



EFEITO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS DURANTE A SINTERIZAÇÃO FLASH NA DENSIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA CÚBICA (8YSZ)

Patryck A. Lançoni^{1,*}, Fábulo R. Monteiro², Adilson L. Chinelatto³ e Eliria M. J. A. Pallone^{1,2}

1 – Departamento de Engenharia de Biosistemas, Universidade de São Paulo, USP/FZEA, Av. Duque de Caxias Norte, 225, 13635-900, Pirassununga, SP, Brasil.

2 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade de São Paulo, USP/FZEA, Av. Duque de Caxias Norte, 225, 13635-900, Pirassununga, SP, Brasil.

3 – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Av. General Carlos Cavalcanti, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.

patricklanconi@usp.br

RESUMO

A sinterização flash (FS) é uma técnica de sinterização não convencional que tem possibilitado a densificação de diversos materiais cerâmicos em poucos segundos, em temperaturas de forno significativamente inferiores às utilizadas na sinterização convencional. A FS é uma técnica bem atrativa em termos de eficiência energética, uma vez que o tempo e temperatura do processo são reduzidos significativamente. Apesar do seu potencial, ainda existem algumas limitações a serem vencidas para uma aplicação ampla da técnica, principalmente em relação ao entendimento da influência dos parâmetros elétricos envolvidos com a microestrutura e densificação. Nesse contexto, este trabalho avaliou o efeito da magnitude e tempo de permanência da densidade de corrente elétrica durante a FS, na densificação, microestrutura e temperatura estimada de amostras cilíndricas de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ). Foram sinterizadas amostras com diferentes valores de tempo de permanência e magnitude da densidade de corrente elétrica máxima. Os valores de campo elétrico aplicado, temperatura de forno e atmosfera foram mantidos fixos. Utilizando um forno automatizado e adaptado para a sinterização flash, foi feito o controle dos parâmetros elétricos utilizados in-situ pelo software LabView. Os resultados observados indicam que há uma relação direta entre o valor da densidade de corrente elétrica máxima aplicada com a densificação e temperatura estimada das amostras. Não foram observadas mudanças significativas nos valores de densificação das amostras em função do tempo de permanência. Para as amostras submetidas a maiores tempos de passagem da corrente elétrica, foi observado um aumento na dimensão dos grãos. A partir dos resultados, entende-se que a densificação das amostras é favorecida pelo aumento na magnitude da densidade de corrente elétrica, enquanto o crescimento dos grãos é favorecido pelo tempo de permanência da passagem da corrente elétrica.

Palavras-chave: Sinterização assistida por campo elétrico; ZrO₂; Fuga térmica; Black Body Radiation (BBR).

INTRODUÇÃO

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

variação do valor do campo elétrico aplicado, em que, ao exceder um valor limite (no caso apresentado de 60 V cm^{-1}), a densificação da zircônia estabilizada com 3 % em mol de ítria ocorreu em poucos segundos, nomeando então essa rápida densificação de *Flash Sintering (FS)*. Cologna explica que a ocorrência da *FS* requer duas condições: (i) a dissipação de energia deve exceder um nível crítico de 10 mW mm^{-3} e (ii) a temperatura do forno deve estar acima de um valor limite para um determinado campo elétrico ⁽¹⁾.

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

O estágio I (voltagem controlada) é caracterizado pelo início da transição do material de resistivo para condutivo, e a passagem de corrente elétrica ainda é desprezível. Um campo elétrico é aplicado na amostra e, durante esse período, a temperatura do forno pode estar sob aquecimento ou mantida isotermicamente. O estágio I é dependente da magnitude do campo elétrico aplicado e da temperatura do forno ⁽¹⁻⁴⁾.

Com o aumento da condutividade do material, a corrente elétrica começa a fluir rapidamente através da amostra, e o aumento do seu valor ocorre de forma não linear. Ao atingir uma densidade de corrente elétrica máxima, a fonte elétrica muda de controle de voltagem para controle de corrente elétrica, evitando que a corrente elétrica aumente de forma indefinida. Essa mudança de controle caracteriza o estágio II e sua duração é extremamente curta (poucos segundos). É nesse estágio onde acontece a maior densificação do material que é acompanhada por um pico de potência devido à queda da voltagem para manter a corrente elétrica constante ⁽¹⁻⁴⁾.

