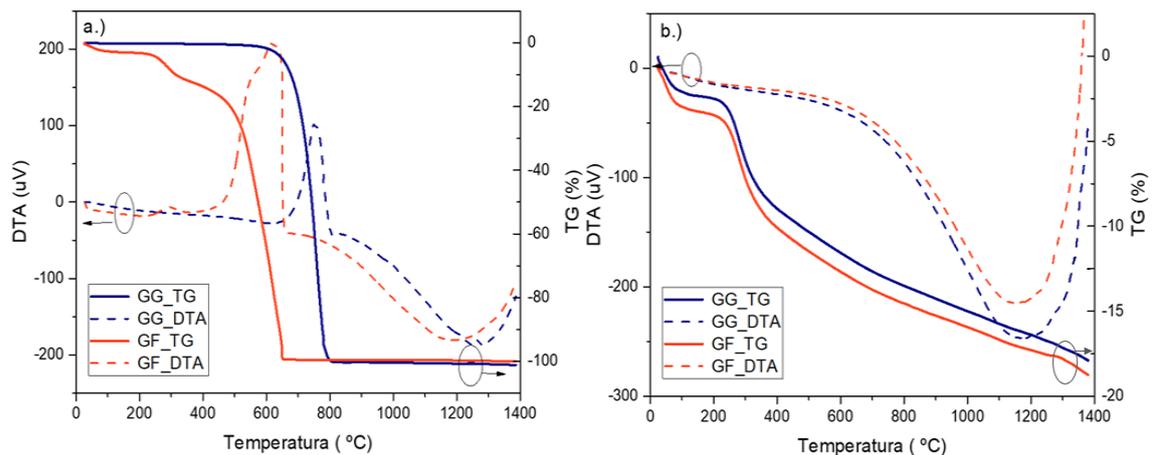
**Figura 36** - Micrografias MEV a pós de grafite: a) grafite fina e b) grafite grossa a diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV).

O comportamento térmico destes pós é seguidamente apresentado na através das análises ATD-TG realizadas - Figura 37. Estas análises foram efetuadas em diferentes atmosferas para conhecer a influência da atmosfera na decomposição da grafite bem como as temperaturas a que tal acontece. Esta informação reveste-se de particular importância no processo de *FLASH* já que

se pretende que esta segunda fase atue como fase condutora durante o processo e como tal não se deverá decompor antes do *FLASH* acontecer. Como explicado na secção 3.2.5. o ensaio da sinterização *FLASH* inicia-se com uma atmosfera de árgon, para que se mantenha a grafite no compósito e assim ocorra passagem de corrente elétrica durante o período pretendido.

Na Figura 37 apresenta-se a análise ATD-TG dos diferentes pós de grafite em atmosferas de ar (Figura 37(a)) e em árgon (Figura 37(b)). Pode ser observado uma sucessiva perda de massa (TG %), correspondente à queima de grafite, com um aumento da temperatura. Também se encontram apresentadas as curvas DTA indicativas das temperaturas correspondentes ao início de processos térmicos: reação endotérmica e exotérmicas associadas. Observa-se que, consoante o tipo de grafite e a atmosfera utilizada, verifica-se uma perda de massa associada a diferentes temperaturas.

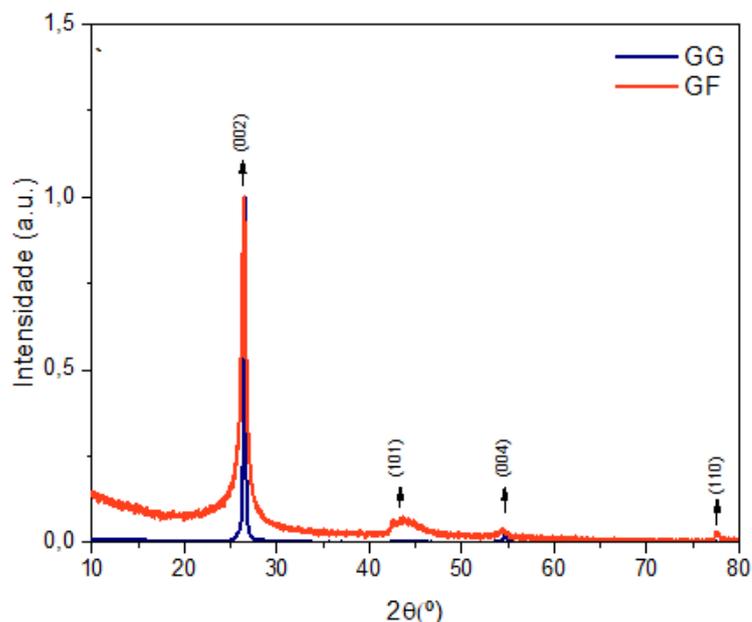
Numa atmosfera de ar, as curvas TG apresentam um comportamento semelhante, havendo uma variação nas temperaturas em que ocorre a queima. No caso da grafite grossa – GG, a queima inicia-se a uma temperatura ~ 650 °C até os 800 °C e é acompanhada por reação exotérmica representada por um pico bem definido na curva DTA com início também aos 650 °C. Esta reação corresponde à libertação de calor devido à queima de grafite. No caso da grafite fina – GF, a queima inicia a uma temperatura inferior de ~ 200 °C. Antes desta temperatura existe já uma perda de massa, mas não tão acentuada, que poderá estar relacionada com a presença de orgânicos. Aos 200 °C pode-se observar um ligeiro pico exotérmico correspondente ao referido início de perda de massa, seguindo-se de outro pico bem mais acentuado aos 500 °C que corresponde à perda de massa mais abrupta, terminando perto dos 700 °C. Em ambos os casos houve uma queima total de grafite, correspondente aos – 100% atingidos na curva TG.



**Figura 37** - Análise ATD-TG executada aos pós de grafite a 1400 °C em diferentes atmosferas: a) atmosfera em ar; b) atmosfera em árgon.

Na Figura 37(b)) utilizando uma atmosfera de árgon, a grafite grossa registou uma perda de massa de ~ 2,5% a uma temperatura de ~ 100 °C, seguindo-se de uma perda gradual à medida que a temperatura aumentou. A uma temperatura de 1400 °C registou-se uma perda de massa de ~ 16%. A grafite fina – GF, apresenta um comportamento semelhante ao da grafite grossa, no entanto, a uma temperatura de ~ 100 °C, registou uma perda de massa de 5 %. No final do cliço, a perda total de massa foi de ~ 18%. A perda de massa em atmosfera de árgon para ambas as granulometrias de grafite ocorreu de um modo semelhante e gradual ao longo do tempo, ao contrário do que aconteceu em ar, que ocorreu de uma forma abrupta.

Os resultados da análise de difração de raios X encontram-se representados na Figura 38 para os diferentes pós de grafite. Os difratogramas representam apenas os picos de difração da grafite e indexados de acordo com a ficha JCPDS 00-041-1487. As diferenças entre as duas grafites são ao nível da definição dos picos, sendo estes mais bem definidos e mais intensos para a grafite grosseira, corroborando a dimensão média mais pequena das partículas da grafite fina.

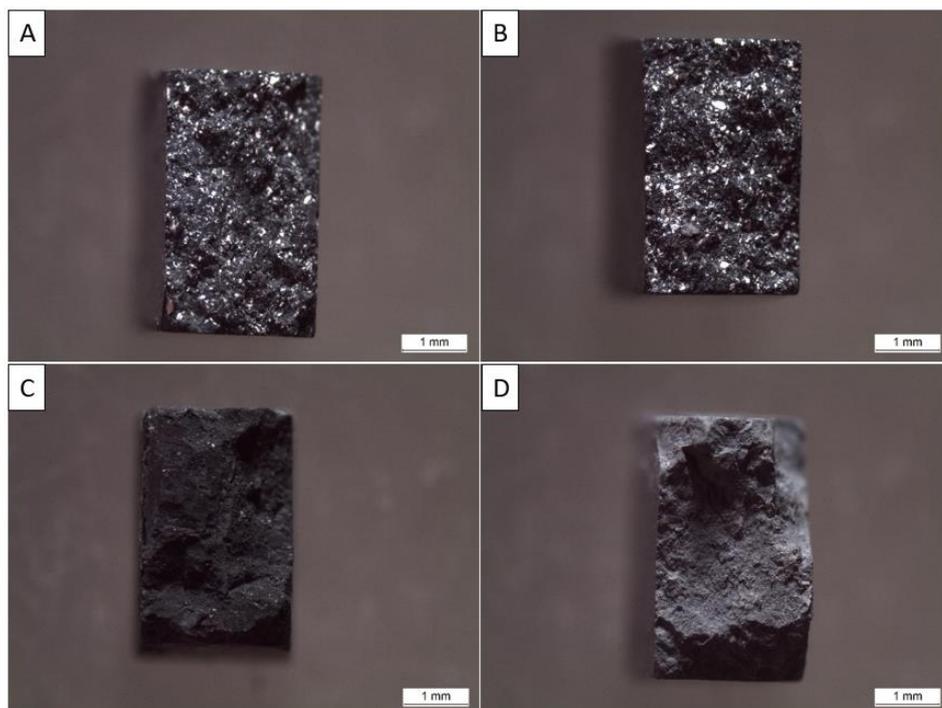


**Figura 38** - Difratoograma de raios X: da grafite grosseira e da grafite fina.

### 4.3.2 Caracterização de compactos

De seguida, serão apresentadas caracterizações efetuadas aos compactos em verde de alumina + 10% (peso) de grafite (grossa e fina). Estas análises serão importantes para compreender melhor o comportamento térmico e elétrico dos compósitos e a sinterização por *FLASH*.

Na Figura 39 mostra-se a superfície fraturada de compactos em verde da composição  $\text{Al}_2\text{O}_3+10\text{G}$  preparados com GF (a, b e c) e GG (d). Estes compactos foram preparados seguindo o procedimento experimental referido. Relembrando, o compacto com GG foi preparado em moinho de bolas com etanol como dispersante, quando se utilizou GF, o método e meio de mistura foram variados, sendo utilizado moinho de bolas em etanol (a), moinho de bolas em água (b) e ultrassons em água (c). Estes diferentes métodos de preparação tiveram como principal objetivo melhor a dispersão da grafite, evitando aglomerados.



**Figura 39** - Imagens da superfície fraturada de amostras em verde com diferentes grafites preparadas de formas diferentes: a) moinho de bolas com meio envolvente de etanol; b) moinho de bolas com meio envolvente em água; c) ultrassom com meio envolvente em água; d) moinho de bolas com meio envolvente em etanol.