O estágio III, é caracterizado pelo controle da corrente elétrica, em que o fluxo contínuo de corrente elétrica mantém a temperatura da amostra mais alta que a do forno, devido ao aquecimento *joule*. A dissipação de energia é constante e a passagem de corrente elétrica pode ser mantida indefinidamente, mesmo após o forno ser desligado, desde que o material permaneça condutor ⁽¹⁻⁴⁾.

Ainda, sabe-se que os mecanismos envolvidos na rápida densificação da *FS* são motivo de debate entre os grupos de pesquisa, e a maioria das tentativas de explicação carecem de suporte experimental. O mecanismo mais simples proposto para a *FS* até o momento é o aquecimento *joule* devido a corrente elétrica que flui pela amostra.

Raj (2012) explica que o calor produzido pelo aquecimento *joule* gera um aumento repentino da condutividade elétrica, que por sua vez aumenta a difusão atômica, solucionando a relação entre a densificação e a condutividade. Caso a densidade de potência durante o *flash* exceda o valor de 1000 mW mm^{-3} , a amostra pode atingir temperaturas próximas a $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo essa energia suficiente para densificar o material em poucos segundos ^(5,6,7).

Visto que a densidade de corrente elétrica está diretamente relacionada com a densificação na *FS* (Estágio II), entender a influência desse parâmetro na densificação e microestrutura permite ampliar o entendimento e funcionamento da técnica no processamento de cerâmicas avançadas como a zircônia estabilizada com 8 % em mol de ítria (8YSZ). Uma vez que parametrizadas, essas condições poderão ser utilizadas para reduzir o tempo e o custo de fabricação de dispositivos a base de 8YSZ, como por exemplo, na fabricação de células a combustível de óxido sólido (CCOS) ^(4,8-10).

Mediante ao exposto, o presente trabalho teve como objetivo contribuir com o entendimento da influência da magnitude da densidade de corrente elétrica máxima e de seu tempo de permanência, na densificação, microestruturas e temperatura estimada de amostras de 8YSZ sinterizadas por *FS*.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó comercial de zircônia estabilizada com 8 % em mol de ítria (8YSZ; TZ-8Y, Tosoh Corp., Japan) foi usado na preparação das amostras. Para isso o pó foi preparado usando uma suspensão, em meio aquoso, com 3.5 % em massa do dispersante DURAMAX D-3005 e 2.5 % em massa do ligante DURAMAX B-1022 (Dow Chemical, USA) em moinho de bolas por 24h. Em seguida a suspensão foi seca em estufa e passada em peneira com abertura de malha de 100 mesh. O pó resultante foi conformado por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática usando pressão efetiva de 200 MPa em amostras cilíndricas. Após a conformação, as amostras foram calcinadas a 800 °C por 120 min, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

As sinterizações foram feitas em triplicata para cada condição, em um forno automatizado e adaptado para executar a FS⁽¹¹⁾. O aquecimento foi realizado até a temperatura de 1000 °C, com uma taxa de 20 °C min⁻¹ sob um campo elétrico de 80 V cm⁻¹ (corrente alternada com frequência de 1000 Hz). As densidades de corrente elétrica (J) utilizadas foram de 100, 150 e 200 mA mm⁻² com duração de 60 ou 120 s. O *software LabView* foi utilizado para monitorar e controlar *in-situ* os parâmetros envolvidos na FS.

Os valores de densidade aparente das amostras foram obtidos pelo princípio de Arquimedes (ASTM C373, 2018) e estão apresentados em relação a densidade teórica da 8YSZ (5.90 g cm⁻³). A microestrutura das amostras foi analisada na superfície polida com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Philips-FEG XL30. Para isso as amostras foram atacadas termicamente a uma temperatura de 1100 °C por 30 min. A condutividade elétrica foi obtida pela razão entre a densidade de corrente elétrica e o campo elétrico aplicado, obtidos *in-situ*, durante a FS. E a temperatura do *flash* foi estimada pelo modelo matemático da radiação do corpo negro (BBR)⁽⁷⁾, durante o estágio III da FS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de densidade aparente (%DT), associados aos tempos e as densidades de corrente elétrica utilizadas nas sinterizações das amostras.

Tabela 1: Valores de densidade relativa (%DT) das amostras sinterizadas com (J) de 100 mA mm⁻², 150 mA mm⁻² e 200 mA mm⁻² e tempos de permanência de 60 s e 120 s.

Densidade de corrente elétrica (mA mm ⁻²)	Tempo de permanência (s)	Densidade relativa (%DT)
100	60	80.1±0.5
150		88.7±0.4
200		91.6±0.6
100	120	82.7±0.7
150		90.4±0.6
200		91.3±1.2

Os resultados demonstraram que o aumento na magnitude da J , tende a favorecer a densificação das amostras, sendo mais significativo ao aumentar o valor da J de 100 mA mm⁻² para 150 mA mm⁻². Com relação ao tempo de permanência, ao considerar o desvio padrão, não foram observadas diferenças significativas nos valores de densidade relativa, para um mesmo valor da J . Ressalta-se, que tais valores de densidade relativa foram alcançados em temperaturas de forno próximas a 1000 °C (aproximadamente 500 °C mais baixo que a temperatura necessária na sinterização convencional), com um tempo significativamente inferior.

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies polidas na região central das amostras. Pelas imagens, foi observado que o aumento na magnitude da J favoreceu o crescimento dos grãos e a densificação, como observado pelos valores apresentados na Tabela 1. Em relação ao crescimento dos grãos, foi observado uma diferença mais significativa ao comparar as microestruturas para J de 100 mA mm^{-2} e 150 mA mm^{-2} , corroborando com os resultados de densificação. Ainda, o aumento no tempo de permanência favoreceu significativamente o maior crescimento dos grãos. Este aumento é possivelmente devido ao maior tempo que as amostras permaneceram sob efeito do aquecimento *joule*, permitindo assim que a energia gerada fosse utilizada para o crescimento dos grãos.

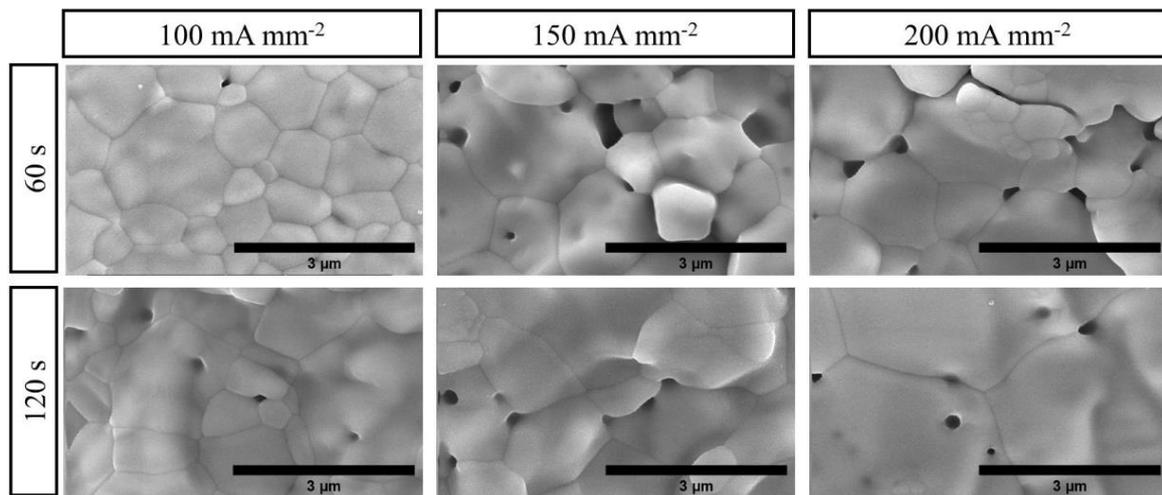


Figura 1: MEV da superfície polida das amostras sinterizadas por *FS* com (J) de 100 mA mm^{-2} , 150 mA mm^{-2} e 200 mA mm^{-2} por 60 e 120s.

A Figura 2, ilustra a tendência da condutividade elétrica com base no gráfico de *Arrhenius*. Observa-se o exato momento em que o material sofre um aumento não linear da condutividade (região em destaque na cor amarela), caracterizando o evento *flash*. Esse comportamento foi observado em todas as condições. As variações na magnitude da J não influenciaram no início do evento *flash*, uma vez que o início é dependente de uma combinação crítica do campo elétrico aplicado e da temperatura do forno.