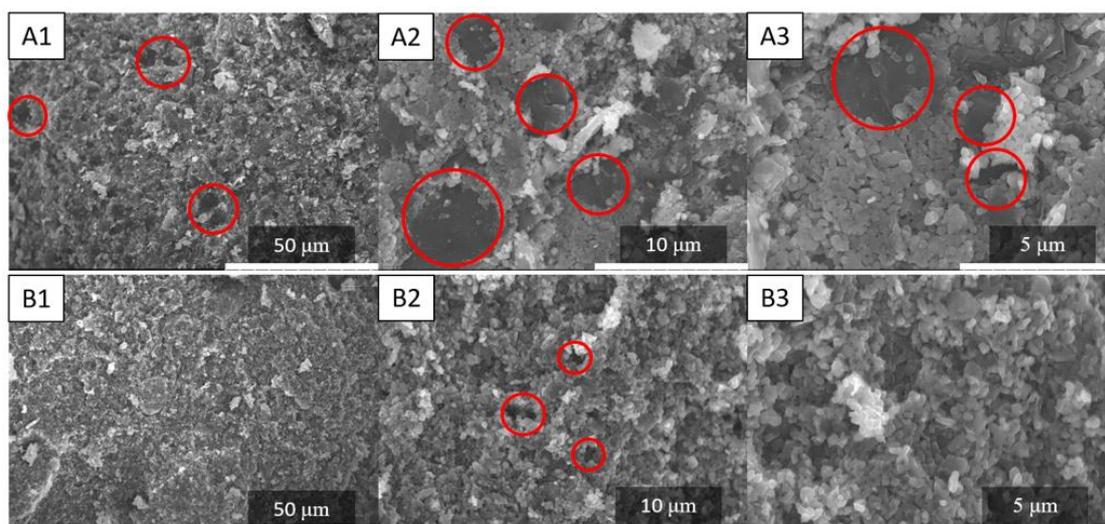
No caso da grafite sob a forma de suspensão coloidal – grafite fina, as preparações misturadas em moinho de bolas (Figura 39(a) e 38(b)) mostraram possuir um aspeto bastante heterogéneo na superfície fraturada em análise, com a existência de bastantes zonas repletas de aglomerados de alumina, evidentes pela sua cor branca. Estas aglomerados, no ponto de vista para a sinterização *FLASH*, são prejudiciais à passagem de corrente elétrica porque funcionam como pontos de entrave à passagem da mesma. Com intuito de diminuir estes aglomerados de alumina e tornar a distribuição da grafite fina mais homogénea, as preparações em ultrassom mostraram ser mais eficazes. Na Figura 39(c), é possível visualizar a superfície fraturada destas amostras que se demonstram muito mais homogéneas que as anteriores, sem ser possível identificar qualquer tipo de aglomerado de alumina. Já no caso da grafite grossa, o método de mistura utilizado, moinho de bolas, mostrou ser eficaz tendo em conta que a amostra evidencia a grafite bem dispersa, não sendo possível observar agregados da alumina na zona fraturada, apresentado ao longo de toda a superfície uma cor acinzentada homogénea (Figura 39(d)).

Posteriormente, verificou-se que os compactos que apresentam uma maior homogeneidade são as misturas executadas no moinho de bolas com a grafite grossa (GG) e as misturas executas em ultrassom em água com a grafite fina (GF).

**Tabela 14** - Amostras/preparações selecionadas para posterior sinterização por *FLASH* com a sua respetiva denominação.

Método	Grafite	Amostra - Denominação
Moinho de bolas	GG	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG
Ultrassom	GF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF

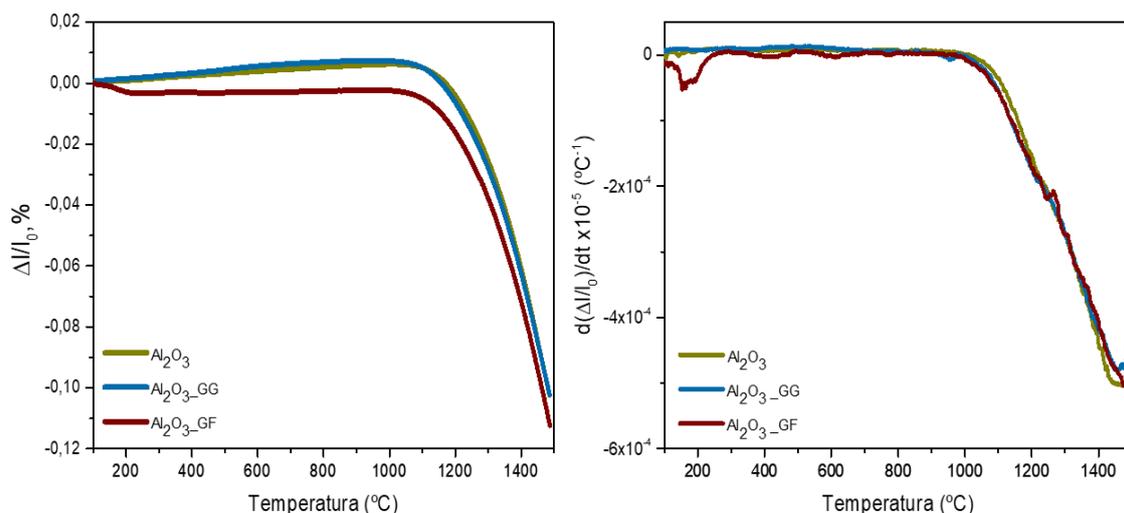
Na Figura 40 representadas as micrografias MEV efetuadas às amostras de alumina misturada com a grafite grossa (Figura 40 (a)) e misturada com a grafite fina (Figura 40 (b)). Esta análise, complementar à anteriormente apresentada, permite entender melhor a dispersão das diferentes grafites nos compactos e assim entender qual o “caminho” por onde poderá passar a corrente elétrica.



**Figura 40** - Micrografias MEV de compactos de alumina – grafite: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG –; b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF obtidas com diferentes ampliações (SU-70 – 15 kV). Em destaque observa-se a presença de grafite.

Analisando a Figura 40 (a1) observa-se uma estrutura bastante heterogénea quando comparada com a Figura 40 (b1) que se apresenta mais homogénea. Esta diferença está relacionada com a diferença no tamanho de partícula de cada grafite em estudo, mas também com o modo como esta foi dispersa. Na amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GG}$  observam-se pequenos aglomerados (circundados a branco) de pó de grafite rodeados de pequenas partículas de alumina. Enquanto que, na amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GF}$  a grafite para além de ser mais pequena, encontra-se muito mais dispersa, não sendo tão fácil de identificar onde esta se encontra. É de ressaltar o facto de que é bastante difícil identificar a presença de carbono neste tipo de caracterização dado que estas amostras na sua preparação foram recobertas com carbono para poderem ser analisadas.

Na Figura 41 estão representadas as curvas dilatométricas para os compactos em estudo, adquiridas num dilatómetro e num ciclo de sinterização convencional, em ar. São apresentadas as curvas de dilatométricas para compactos de alumina (apresentado a cor verde), alumina misturada com grafite grossa (apresentado a cor azul) e alumina misturada com grafite fina (apresentado a cor vermelho escuro). O início da curva dilatométrica referente à alumina é caracterizado por uma ligeira expansão inicial, começando depois a retrair a uma temperatura  $\sim 1200$  °C. Atingindo a temperatura final de  $1500$  °C, verificou-se uma retração linear de  $\sim 10\%$ . A amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GG}$  apresenta um comportamento térmico semelhante ao descrito para a alumina, começando a retrair à mesma temperatura e atingindo o mesmo valor de retração linear. No entanto, observa-se uma ligeira diferença na sua expansão linear sendo esta ligeiramente superior. A amostra correspondente à alumina misturada com grafite fina,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GF}$ , apresenta um comportamento distinto, onde se observa um ligeiro retardamento no início do processo de densificação apresentando uma retração final de  $\sim 11\%$ .



**Figura 41** - Curvas dilatométricas e suas derivadas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alumina;  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GG$ : Alumina + grafite grossa (pó);  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GF$  (suspensão coloidal), para temperatura máxima de 1500 °C em ar e com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

É possível assim observar, que os compactos de alumina apresentam um comportamento dilatométrico muito semelhante ao comportamento dos compactos de alumina misturada com a grafite grossa. Ambos apresentam uma retração linear idêntica (~10%) tendo começado a retrair perto dos 1200 °C. A amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GF$  distingue-se possivelmente por apresentar uma melhor distribuição da grafite, tendo em conta que possui um tamanho de partícula inferior ao tamanho de partícula de grafite grossa - No final do ensaio, conclui-se que a  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GF$  apresentou a maior percentagem de retração linear.

As densidades finais dos compactos após dilatometria estão apresentados na Tabela 15. Não se atingiu a densificação total, e as densificações finais foram inferiores a 80%, sendo a menor verificada para a mistura com grafite fina.

**Tabela 15** - Densificações finais atingidas na dilatometria calculadas através da equação 5.

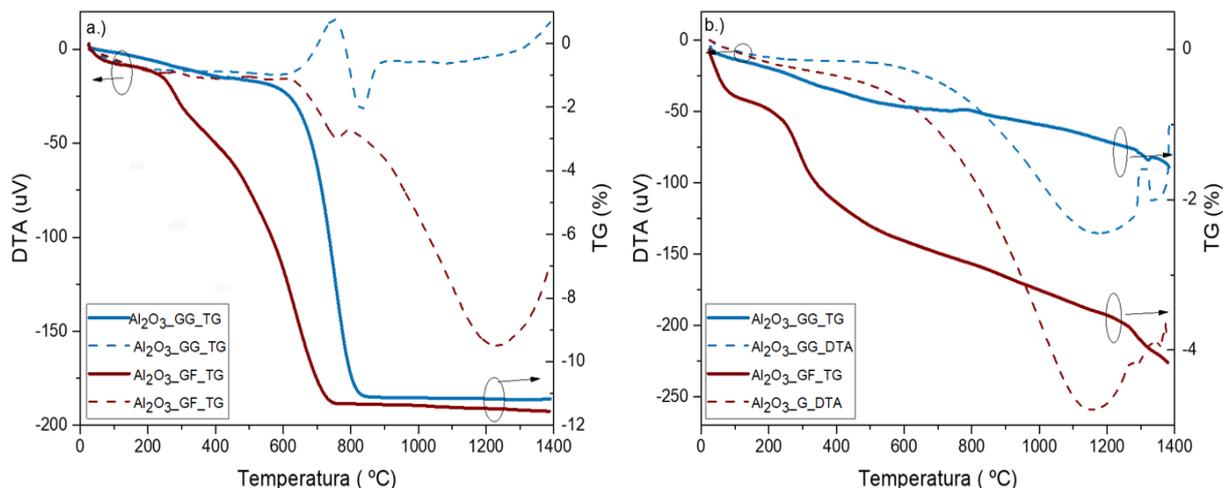
$$\rho_f = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \text{ (Equação 5)}$$

Amostra	Densidade final (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG	78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF	76

Seguidamente, um estudo ao comportamento térmico dos compactos é detalhadamente analisado. Na Figura 42 estão representados os gráficos ATD-TG referentes às análises executadas aos compactos em diferentes atmosferas: ar e argon. Mais uma vez, os ensaios foram realizados em diferentes atmosferas com o intuito de perceber o quão é facilitada, ou não, a queima de grafite e a sua consequente perda, com o aumento da temperatura em face de diferentes atmosferas. Como já referido anteriormente, este conhecimento é crucial para a sinterização *FLASH*, pois sendo a grafite o elemento indutor e facilitador da passagem da corrente elétrica, o conhecimento do seu comportamento com a variação da temperatura e atmosfera, capaz de prever o seu papel durante a sinterização por *FLASH*, é importante.

Analisando a), numa atmosfera em ar, verifica-se que a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG inicia a sua perda de massa a cerca de ~650 °C e de um modo abrupto, registando uma perda de massa de ~ 11,5%. A esta queima de grafite está associada uma reação exotérmica representada no eixo DTA (uV), que se inicia aos 600 °C e representa a libertação de calor para o sistema devido à degradação da grafite. A amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF inicia a sua perda de massa a uma temperatura de ~350 °C e de um modo faseado, apresentando no final uma perda de massa ~12%. Para a Figura 42(b), cujo ensaio foi realizado numa atmosfera em argon, verifica-se uma perda de massa gradual em ambas as amostras. Para o caso da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG verifica-se uma perda de massa a iniciar ~100 °C com perdas de aproximadamente de 1,70%. Já a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF inicia a sua perda de massa também, ainda que de um modo mais acentuado, a uma

temperatura ~100 °C registrando uma perda final de ~ 4%. As curvas DTA, em árgon, apresentam uma ligeira subida na linha de base, que poderá estar relacionada com alterações da condutividade térmica das amostras devido ao aumento da temperatura.



**Figura 42** - Análise ATD-TG executada aos compactos de grafite-alumina a 1400 °C em diferentes atmosferas: a) atmosfera em ar; b) atmosfera em árgon.