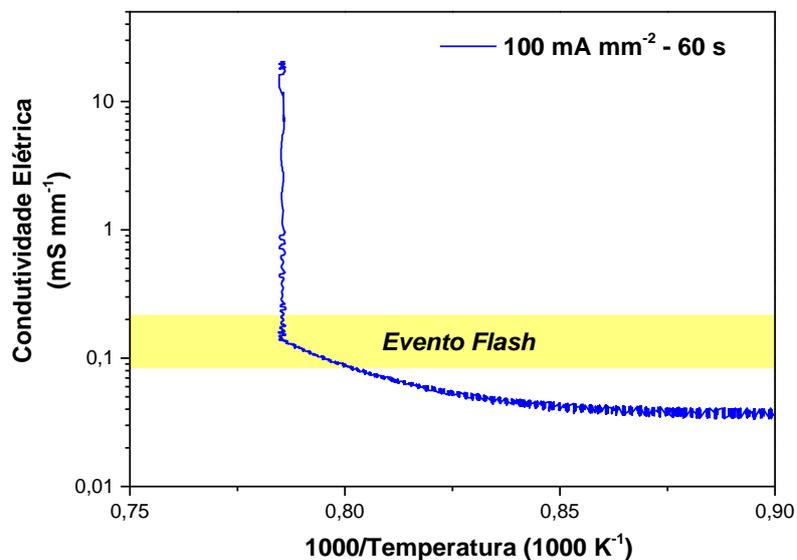


Figura 2: Gráfico de *Arrhenius* para condutividade elétrica das amostras sinterizadas por *FS*.

Os valores de condutividade elétrica e temperatura estimada (T_{BBR}) calculados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de condutividade elétrica e temperatura estimada pelo BBR das amostras sinterizadas por *flash*.

Densidade de corrente elétrica (mA mm^{-2})	Tempo de permanência (s)	Condutividade elétrica (mS mm^{-1})	Temperatura estimada (T_{BBR}) ($^{\circ}\text{C}$)
100	60	20.33 ± 0.06	1542.98 ± 0.94
150		25.04 ± 0.30	1784.91 ± 4.66
200		30.62 ± 0.08	1959.57 ± 0.94
100	120	21.50 ± 0.07	1522.47 ± 1.02
150		28.35 ± 0.14	1727.76 ± 1.54
200		31.07 ± 0.05	1951.20 ± 0.52

Os resultados da Tabela 2 demonstram um aumento na condutividade elétrica e na temperatura estimada, com o aumento na magnitude da J . Ao aumentar a magnitude da J máxima, ocorre um aumento da temperatura estimada de acordo com o BBR. Esse aumento na temperatura estimada corrobora com os resultados de densificação e crescimento (Tabela 1 e Figura 1), que são favorecidos por temperaturas mais elevadas. Além disso, devido ao coeficiente negativo de temperatura (condutividade aumenta com o aumento de temperatura) que a 8YSZ apresenta, espera-se que a amostra apresente um aumento em sua condutividade ao estar submetida a um maior aquecimento por efeito *joule*. Não foram observadas alterações significativas nos valores de condutividade elétrica e T_{BBR} ao aumentar o tempo de permanência de 60 para 120 s.

As curvas de densidade de potência elétrica também foram plotadas em função da temperatura estimada das amostras, conforme apresentado na Figura 3.