Encontra-se representadas na Figura 43 –imagens correspondentes ao estado dos compactos referentes a misturas de alumina com GF (à esquerda) e com GG (à direita) quando sujeitas a diferentes temperaturas num forno: 600, 700 e 900 °C, respetivamente, numa atmosfera em ar. Estas imagens mostram a queima de grafite através da mudança de cor dos compactos quando atingidas as temperaturas estabelecidas.

Em complementaridade às análises ATD-TG anteriormente apresentadas, a diferença na decomposição da grafite pode ser comprovada nas fotografias das amostras ilustradas na Figura 43. Ao aquecer amostras destes compósitos num forno em atmosfera de ar e até às temperaturas de: 600, 700 e 900 °C, verifica-se uma evolução na cor destes compósitos, ou seja, à medida que a temperatura aumenta, a cor do material torna-se cada vez mais clara, variação esta que está associada à decomposição da grafite. Esta variação de cor, em concordância com os resultados das análises térmicas, e de acordo com a expectável maior reatividade das partículas finas, quando em comparação com a menor reatividade das partículas grosseiras, é mais evidente para a mesma temperatura de queima, para os compósitos à base de grafite fina. Para as

mesmas condições de queima, a grafite fina decompõe-se para temperaturas mais baixas, mais gradualmente e mais completamente.



**Figura 43** – Comparação de cor entre compactos de misturas de alumina com grafite fina – GF e grafite grossa – GG, quando sujeitos a temperaturas de 600, 700 e 900 °C.

Estas observações experimentais estão em plena concordância com as análises térmicas. O efeito do tamanho médio da grafite é igualmente observado para as atmosferas redutoras. Em argon o processo de decomposição da grafite é retardado e não se completa, como seria de esperar em presença de uma atmosfera pobre em oxigénio. O traçado das curvas de TG é marcadamente diferente do traçado das curvas obtidas em ar, caracterizadas pela ausência da queda abrupta nas perdas de massa num curto intervalo de tempo. Em atmosfera de argon a decomposição da grafite prolonga-se por um intervalo de temperaturas mais alargado (janela de temperaturas de decomposição mais alargada), o traçado das curvas é semelhante entre compósitos com grafite fina e grosseira. No entanto, a diferença de comportamento entre a curva do compósito com grafite fina e a curva do compósito com grafite grosseira é clara. Mais uma vez a grafite fina, a sua melhor dispersão no compósito e a reatividade mais elevada, facilitam a sua degradação. Destes estudos é claro que a fase de grafite é transiente em termos de temperatura. A atmosfera de argon (deficitária em oxigénio) é fundamental para a retenção da grafite na amostra.

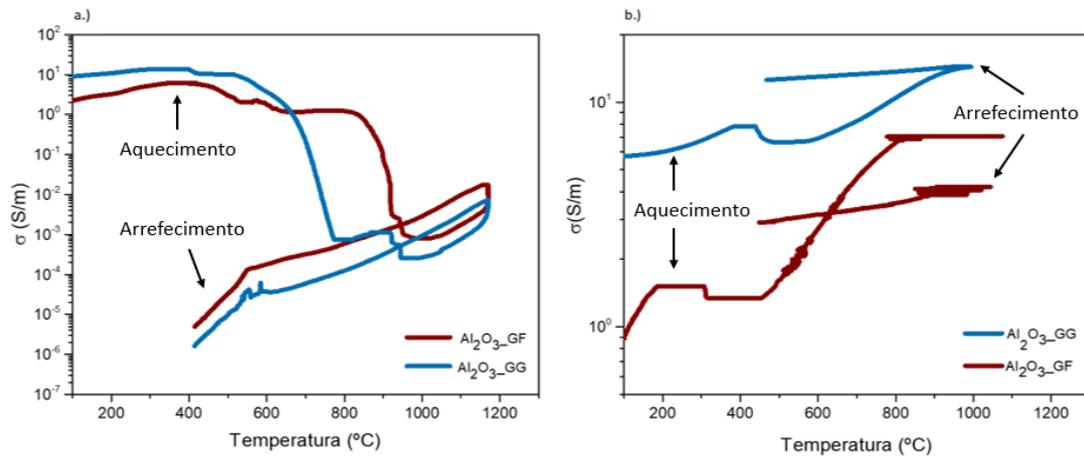
Com o objetivo de sinterizar esta alumina por *FLASH* e sendo a condutividade da amostra um aspeto de maior importância procedeu-se à caracterização do comportamento elétrico dos referidos compactos.

A variação da condutividade elétrica em função da temperatura, para os compósitos de alumina – grafite (fina e grossa) com medidas em ar e em argon, está representada na Figura 44. Antes de se iniciar o arrefecimento, as amostras atingiram valores de condutividade elétrica baixos. O compacto com grafite grossa possuía uma condutividade de 0,001 S/m, enquanto que, no caso da

grafite fina se registou um valor superior de 0,02 S/m. No final do arrefecimento, estes valores foram ainda mais baixos, estando próximos de  $10^{-5}$  S/m.

No que diz respeito à variação da condutividade elétrica com a temperatura para estes compósitos em ar, verifica-se que:

- i) a condutividade inicial à temperatura ambiente destes compósitos em verde está compreendida entre 0,9 e 6 S/m, sendo ligeiramente mais elevada para o compósito com grafite grosseira. A condutividade elétrica da alumina é  $10^{-12}$  S/m e da grafite  $3 \times 10^5$  S/m [85], assim o valor determinado está de acordo com um compósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + grafite.
- ii) à medida que a temperatura aumenta a condutividade dos materiais aumenta ligeiramente, comportamento este dominado pelo comportamento típico de um isolador como a alumina até cerca de 400 °C, temperatura a partir da qual a condutividade, associada à concomitante degradação da grafite, diminui, atingindo o valor de  $\sim 10^{-3}$  S/m, à temperatura de 800 °C; temperatura esta que corresponde nas curvas das análises térmicas ao fim da perda de peso associada à decomposição da grafite; foi registada uma alteração no valor da condutividade de mais de três ordens de grandeza;
- iii) interessante notar que este comportamento, acabado de descrever, se observa para ambos os compósitos (c/ grafite fina e grossa). No entanto, a variação da condutividade com a temperatura é dependente da granulometria da grafite. A diminuição da condutividade para os compósitos com grafite fina acontece para temperaturas mais elevadas 850 °C, comparativamente aos compósitos com grafite grossa, em que esse decréscimo acontece a 600 °C. Estas observações corroboram o comportamento atrás observado e discutido relacionado com a decomposição da grafite e sua dependência do tamanho.



**Figura 44** - Representação do aumento da condutividade elétrica em função da temperatura de amostras em verde de  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{G}$ : a) atmosfera de ar; b) atmosfera de argón.

Numa atmosfera em argón, o comportamento foi diferente, com valores de condutividade superiores, devido à retenção da grafite no compacto.

- iv) a condutividade inicial à temperatura ambiente destes compósitos em verde segue os mesmos valores descritos no ponto i) entre 0,9 e 6 S/m, estando igualmente compreendida entre os valores teóricos definidos nesse mesmo ponto para alumina e grafite;
- v) verifica-se um aumento na condutividade dos compactos com o aumento da temperatura, até cerca de 1000 °C. A esta temperatura a condutividade elétrica atingiu um valor de 15 S/m com grafite grossa e de 7 S/m com grafite fina; posteriormente, houve uma ligeira diminuição ao longo de todo o arrefecimento, atingindo a grafite grossa um valor de 12 S/m e para a grafite fina de 3 S/m;
- vi) iii) na curva de arrefecimento representativa da grafite fina verifica-se uma falha/decréscimo acentuado na condutividade elétrica quando atingida a temperatura máxima, tal estará relacionado com uma possível queima de elétrodos durante o ensaio;
- vii) a variação da condutividade com a temperatura, numa atmosfera em argón, permitiu que esta aumentasse com o consequente aumento da temperatura e diminuísse no arrefecimento, um comportamento similar ao representado em ar. No entanto, os valores de condutividade elétrica atingidos foram aqui mais elevados, devido à pouca degradação da grafite, o que corrobora

com as análises térmicas feitas, que demonstraram a pouca queima da grafite com um aumento de temperatura na presença de árgon.

Para determinação das energias de ativação foram definidos três regimes diferentes na curva de arrefecimento apresentados na Tabela 16 e representados na Figura 45.

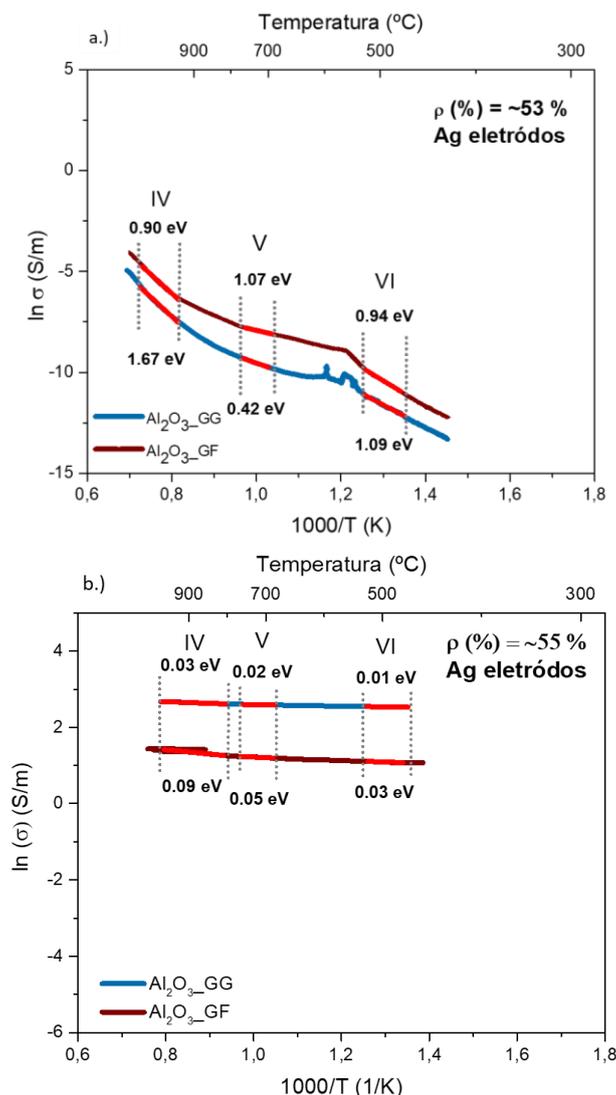
**Tabela 16** - Energias de ativação de compactos em verde de grafite-alumina em diferentes atmosferas.

Grafite	Regime	AR		ÁRGON	
		T (°C)	E <sub>a</sub> (eV)	T (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
GG	IV	1095-950	1,64	917-800	0,04
	V	754-690	0,63	754-690	0,02
	VI	520-473	0,94	520-473	0,01
GF	IV	1095-950	1,67	917-800	0,09
	V	754-690	0,42	754-690	0,05
	VI	520-473	1,09	520-473	0,04

Através da Figura 45 e da Tabela 16 podem-se observar os valores das energias de ativação para os compactos em verde. As energias de ativação para os compactos que contêm grafite possuem energias de ativação mais baixas e dentro dos valores esperados e reportados pela bibliografia [8], estando esta diminuição relacionada com a presença de grafite que permite que haja um aumento na mobilidade dos transportadores de carga, suprimindo os valores de energia de ativação. Ao utilizar uma atmosfera de árgon, a queima de grafite não é impulsionada o que permite, como já referido, que a grafite permaneça no compacto baixando ainda mais os valores da energia de ativação e conseqüentemente aumento da condutividade elétrica.

Este dado é importante e possibilita compreender em que regimes/temperaturas o material atinge níveis de condutividade elétrica mais

elevados. Tal foi atingido recorrendo a uma atmosfera em árgon e quando são atingidas temperaturas mais elevadas entre os 800 e 900 °C.



**Figura 45** - Gráfico da condutividade de Arrhenius com representação dos regimes - retas a vermelho - para cálculo das respetivas energias de ativação das amostras em verde alumina - grafite: a) atmosfera ar; b) atmosfera árgon.

#### 4.4. Resultados Preliminares para *FLASH*

Depois de caracterizados os materiais de partida, foram realizados testes preliminares que visam estabelecer algumas condições limite para sinterização *FLASH*, numa fase inicial, seguindo os parâmetros definidos na secção 3.2.4. As misturas para esta testagem foram preparadas através dos métodos da Tabela 8/secção 3.2.2. Assim, neste ponto, tem-se como objetivo explicar como foi

obtida a percentagem de fase condutora necessária para que existisse percolação de corrente do polo positivo ao negativo dos compactos.

Na Tabela 17 estão indicados os materiais que foram misturados com alumina, as suas quantidades e a forma da mistura. Posteriormente, avaliou-se a eficácia do método de mistura, o seu nível de dispersão e ainda a condutividade elétrica medida, quando foi possível medir a mesma. Os níveis de deposição e dispersão das fases condutoras utilizadas: alumínio e grafite, foram avaliados seguindo a seguinte escala: 1 a 5 sendo o valor mais elevado muito bom. Esta avaliação foi executada por observação a olho nu e pela aplicação de um potencial para validação de passagem de corrente. A quantidade de material adicionado encontra-se na designação definida para cada teste, estando apresentada em % peso, exemplo:  $Al_2O_3+5G(MB)$  – a quantidade de grafite nesta mistura é de 5 % peso e foi executada num moinho de bolas.

**Tabela 17** - Resultados preliminares ao nível de deposição e dispersão das fases condutoras: alumínio e grafite utilizados nas diferentes misturas testadas e os seus valores de condutividade elétrica (S/m) atingidos.

Material	Designação	Técnica	Nível de deposição/mistura	Nível de dispersão	Condutividade Elétrica (S/m)
Al (metálico)	$Al_2O_3+Al$	Deposição física por vapor	1	1	--
	$Al_2O_3+5Al$	Moinho de Bolas	3	2	--
	$Al_2O_3+7,5Al$		3	3	0,20
Grafite	$Al_2O_3+G$	Evaporação por descarga elétrica	1	1	--
	$Al_2O_3+7,5G$	Moinho de Bolas	3	2	--
	$Al_2O_3+10G$		4	4	0,25
	$Al_2O_3+13G$		4	3	0,50

De acordo com a Tabela 17, das composições testadas com alumínio, no *apparatus* piloto (Figura 20/secção 3.2.2.), a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3+7,5\text{Al}$  foi a única a apresentar uma resposta elétrica atingindo um valor condutividade elétrica de 0,20 S/m. No entanto, essas amostras apesar de condutoras não permitiram ter um controlo nos parâmetros ao longo dos ensaios preliminares. Tal foi evidente tendo em conta que existiam aumentos bruscos e repentinos na temperatura das amostras e não existia qualquer controlo na passagem de corrente elétrica, observando-se ao longo de todos os ensaios uma forte incandescência nas amostras e com descargas elétricas localizadas. A Figura 46 mostra um dos fenómenos de incandescência recorrente ao longo da testagem de percolação elétrica.



**Figura 46** – Efeito de incandescência durante a testagem de percolação de corrente DC numa amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3+7,5\text{Al}$  com o seu aspeto final.

As composições mais condutoras de grafite, que permitem uma percolação de corrente DC do polo positivo ao negativo, são as amostras:  $\text{Al}_2\text{O}_3+10\text{G}(\text{MB})$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{G}(\text{MB})$ . No entanto, a composição  $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{G}$  mostrou que, esta quantidade de grafite torna a amostra demasiado condutora inibindo a ocorrência de efeito de *Joule*. Tal não permitiu que haja geração de calor, ou seja, exista um aumento da temperatura na sinterização *FLASH*, o que não permite que o fenómeno de retração ocorra.

Em suma, das estratégias preliminares testadas nesta fase, a mistura de grafite com a 10% em peso foi a que demonstrou melhores resultados a nível de

dispersão da fase condutora e de condutividade elétrica, 0,25 S/m, valor superior ao registado em misturas com alumínio, devido à melhor dispersão da fase condutora. Os resultados obtidos relativamente aos métodos de preparação de mistura (secção 4.3.2.), concluíram que as misturas de grafite grosseira preparadas em moinho de bolas e as misturas com grafite fina em ultrassom são as mais bem dispersas. Combinando estes resultados obteve-se a percentagem de fase condutora, cerca 10 % em peso com os melhores métodos de preparação dessas misturas para *FLASH*.

#### 4.5. Sinterização *FLASH* e seus parâmetros

Após conhecido o comportamento térmico e elétrico de pós/compactos a testar, procederam-se aos primeiros ensaios de sinterização *FLASH*. Nestes ensaios foram utilizados os parâmetros utilizados nos testes inicialmente feitos à passagem de corrente elétrica (testes preliminares).

Os primeiros ensaios foram monitorizados através de dilatómetro (Figura 21) e iniciaram com a aplicação de um campo de 20 V/cm combinados com diferentes limites de corrente elétrica iniciando a 2 mA/mm<sup>2</sup> com o intuito de perceber o impacto deste parâmetro na sinterização por *FLASH*. No entanto, em todos os ensaios executados o software não registou qualquer retração linear na amostra, nem conseqüente aumento de sua densidade final, posteriormente medida. O mesmo foi verificado quando se recorreu a um pré-aquecimento do forno a 100 °C que não induziu a nenhum resultado notório no aumento na densificação da amostra.

**Tabela 18** - Densidade média em verde das amostras de alumina e de amostras testadas para *FLASH*, medidas pelo método geométrico.

Amostra	(g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~3,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GG	~2,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _GF	~2,21

O parâmetro experimental que demonstrou promover a passagem de corrente elétrica com resultante na sinterização do material, foi o campo elétrico inicialmente aplicado. Procederam-se então, a ensaios variando a intensidade do mesmo: 40 V/cm, 60 V/cm e 80 V/cm, foram os valores testados. Os restantes parâmetros utilizados encontram-se descritos na Tabela 19 e foram testados em misturas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com grafite grossa e com grafite fina. Como referido no procedimento experimental todos os testes foram realizados numa atmosfera de árgon até ser atingido o limite de corrente desejado, executando-se depois a troca de gases na atmosfera do forno injetando oxigénio.

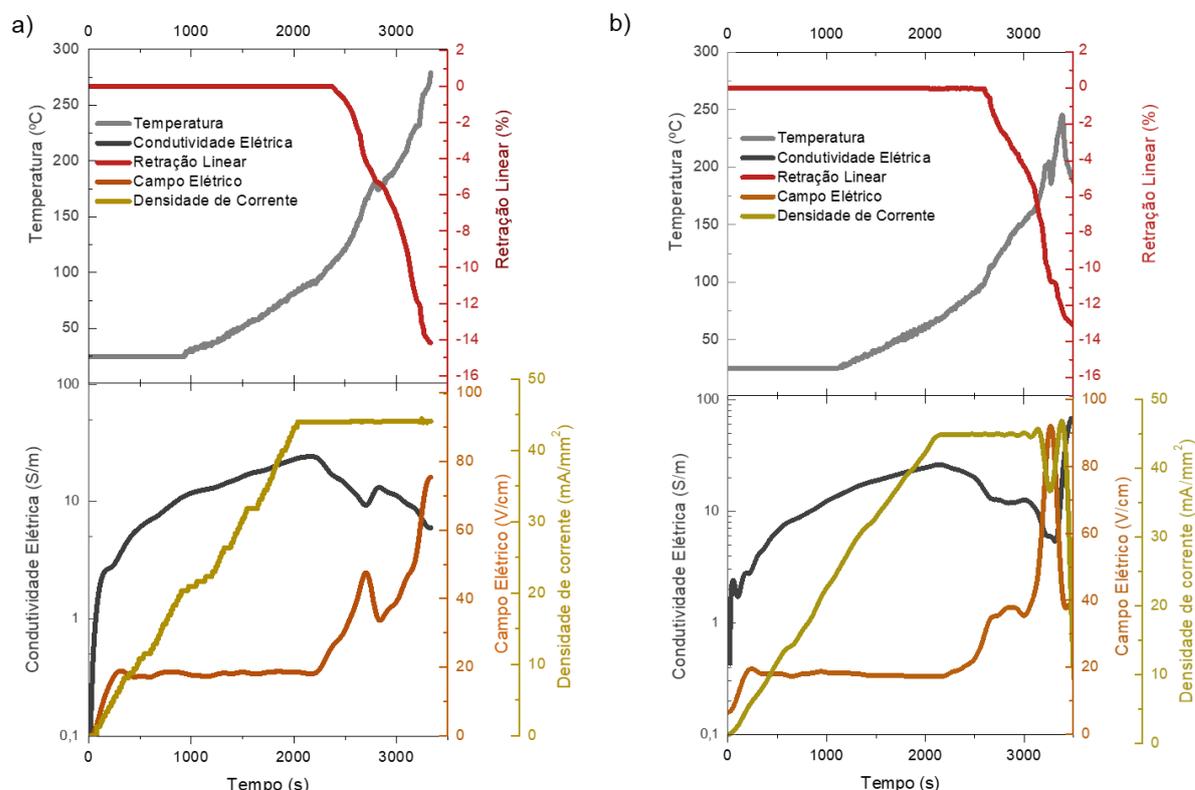
**Tabela 19** - Parâmetros testados na sinterização *FLASH* com a variação no campo elétrico aplicado.

<b>Atmosfera de sinterização</b>	ÁRGON / AR
<b>Material do eletrodo</b>	Platina
<b>Campo Elétrico</b>	40 V/cm; 60 V/cm; 80 V/cm
<b>Limite de corrente</b>	~50 mA/mm <sup>2</sup>

A aplicação de um campo elétrico inicial de 40 V/cm possibilitou a passagem de corrente elétrica, mas não permitiu que a amostra apresentasse qualquer retração linear significativa com consequente densificação, não sendo um valor de análise focada. Foi apenas possível registar uma retração linear de ~9,9% de amostras utilizando grafite grossa e de ~9,2% utilizando grafite fina obtendo em ambas uma densidade final de ~64%.

Na Figura 47 estão representados os diferentes parâmetros dominantes na sinterização *FLASH* com a aplicação de um campo inicial de 60 V/cm, à temperatura ambiente. Este campo potenciou desde t = 0 s um aumento sucessivo na densidade de corrente elétrica tanto nas misturas com grafite grossa como nas misturas de grafite fina, em atmosfera de árgon. Este aumento de densidade de corrente, foi acompanhado por um sucessivo aumento da temperatura registada pelo termopar e pela condutividade elétrica medida pelo material. No caso da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GG verificou-se que atingiu um máximo da

condutividade elétrica de 25 S/m enquanto que, a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF atingiu um máximo de 26 S/m.