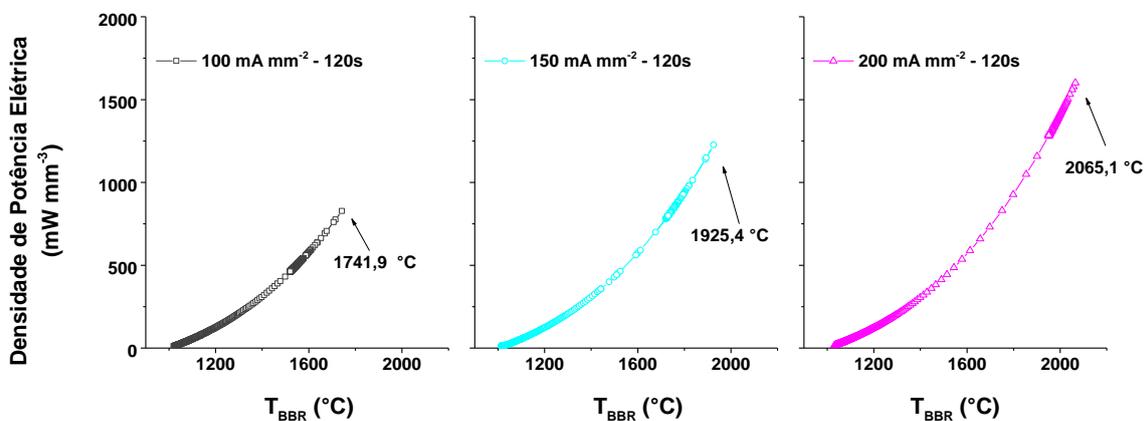


FigurA 3: Gráfico da densidade de potência elétrica em função da temperatura estimadas das amostras de 8YSZ, no estágio III da *FS*, sinterizadas com densidade de corrente elétrica de 100 mA mm^{-2} , 150 mA mm^{-2} e 200 mA mm^{-2} por 120 s.

Pelos resultados, pode-se perceber que o aumento no valor da J ocasionou uma maior dissipação de potência, esse comportamento também foi observado para as amostras sinterizadas com tempo de 60 s. Nota-se também, que a temperatura estimada máxima é superior que as temperaturas apresentadas na Tabela 2. Essa divergência é devido ao pico de potência durante a mudança do estágio I da *FS* para o estágio II, que acaba gerando um superaquecimento até que a fonte elétrica consiga controlar a corrente elétrica (estágio III).

CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível descrever e entender como a magnitude e tempo de permanência da densidade de corrente elétrica máxima afetam a densificação, microestrutura e temperatura estimada da 8YSZ. O aumento nos valores de densidade de corrente elétrica máxima favoreceu a densificação e crescimento dos grãos das amostras sinterizadas. Ao utilizar valores maiores, foi observado que uma maior temperatura estimada, além de um aumento na condutividade das amostras, devido a maior potência dissipada a qual as amostras são submetidas. Com relação ao tempo de permanência, não foram observadas diferenças significativas na densificação com o aumento do tempo, para um mesmo valor de densidade de corrente elétrica. O aumento no tempo de permanência proporcionou um maior crescimento dos grãos, devido ao maior tempo ao qual as amostras estavam submetidas ao aquecimento *joule*.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Cód. 001; pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/PIBIC – Bolsa de iniciação científica) e pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) [2015/07319-8 e 2019/14677-9].

REFERENCIAS

1. M. COLOGNA, B.; RASHKOVA, 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.
2. K. REN.; J. LIU.; Y. WANG.; Flash sintering of yttria-stabilized zirconia: Fundamental understanding and applications. *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 371–378, 2020.
3. H. WANG *ET AL*. Staged microstructural study of flash sintered titania. *Materialia*, vol. 8, no. August, p. 100451, Dec. 2019.
4. M. BIESUZ.; V. M. SGLAVO. Flash sintering of ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 115–143, Feb. 2019.
5. R. I. TODD.; E. ZAPATA-SOLVAS.; R. S. BONILLA.; T. SNEDDON.; P. R. WILSHAW. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1865–1877, Jun. 2015.
6. Y. DU.; A. J. STEVENSON.; D. VERNAT.; M. DIAZ.; D. MARINHA. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 3, pp. 749–759, Feb. 2016.
7. R. RAJ. Joule heating during flash-sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2293–2301, 2012.
8. C. A. GRIMLEY.; S. FUNNI.; C. GREEN.; E. C. DICKEY. A thermal perspective of flash sintering: The effect of AC current ramp rate on microstructure evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 4, pp. 2807–2817, Apr. 2021.
9. S. JO.; R. RAJ. Transition to electronic conduction at the onset of flash in cubic zirconia. *Scr. Mater.*, vol. 174, pp. 29–32, Jan. 2020.
10. H. MOHEBBI.; S. M. MIRKAZEMI. Influence of electric field strength on structure, microstructure, and electrical properties of flash sintered 8% mol Yttria-stabilized zirconia as a solid oxide fuel cell electrolyte. *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 14, pp. 20220–20229, Jul. 2021.
11. CAMPOS, J. V. et al. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitoring and parameter control. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 2–3, p. 531–538, 2019.