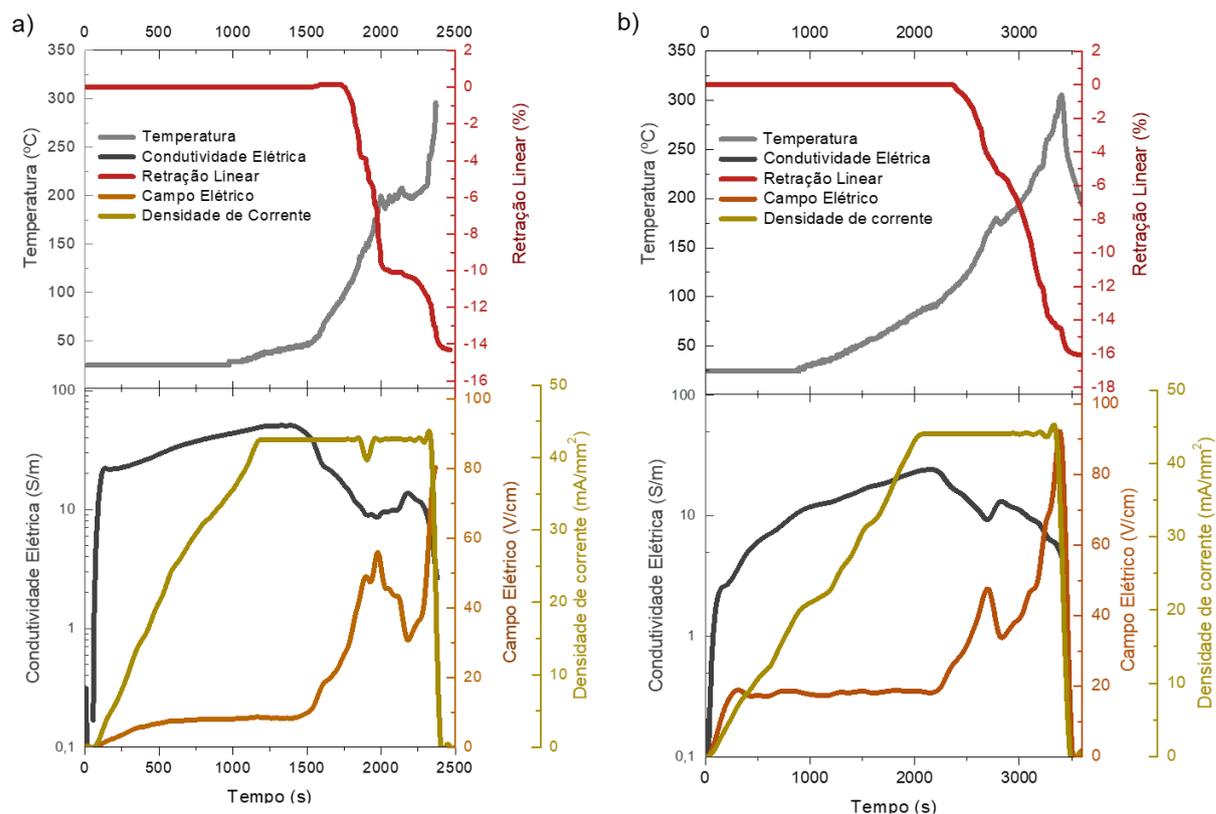
**Figura 47** – Representação simultânea, para a aplicação de um campo inicial de 60 V/cm, de medições *in-situ* (gráficos superiores) do comportamento dilatométrico (a vermelho), temperatura medida pelo forno (a cinza) e (gráficos inferiores) campo elétrico aplicado calculado (a castanho), densidade de corrente elétrica (a amarelo torrado) e condutividade elétrica calculada (a azul escuro). O eixo x (escala de tempo) é comum para os gráficos superiores e inferiores iniciando a  $t = 0$  s – a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG; b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF.

O momento em que é introduzido oxigénio na atmosfera é em  $t \sim 2400$  s na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG e em  $t \sim 2550$  s na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GF. Nesta fase, inicia-se o começo da retração linear do material e as temperaturas registadas atingem o seu máximo. Este momento coincide com a introdução de oxigénio na atmosfera do forno com conseqüente queima da grafite (ao reagir com oxigénio), sucedendo-se um aumento abrupto da temperatura nas amostras. Esta etapa torna a amostra quase constituída unicamente por alumina, ainda que com alguma grafite residual no final do processo. A resistência elétrica fornecida pela alumina é responsável pela geração de calor assim como, o aquecimento por efeito Joule entre as partículas de grafite que se vai degradando.

A diminuição nos valores da condutividade elétrica decorre em virtude da queima da grafite. Atingiu-se um pico de temperatura na ordem dos 300 °C na amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GG atingindo uma retração linear de ~14,1%. A amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GF atingiu uma temperatura de 175 °C e uma retração linear de 13,2%.

Ao aumentar o campo elétrico para 80 V/cm as amostras demonstraram ter um comportamento similar ao apresentado para um campo de 60 V/cm - Figura 48. Com a aplicação de um campo elétrico de 80 V/cm foi possível atingir valores de temperaturas ~300 °C, superiores ao atingidos com a aplicação de um campo de 60 V/cm. A inserção de oxigênio da atmosfera de trabalho levou, também aqui, ao aumento da resistência elétrica do material providenciando um maior aquecimento por efeito de Joule com conseqüente retração do material.

A amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GG atingiu um máximo de 50 S/m na sua condutividade elétrica, enquanto que, a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GF atingiu um máximo de 25 S/m, valores estes na mesma ordem de grandeza que os anteriores registados. Nestes ensaios, o termopar registou uma temperatura máxima de 300 °C na amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GG atingindo uma retração linear de ~14,2% e a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_\_GF atingiu uma retração linear de 16%.



**Figura 48** - Representação simultânea, para a aplicação de um campo inicial de 80 V/cm, de medições *in-situ* (gráficos superiores) do comportamento dilatométrico (a vermelho), temperatura medida pelo forno (a cinza) e (gráficos inferiores) campo elétrico aplicado calculado (a castanho), densidade de corrente elétrica (a amarelo torrado) e condutividade elétrica calculada (a azul escuro). O eixo x (escala de tempo) é comum para os gráficos superiores e inferiores iniciando a  $t = 0$  s - a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GG$ ; b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\_GF$ .

Como já referido, para a sinterização FLASH, o campo elétrico inicialmente aplicado foi de 60 V/cm e de 80 V/cm, no entanto, verifica-se que no início de todos os ensaios, em  $t = 0$  s, este valor não é o registado tanto na Figura 47, como na Figura 48. Tal acontece, devido ao facto, de as amostras serem condutoras e começaram de imediato a conduzir não atingindo o limite do campo inicial elétrico aplicado.

As condutividades elétricas atingidas, tanto com a aplicação de 60 V/cm como com a aplicação de 80 V/cm, foram todos semelhantes entre si, ~25 S/m, à exceção do ensaio com grafite grossa a 80 V/cm, que levou a que o material atingisse o dobro da condutividade, 50 S/m. Estes valores foram consideravelmente superiores aos valores calculados na caracterização elétrica feita aos compactos das misturas (numa atmosfera em argón) e aos valores

reportados pela literatura, em *FLASH* convencional, de aproximadamente 7 S/m [8]. Esta diferença nos valores da condutividade elétrica está relacionada com o facto de, no caso em estudo, se iniciar o processo de *FLASH* com um material condutor que já possui alguma percolação elétrica devido à presença de grafite. Em *FLASH* convencional, o material vai-se tornando condutor com a aplicação de um campo elétrico e conseqüente, aquecimento.

A inserção de oxigénio na atmosfera de forno, demonstrou ser um passo crucial na sinterização dos materiais. Em todos os casos, esta etapa desencadeou o início de um aumento brusco e repentino das temperaturas. A queima de grafite e o aquecimento por efeito Joule gerado pela resistência fornecida pela alumina (representada pela diminuição da condutividade elétrica aquando inicia a retração linear) desencadeiam o *thermal runaway* – ocorrendo *FLASH*.

Ao utilizar a grafite fina, sob a forma de suspensão coloidal, permitiu que esta fosse mais dispersa na matriz o que implicou que a utilização de campos elétricos mais baixos, 40 e 60 V/cm, não fossem suficientes para que o material respondesse todo de igual forma. Ao aumentar o campo elétrico para 80 V/cm obteve-se uma melhor resposta elétrica e resultados mais uniformes/homogéneos ao nível da densificação. Esta homogeneidade, garantiu que se atingissem temperaturas igualmente elevadas às atingidas pelo material com grafite grossa com 80 V/cm, no entanto, existiu mais equilíbrio na passagem de corrente elétrica e mais controlo no processo, obtendo posteriormente maiores valores retração linear e de densificação final atingida, em todos os ensaios. É por isso, que o controlo do campo elétrico inicial é importante, mesmo ele não estando revelado na Figura 47 e Figura 48, como já referido.

A aplicação de um campo elétrico mais elevado, de 80 V/cm, utilizado no material com grafite grossa fez com que esta atingisse o dobro da condutividade elétrica – 50 S/m, em comparação com o resto dos materiais que atingiram uma condutividade média de 25 S/m. Tal, tornou o ensaio menos controlado do ponto de vista elétrico, decorrendo sucessivas quebras/descargas repentinas na passagem de corrente elétrica ao longo do tempo como se verifica na Figura 48(a) a  $t \sim 1900$  s. Neste ensaio, a temperatura máxima atingida aconteceu

também mais rápido do que nos outros casos. A falta de controlo fez com que o processo de sinterização ocorrido não fosse tão linear como verificado ao utilizar uma grafite mais fina aplicando o mesmo campo elétrico. Deve-se ainda considerar que tendo esta grafite um tamanho de partícula de  $1\ \mu\text{m}$ , a sua queima após injeção de oxigénio, desencadeia a existência de poros com um maior diâmetro. Associando esta porosidade com o choque térmico, que a amostra sofre num curto espaço de tempo, leva-se à geração das microfissuras e lacunas observadas na amostra quando retirada do dilatómetro.

Os ensaios foram todos decorridos à temperatura ambiente,  $25\ ^\circ\text{C}$ , sem qualquer *input* externo de temperatura. Em concordância com os resultados de simulação obtidos, foi possível atingir temperaturas de  $300\ ^\circ\text{C}$  apenas com a combinação de um campo elétrico de  $80\ \text{V/cm}$  e uma densidade de corrente de  $\sim 50\ \text{mA/mm}^2$ , por conseqüente efeito Joule gerado.

Em etapas finais dos ensaios, as amostras eram retiradas do dilatómetro com alguma dificuldade pois encontravam-se “coladas” aos elétrodos de platina que, alguns casos, se encontravam com zonas completamente derretidas (Figura 49). Esta observação leva a crer que localmente, na interface elétrodo-amostra poderão ter sido atingidas temperaturas superiores a  $1000\ ^\circ\text{C}$  tendo em conta que a temperatura de fusão da platina é de  $1700\ ^\circ\text{C}$ .



**Figura 49** - Aspeto final de um elétrodo de platina e da amostra com grafite grossa obtida com a aplicação de  $80\ \text{V/cm}$ .

## 4.6. Caracterização de compósitos sinterizados

Depois de sinterizados por *FLASH* os cerâmicos foram caracterizados. Após término de todos os ensaios, as amostras foram medidas e pesadas para posterior determinação da sua densidade de Arquimedes que se encontra representada na Tabela 20. Na Figura 50 é possível visualizar os dois melhores resultados obtidos para aplicação de 60 V/cm com grafite grossa e aplicação de 80 V/cm com grafite fina.

**Tabela 20** – Valores de densidade final atingida medidos pelo método de Arquimedes com respectivas retrações lineares associadas determinadas pelo software acoplado do dilatômetro.

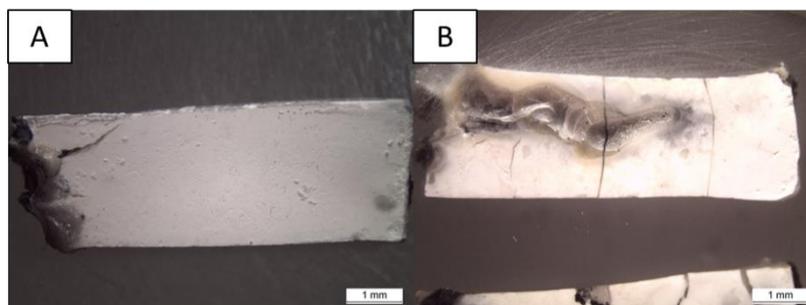
<b>GRAFITE GROSSA</b>		
<b>Campo Elétrico (V/cm)</b>	Densidade Final (%)	Retração Linear
<b>40</b>	64	9,9
<b>60</b>	74	14,1
<b>80</b>	79	14,2

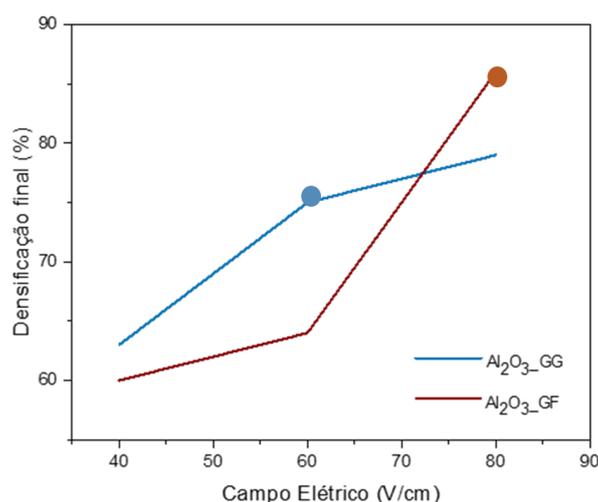
<b>GRAFITE FINA</b>		
<b>Campo Elétrico (V/cm)</b>	Densidade Final (%)	Retração Linear
<b>40</b>	61	9,2
<b>60</b>	64	13,2
<b>80</b>	85	16,1

Foi possível concluir que, um aumento do campo elétrico levou a um aumento notório na densificação final das amostras. Utilizando uma grafite mais grossa, atingiu-se uma densificação de 74% com a aplicação de 60 V/cm e uma densificação de 79% com a aplicação de 80 V/cm, no entanto este resultado não se torna tão satisfatório tendo em conta a falta de controlo sentido ao longo do processo, como já referido. Utilizando uma grafite mais fina foi possível atingir densidades finais superiores a 80% com a aplicação de um campo elétrico de 80

V/cm, sem aplicação de temperatura. Na Figura 50 encontram-se imagens referentes aos melhores resultados obtidos, enquanto que, na Figura 52 observam-se as densificações finais atingidas dos materiais em função do campo elétrico utilizado em cada ensaio.



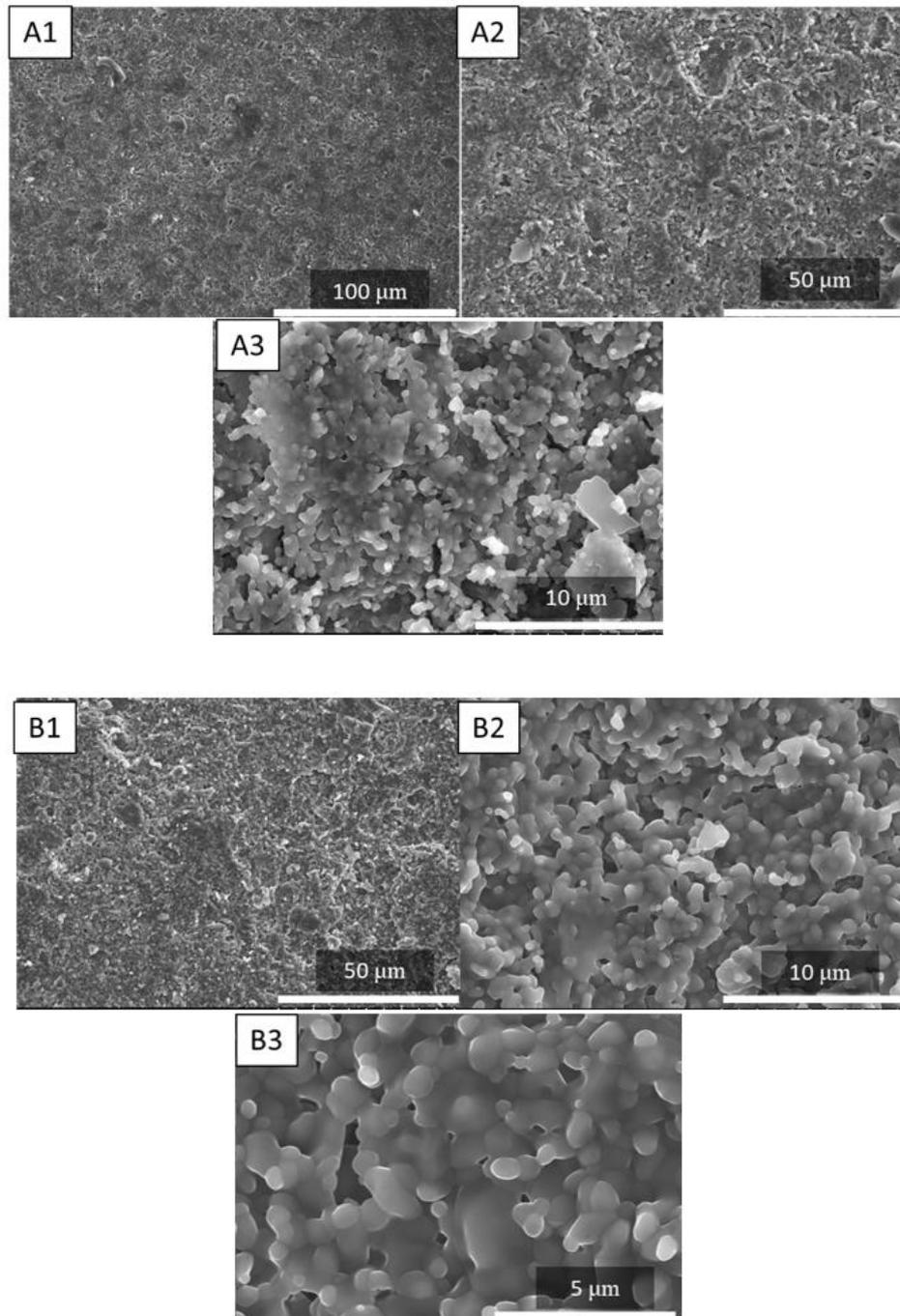
**Figura 50** - Amostras densificadas através de sinterização por *FLASH*: a) aplicação de 60 V/cm com grafite grossa; b) aplicação de 80 V/cm com grafite fina.



**Figura 51** - Densificações finais determinadas pelo princípio de Arquimedes das diferentes amostras testadas com os campos elétricos de: 40 V/cm, 60 V/cm e 80 V/cm.

Na Figura 52 estão representadas as micrografias das amostras sinterizadas a 60 V/cm (Figura 52(a)) e densificadas a 80 V/cm (Figura 52(b)). As amostras apresentam uma microestrutura uniforme ao longo de toda a superfície analisada, sendo esta mais evidente na amostra com uma grafite mais fina – Figura 52(b3). Existe alguma porosidade aberta nas amostras, estando mais notória quando utilizada grafite grosseira, que ao possuir um tamanho de grão maior faz com que o tamanho dos poros resultantes da sua decomposição sejam também superior. Ao comparar as micrografias, nota-se a diferença na densificação que existe entre ambas as amostras, sendo que, numa amostra

densificada através de um campo de 80 V/cm apresenta uma densificação superior.



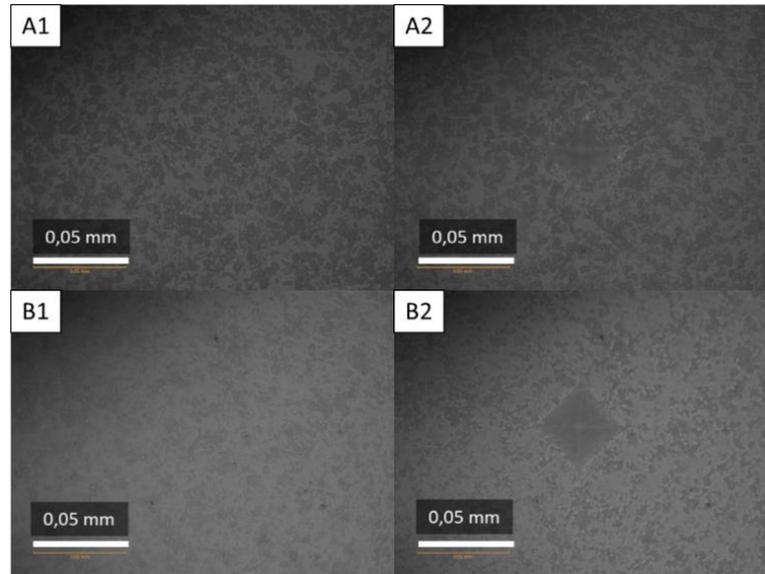
**Figura 52** – Micrografias MEV de microestruturas com diferentes ampliações de amostras: a.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG – 74% densidade final com um campo de 60 V/cm; b.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_GG - 85% densidade final com campo de 80 V/cm.

Posteriormente, foram medidas durezas às amostras sinterizadas por *FLASH*. Devido à porosidade que cada amostra apresenta, não é claro nem real, concluir que as amostras apresentam as durezas de um modo homogêneo por toda a amostra, mas sim, localmente.

Na Tabela 21, estão apresentadas as durezas determinadas para uma amostra de alumina densificada convencionalmente com densidade final de 95% e as durezas determinadas para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF sinterizadas por *FLASH* com aplicação de 80 V/cm. Não foi possível determinar durezas para amostras com grafite grossa tendo em conta as densidades suas baixas que dificultaram as condições experimentais. As indentações feitas em cada amostra encontram-se na Figura 53.

**Tabela 21** - Microdurezas Vickers determinadas para uma amostra de alumina pura e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF.

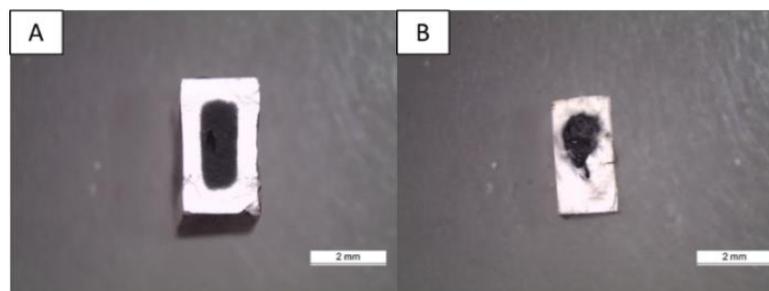
Amostra	Dureza	Diagonal X	Diagonal Y
	1681.1 HV 2	49.2 $\mu\text{m}$	44.7 $\mu\text{m}$
	1647.3 HV 2	46.4 $\mu\text{m}$	48.5 $\mu\text{m}$
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	1567.9 HV 2	48.7 $\mu\text{m}$	48.5 $\mu\text{m}$
	1639.2 HV 2	48.0 $\mu\text{m}$	47.1 $\mu\text{m}$
	1647.5 HV 2	48.5 $\mu\text{m}$	46.4 $\mu\text{m}$
	1315.6 HV 2	54.2 $\mu\text{m}$	52.0 $\mu\text{m}$
	1259.7 HV 2	52.8 $\mu\text{m}$	55.7 $\mu\text{m}$
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>_GF</b>	1263.4 HV 2	55.2 $\mu\text{m}$	53.2 $\mu\text{m}$
	1203.1 HV 2	54.7 $\mu\text{m}$	56.4 $\mu\text{m}$
	1208.3 HV 2	56.3 $\mu\text{m}$	54.5 $\mu\text{m}$



**Figura 53** - Indentações executadas com 2 kgf: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF.

As durezas determinadas para a amostra de alumina apresentam uma média de 1663 HV, um valor que se encontra dentro do valor esperado entre 1400 -1800 HV [86]. A amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF apresenta um valor médio de 1203 HV, um valor bastante próximo e da mesma ordem de grandeza dos valores determinados para uma alumina.

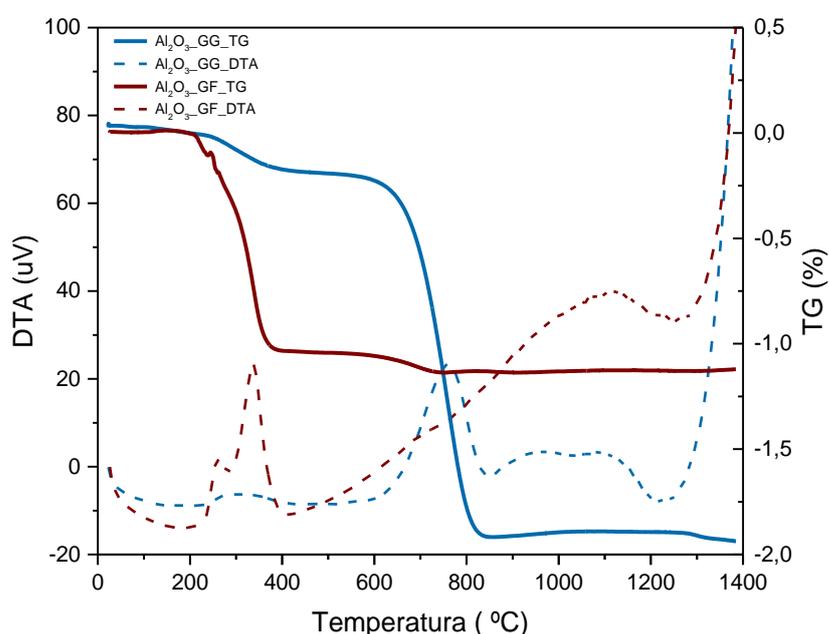
Recorrendo aos dois melhores resultados apresentados anteriormente, sabe-se que após a sinterização por *flash FLASH* não existiu uma completa degradação de toda a grafite presentes nos compósitos.



**Figura 54** – Fraturas de amostras densificadas: Amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GG – densificada com a aplicação de 60 V/cm; Amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_GF – densificada com a aplicação de 80 V/cm.

Recorrendo a análises ATD-TG – Figura 55 foi confirmada a presença e a decomposição desta mesma grafite residual existe uma maior quantidade para amostras com grafite grossa ~2% e menos quantidade, quase metade, para a grafite fina ~1%. Ao observar a Figura 54 é possível confirmar a diferença existente na quantidade de grafite presente em cada amostra.

Apesar das curvas TG serem bastante semelhantes, a temperatura em que ocorre a queima é diferente. No caso da grafite fina - GF, a queima inicia-se a cerca de 200 °C ocorrendo num curto intervalo de temperatura, até 400 °C – um fenómeno de natureza exotérmica, ou seja, existe uma libertação de calor representado por um pico exotérmico bem definido na curva de DTA. Nesta amostra não existem mais variações nem na curva TG, nem na curva de DTA, apresentando apenas uma ligeira subida na linha de base que poderá estar relacionada com a alteração da condutividade térmica da amostra à medida que há um aumento da temperatura.



**Figura 55** - Análises ATD-TG executadas até 1400 °C: Amostra  $Al_2O_3\_GG$  – densificada com a aplicação de 60 V/cm; Amostra  $Al_2O_3\_GF$  – densificada com a aplicação de 80 V/cm.

Já para a grafite grosseira – GG, é bem visível que o traçado da curva de TG é semelhante ao da curva anterior, mas a grande perda de peso, ou seja, a

queima da grafite só é iniciada a temperaturas mais elevadas ~600 °C. Nota-se uma pequena perda de peso a temperaturas ~200 °C mas algo que não evolui, correspondendo a menos de 0,05% em peso e que se mantém constante até cerca dos 600 °C quando ocorre a perda acentuada e também num curto intervalo de temperaturas, entre os 600 a 800 °C. Este pico, tal como no caso anterior, é igualmente acompanhando e na mesma região de temperaturas por um pico exotérmico relativo a perda de grafite.

Em suma, a grafite fina demonstrou ser mais reativa, como esperado, estando presente em menor quantidade e queimando mais cedo. Já a grafite grossa, presente em maior quantidade demonstra ser menos reativa e queima-se mais tarde.

## ***CAPÍTULO 5***

---

# **CONCLUSÃO**

## 5. Conclusão

Sinterizar alumina pura por *FLASH* não é possível. A sinterização por *FLASH* de óxido isoladores como a alumina necessita da presença de uma fase condutora. Os estudos de simulação permitiram concluir que nível micrométrico, segundo a modelação, é possível aquecer por efeito Joule partículas de forma homogénea e uniforme aplicando uma corrente elétrica sem ser necessário qualquer aquecimento externo. A estrutura core-shell 0,02  $\mu\text{m}$  possibilitou obter temperaturas de 570 K ao fim de 1000 s com a aplicação de um limite de corrente de um 1 A. Tal foi possível, em virtude da boa dispersão da fase condutora em volta das partículas isoladores e do valor reduzido da shell utilizando neste modelo - 0,02  $\mu\text{m}$ .

Com base nos resultados da simulação estudou-se o comportamento térmico e elétrico de compósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e grafite. Estes estudos permitiram entender principalmente a importância de uma atmosfera em árgon na retenção de grafite e seu consequente incremento nos valores de condutividade dos compactos.

Os testes preliminares, conduzidos com o objetivo de identificar a existência de percolação de corrente elétrica ao longo do compacto a sinterizar, mostraram que a utilização do alumínio como fase condutora, numa estrutura de alumina, não é uma opção viável nem promissora devido à dificuldade de controlar o processo. No entanto, a utilização de grafite com a concentração de 10 % em peso nas misturas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revelaram nos ensaios preliminares resultados satisfatórios a nível da condução elétrica, juntamente com uma relativa facilidade de controlo no processo de preparação dos materiais.

Como mostrado pelos estudos de simulação, a dispersão homogénea da fase de grafite no seio da matriz de alumina é relevante. Por isso recorreu-se à utilização de grafite fina em suspensão coloidal e para uma boa homogeneidade da sua distribuição prepararam-se as misturas com utilização de ultrassons.

Na sinterização por *FLASH* a aplicação de um campo elétrico de 80 V/cm, com uma densidade de corrente de  $\sim 50 \text{ mA/mm}^2$ , sem aplicação de temperatura

(i.e. à temperatura ambiente) em compactos de compósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a grafite mais fina, revelaram os melhores resultados a nível de densificação final, atingindo-se cerca de ~ 85 % de densificação com valores de dureza associados de 1203 HV – ainda que as durezas tenham sido medidas localmente e não uniformes ao longo das amostras. Por outro lado, a aplicação de um campo elétrico de 60 V/cm e uma densidade de corrente de ~ 50 mA/mm<sup>2</sup> em compactos com grafite grossa permitiram densificações de ~ 79 %. Campos elétricos superiores demonstraram ser ineficazes tendo em conta que acresciam dificuldades de controlo ao processo e defeitos, como fraturas e fissuras nas amostras. De notar ainda, que no processo de *FLASH* utilizado, permanecem resíduos de grafite no compacto e a sua remoção necessitará de tratamento térmico, que permita decompor ao grafite residual. No presente trabalho as condições experimentais não foram otimizadas, havendo, no entanto, oportunidade para o fazer. Apesar de introdutório este trabalho é pioneiro, e mostra claramente o papel da distribuição da “fase” condutora e da atmosfera, na sinterização por *FLASH* de aluminas.

Os resultados aqui obtidos, de sinterização por *FLASH* de cerâmicos de alumina, à temperatura ambiente, com densidades de cerca de 80% são resultados muito importantes, que mostram claramente o potencial do processo *FLASH* na sinterização alternativa de materiais cerâmicos a temperaturas consideravelmente mais baixas do que as utilizadas no fabrico tradicional e o papel da sinterização *FLASH* como tecnologia sustentável de sinterização de cerâmicos.

## ***CAPÍTULO 6***

---

# **TRABALHO FUTURO**

## 6. Trabalho Futuro

Com base no trabalho desenvolvido, sugerem-se algumas melhorias para trabalhos futuros que visam a melhoria do processo e das propriedades finais atingidas pelos compósitos, tais como:

- Otimizar a colocação e operacionalização dos elétrodos;
- Tratamentos térmicos em atmosferas de O<sub>2</sub>, posteriores à sinterização por *FLASH* para remoção total de grafite residual presente nas amostras no final do processo;
- Engenharia no processo na troca de gases das atmosferas de trabalho – de modo a promover uma maior quantidade de grafite degradada;
- Estudos com a utilização de outro material como fase condutora, como por exemplo o óxido de zinco onde já existem diversos estudos com a sua utilização na sinterização por *FLASH*;
- Inserção dos compósitos de densificados através da sinterização por *FLASH* neste trabalho em aplicações onde seja a dureza e a porosidade destas amostras seja importante para a sua finalidade.
- Caracterização sistemática das propriedades mecânicas dos materiais sinterizados por *FLASH*.

## Referências Bibliográficas

- [1] “Pacto Ecológico Europeu,” 2020. [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_pt](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pt). [Accessed: 05-Dec-2020].
- [2] “Fifth Assessment Report — IPCC.” [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [3] “World Greenhouse Gas Emissions: 2005 | World Resources Institute.” [Online]. Available: <https://www.wri.org/resources/charts-graphs/world-greenhouse-gas-emissions-2005>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [4] C. Agrafiotis and T. Tsoutsos, “Energy saving technologies in the European ceramic sector: A systematic review,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 21, no. 12, pp. 1231–1249, Aug. 2001.
- [5] EUROPEAN COMMISSION, “Ceramic Manufacturing Industry,” 2007. [Online]. Available: <http://eippcb.jrc.es>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [6] C. Piconi, “Alumina,” in *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, 2011, pp. 73–94.
- [7] U. Faizah, “Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e a 600°C,” Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1992.
- [8] M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, “Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2827–2837, Dec. 2011.
- [9] L. F. S. Figueiredo, “Sinterização FLASH como tecnologia alternativa de sinterização do grés porcelânico,” Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2019.
- [10] S. Kitouni and A. Harabi, “Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials,” *Ceramica*, vol. 57, no. 344, pp. 453–460, 2011.
- [11] V. M. S. Mattia Biesuz, Woinshet Diro Abate, “Porcelain stoneware consolidation by flash sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 1, pp. 42–49, 2016.
- [12] J. M. Guilbert, C. F. Park, and C. F. Park, *The geology of ore deposits*. W.H. Freeman, 1986.
- [13] Ricardo Nazaré Serrazina, “Flash sintering of lead free perovskite oxides towards sustainable processing of materials for energy and related applications,” Projeto de Tese Doutoral em Materiais e Processamento Avançados (AdvaMTEch), do

- Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro., 2020.
- [14] Nick Gilbert, "Hot Isostatic Pressing (HIP) – The Fundamentals, Industrial Applications and Benefits," *Hot Isostatic Press. – Fundam. Ind. Appl. Benefits*, pp. 1–3, 2012.
- [15] C. E. J. Dancer, "Flash sintering of ceramic materials," *Mater. Res. Express*, vol. 39, no. 10, pp. 115–143, 2016.
- [16] T. B. Holland and A. Mukherjee, "Spark plasma sintering," *Combust. Synth. Nov. Routes to Nov. Mater.*, vol. 13, pp. 175–194, 2010.
- [17] K. Rajeswari, U. S. Hareesh, R. Subasri, D. Chakravarty, and R. Johnson, "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," *Sci. Sinter.*, vol. 42, no. 3, pp. 259–267, 2010.
- [18] M. Mapley, J. P. Pauls, G. Tansley, A. Busch, and S. D. Gregory, "Selective laser sintering of bonded magnets from flake and spherical powders," *Scr. Mater.*, vol. 172, pp. 154–158, 2019.
- [19] F. A. Lewis, J. Orr, and A. R. Ubbelohde, "Contact effects resulting from compression and flash sintering in graphite powders," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 70, no. 10, pp. 928–936, 1957.
- [20] S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee, and R. Raj, "A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 8, pp. 1856–1859, Aug. 2009.
- [21] S. Z. Othman, S. Ramesh, and W. D. Teng, "Sintering of Commercial Yttria-Stabilized Zirconia," *Eng. eTransaction*, vol. 1, no. 2, pp. 14–18, 2006.
- [22] M. Biesuz and V. M. Sglavo, "Flash sintering of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 115–143, 2019.
- [23] O. Vasylykiv, H. Borodianska, Y. Sakka, and D. Demirskyi, "Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 121, pp. 32–36, 2016.
- [24] J. M. Lebrun, T. G. Morrissey, J. S. C. Francis, K. C. Seymour, W. M. Kriven, and R. Raj, "Emergence and Extinction of a New Phase during On-Off Experiments Related to Flash Sintering of 3YSZ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1493–1497, 2015.
- [25] H. Yoshida, A. Uehashi, and T. Tokunaga, "Formation of grain boundary second phase in BaTiO<sub>3</sub> polycrystal under a high DC electric field at elevated temperatures," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 124, no. 4, pp. 388–392, 2016.

- [26] N. Shomrat, S. Baltianski, C. A. Randall, and Y. Tsur, "Flash sintering of potassium-niobate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 7, pp. 2209–2213, 2015.
- [27] Y. Zhang, J. Il Jung, and J. Luo, "Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under direct currents," *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 87–100, 2015.
- [28] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, and M. J. Reece, "Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 116, no. 1, pp. 24–60, 2017.
- [29] J. C. M'Peko, J. S. C. Francis, and R. Raj, "Field-assisted sintering of undoped BaTiO<sub>3</sub>: Microstructure evolution and dielectric permittivity," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 3655–3660, 2014.
- [30] R. Serrazina, A. M. O. R. Senos, L. Pereira, J. S. Dean, I. M. Reaney, and P. M. Vilarinho, "The Role of Particle Contact in Densification of FLASH Sintered Potassium Sodium Niobate," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2020, no. 39, pp. 3720–3728, 2020.
- [31] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, "Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, Nov. 2010.
- [32] N. Morisaki, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, and T. Yamamoto, "Consolidation of undoped, monoclinic zirconia polycrystals by flash sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 9, pp. 3851–3857, 2017.
- [33] S. K. Jha, K. Terauds, J.-M. Lebrun, and R. Raj, "Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 124, no. 4, pp. 283–288, 2016.
- [34] M. K. Punith Kumar, D. Yadav, J. M. Lebrun, and R. Raj, "Flash sintering with current rate: A different approach," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 2, pp. 823–835, 2018.
- [35] S. Grasso *et al.*, "Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia," *Ceram. Soc. Japan*, vol. 119, no. 2, pp. 144–146, 2011.
- [36] S. Cleja-Țigoiu, R. Pașcan, and V. Țigoiu, "Disclination based model of grain boundary in crystalline materials with microstructural defects," *Int. J. Plast.*, vol. 114, pp. 227–251, 2019.
- [37] R. Chaim, "Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during flash sintering," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, pp. 19–21, 2016.
- [38] H. E. An-Lu Leu, Shao-Mu Ma, "Properties of Molten Magnesium Oxide," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 72, no. 3, pp. 1026–1030, 1975.
- [39] R. Serrazina, J. S. Dean, I. M. Reaney, L. Pereira, P. M. Vilarinho, and A. M. O. R. Senos, "Mechanism of densification in low-temperature FLASH sintered lead

- free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectrics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 45, pp. 14334–14341, 2019.
- [40] S. K. Jha and R. Raj, “Electric Fields Obviate Constrained Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 10, pp. 3103–3109, 2014.
- [41] L. Guan, J. Li, X. Song, J. Bao, and T. Jiang, “Graphite assisted flash sintering of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doped  $\text{CeO}_2$  ceramics at the onset temperature of 25 °C,” *Scr. Mater.*, vol. 159, pp. 72–75, 2019.
- [42] T. Saunders, S. Grasso, and M. J. Reece, “Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 27222, 2016.
- [43] Y. Zhang and J. Luo, “Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of <120 °C,” *Scr. Mater.*, vol. 106, pp. 26–29, 2015.
- [44] J. Zhou and S. Bahadur, “Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures,” *Wear*, vol. 181–183, pp. 178–188, Feb. 1995.
- [45] A. Ruys, “Alumina as a wear-resistant industrial ceramic,” *Alumina Ceram.*, vol. 12, pp. 369–411, Jan. 2019.
- [46] “High Purity Alumina Market Outlook - 2026.” [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/high-purity-alumina-market>. [Accessed: 07-Feb-2020].
- [47] “Global Alumina Industry.” [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/high-purity-alumina-market>. [Accessed: 08-Feb-2020].
- [48] M. A. Aswad, “Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics,” Tese de Programa Doutural, Faculdade de Ciência e Engenharia Física, Universidade de Manchester, 2012.
- [49] “99.8% Alumina Properties.” [Online]. Available: <https://matmatch.com/materials/inno0007-99-8-alumina?fbclid=IwAR0gZjG93QymBhVaaGYpcePFax-mE9IVXJ2Eo9uMKAfnoEuMwWqfVQdv24>. [Accessed: 05-May-2020].
- [50] A. M. Abyzov, “Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Commercial Production of Dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,” *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 60, no. 1, pp. 24–32, May 2019.
- [51] H. Yoshida, S. Hashimoto, and T. Yamamoto, “Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 433–440, Jan. 2005.
- [52] M. Z. Becker, N. Shomrat, and Y. Tsur, “Recent Advances in Mechanism Research and Methods for Electric-Field-Assisted Sintering of Ceramics,” *Adv.*

- Mater.*, vol. 30, no. 41, p. 1706369, 2018.
- [53] O. Guillon *et al.*, "Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.
- [54] R. A. W. E. Sonder, K. F. Kelton, J. C. Pigg, "The effect of electric current on the conductivity of MgO single crystals at temperatures above 1300 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 5971–5976, 2008.
- [55] E. S. J. Narayan, R. A. Weeks, "Aggregation of defects and thermal-electric breakdown in MgO," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 5977–5980, 2011.
- [56] M. Biesuz and V. M. Sglavo, "Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 2535–2542, 2016.
- [57] R. Chaim, "Effect of the liquid fragility on flash sintering behavior of oxide nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 178, pp. 261–263, 2020.
- [58] A. Arkel, E. Flood, and N. Bright, "The Electrical Conductivity of Molten Oxides," *Can. J. Chem.*, vol. 31, pp. 1009–1019, 1953.
- [59] J. Gonzalez-Julian and O. Guillon, "Effect of Electric Field/Current on Liquid Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 7, pp. 2018–2027, 2015.
- [60] V. Srdic, B. Mojic, M. Nikolic, and S. Ognjanovic, "Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 7, no. 2, pp. 45–62, 2013.
- [61] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, no. 2–4, pp. 243–247, 1998.
- [62] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, and H. Zhang, "Core-shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1357, no. May, pp. 36–52, 2014.
- [63] J. Hu, S. Wu, Q. Cao, and W. Zhang, "Synthesis of core-shell structured alumina/Cu microspheres using activation by silver nanoparticles deposited on polydopamine-coated surfaces," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 85, pp. 81767–81773, 2016.
- [64] D. Mao *et al.*, "Spherical core-shell Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filled epoxy resin composites as high-performance thermal interface materials," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 123, no. February, pp. 260–269, 2019.
- [65] G. Corapcioglu, M. A. Gulgun, K. Kisslinger, S. Sturm, S. K. Jha, and R. Raj, "Microstructure and microchemistry of flash sintered K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 124, no. 4, pp. 321–328, 2016.
- [66] R. Serrazina, P. M. Vilarinho, A. M. O. R. Senos, L. Pereira, I. M. Reaney, and J.

- S. Dean, "Modelling the particle contact influence on the Joule heating and temperature distribution during FLASH sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1205–1211, 2020.
- [67] the free encyclopedia From Wikipedia, "Aluminium." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium>. [Accessed: 05-Jan-2020].
- [68] "Cálculo da força eletromotriz ou voltagem das pilhas - Alunos Online." [Online]. Available: <https://alunosonline.uol.com.br/quimica/calculo-forca-eletromotriz-ou-voltagem-das-pilhas.html>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [69] Y. Zhang and J. Luo, "Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of < 120 ° C ScienceDirect Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace tempera," *Scr. Mater.*, vol. 106, no. May, pp. 26–29, 2015.
- [70] J. Nie, Y. Zhang, J. M. Chan, R. Huang, and J. Luo, "Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~ 98% density in seconds," *Scr. Mater.*, vol. 142, pp. 79–82, 2018.
- [71] N. G. Ferreira, "Development of ZnO components for Flash Sintering at low temperatures," Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2018.
- [72] M. Biesuz and V. M. Sglavo, "Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 2535–2542, Aug. 2016.
- [73] G. Fele, M. Biesuz, P. Bettotti, R. Moreno, and V. M. Sglavo, "Flash sintering of yttria-stabilized zirconia/graphene nano-platelets composite," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 14, pp. 23266–23270, 2020.
- [74] W. Xiao, N. Ni, X. Fan, X. Zhao, Y. Liu, and P. Xiao, "Ambient flash sintering of reduced graphene oxide/zirconia composites: Role of reduced graphene oxide," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 60, no. July, pp. 70–76, 2021.
- [75] C. McLaren, W. Heffner, R. Tessarollo, R. Raj, and H. Jain, "Electric field-induced softening of alkali silicate glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, pp. 2277–2286, 2015.
- [76] M. Biesuz and V. M. Sglavo, "Liquid phase flash sintering in magnesia silicate glass-containing alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 2, pp. 705–713, 2017.
- [77] G. METALLPULVER, "Aluminium powders and pastes," 2018. [Online]. Available: <https://www.grimm-metallpulver.de/english/products/aluminiumpowder.html?fbclid=IwAR3iGCP4GF>

- oZbohBpinUHbMM2fJ1py\_AvVwkVs6lKgkD6GqcNohdSzQ1cAc. [Accessed: 03-Mar-2020].
- [78] “Colloidal Graphite ‘Aquadag.’” [Online]. Available: <https://www.agarscientific.com/media/import/AGG303E-Feb18.pdf>. [Accessed: 05-Apr-2020].
- [79] Ricardo Nazaré Serrazina, “Emulsion Detonation Synthesis (EDS) Zirconia-based CERMETS,” Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 2016.
- [80] T. Clemenceau *et al.*, “Flash sintering of Li-ion conducting ceramic in a few seconds at 850 ° C,” *Scr. Mater.*, vol. 172, pp. 1–5, 2019.
- [81] Almatix Premium Alumina, “CT 3000 LS SG.”
- [82] R. W. Klaffky, B. H. Rose, A. N. Goland, and G. J. Dienes, “Radiation-induced conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Experiment and theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, no. 8, pp. 3610–3634, 1980.
- [83] M. Y. Yang, K. Kamiya, B. Magyari-Köpe, M. Niwa, Y. Nishi, and K. Shiraishi, “Charge-dependent oxygen vacancy diffusion in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based resistive-random-access-memories,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 9, p. 093504, 2013.
- [84] F. A. Kröger, “Defect related properties of doped alumina,” *Solid State Ionics*, vol. 12, no. C, pp. 189–199, Mar. 1984.
- [85] “Table of Electrical Resistivity and Conductivity.” [Online]. Available: <https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499>. [Accessed: 15-Nov-2020].
- [86] B. P. de Figueiredo Filho, “Análise da resistência flexural e microdureza de dois sistemas de cerâmica aluminizada infiltrada por vidro,” *Rev. Bras. Odontol.*, vol. 69, no. 2, pp. 148–153, 2012.