

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ICARO MARINO BITTENCOURT

Sinterização e cristalização de vidros assistidas por campo elétrico

São Carlos

2021

ICARO MARINO BITTENCOURT

Sinterização e cristalização de vidros assistidos por campo elétrico

Versão Corrigida

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos
2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

B624s Bittencourt, Icaro Marino Bittencourt
Sinterização e cristalização de vidros
assistidos por campo elétrico / Icaro Marino
Bittencourt Bittencourt; orientador Eduardo Bellini
Ferreira Ferreira. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2021.

1. Vidros. 2. Cristalização. 3. Sinterização.
4. Campo elétrico. 5. Flash Sintering. 6.
Vidrocerâmicas. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE AVALIAÇÃO OU APROVAÇÃO

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Icaro Marino Bittencourt
Título do TCC / Title: Sinterização e cristalização de vidros assistidos por campo elétrico
Data de defesa / Date: 03/12/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira (orientador)	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Professor Doutor Marcelo Falcão de Oliveira	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Doutor Marcelo Gomes Bacha	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira

DEDICATÓRIA

*Dedico este projeto à minha família,
namorada e amigos, que me deram
suporte e incentivo para alcançar
meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) através do processo 2013/07793-6 concedido ao CeRTEV - Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos e bolsa de estudos através do processo 2020/04233-3.

Agradeço à Universidade de São Paulo (USP), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) e ao Grupo de Engenharia de Materiais Vítreos (GEMaV).

Ao meu orientador, Professor Dr. Eduardo Bellini Ferreira, pela paciência, amizade, ensinamentos e momentos que tive ao longo do projeto.

Ao Mestre João Murdiga, pelo projeto que realizamos em conjunto.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação, especialmente aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

A toda a minha família, em especial, ao meu pai Celso Luiz Bittencourt, a minha mãe Cintia V. B. M. Bittencourt e ao meu irmão Rafael Marino Bittencourt, por todo suporte, apoio, confiança e incentivo.

A minha namorada, por todo carinho, apoio e paciência, além de contribuir com o meu crescimento pessoal e profissional ao longo desses anos.

Aos meus amigos do Ensino Médio pela amizade que construímos ao longo dos anos.

Aos meus amigos da Faculdade, que fizeram parte de momentos marcantes durante esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos da Villares Metals, que proporcionaram momentos importantes e primordiais para o meu crescimento profissional.

RESUMO

BITTENCOURT, I. M. **Sinterização e cristalização de vidros assistida por campo elétrico.** 2021. 198 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A sinterização por “flash” é uma técnica promissora para a produção de cerâmicas acelerada por campo elétrico. É uma das técnicas de sinterização assistidas por campo, elétrico ou magnético, conhecidas como FAST (das iniciais em inglês). Aplicando-se uma diferença de potencial, a escala de tempo de sinterização de compostos cerâmicos como ZrO_2 estabilizada por Y_2O_3 pode diminuir de horas para segundos, e a de temperatura diminuir em centenas de graus, comparadas às da sinterização convencional. A sinterização de várias cerâmicas policristalinas condutoras iônicas vêm sendo desenvolvida com sucesso através dessa técnica. O completo entendimento do fenômeno, no entanto, ainda é assunto de debate. Não se sabe se é resultado apenas do aquecimento Joule, ou se outros efeitos citados na literatura, como avalanche de defeitos, fotoluminescência ou alteração da estrutura cristalina, têm papel relevante em sua cinética. Apesar do sucesso com cerâmicas cristalinas, as tentativas de sinterizar compactos de vidros em pó por flash vinham falhando e somente recentemente houve sucesso. No Grupo de Engenharia de Materiais Vítreos do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP a sinterização por flash foi aplicada a compactos de partículas de vidro de janela no sistema soda-cal-sílica aquecidos até $750\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Observou-se que campos elétricos acima de 300 V influenciam fortemente a cinética de sinterização do vidro, produzindo densidades relativas superiores às obtidas pela sinterização convencional. O amolecimento e a formação de espuma devem ser evitados quando o flash ocorre com a aplicação do campo elétrico. A cristalização simultânea e a possibilidade de se obterem vitrocerâmicas por meio da sinterização com campo elétrico abre uma promissora área de pesquisa em sinterização de vidros por essa técnica. Assim, este trabalho teve como objetivo investigar a sinterização de partículas compactadas de vidros estequiométricos no sistema $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ tratado termicamente com a aplicação de diferentes intensidades de campo elétrico. Para esse sistema, foram obtidas informações na literatura tais como a cinética de sinter-cristalização e a viscosidade em função da temperatura, visando avaliar as bases fenomenológicas da sinterização por campo elétrico nos sistemas propostos. Os resultados experimentais foram comparados com cálculos analíticos usando o modelo de “Clusters” de sinterização não-isotérmica de vidros por fluxo viscoso com cristalização concorrente. As atividades de pesquisa incluíam a fusão das composições, conformação, controle da moagem

e da granulometria para otimização da compactação, tratamentos térmicos com e sem aplicação de campo elétrico em corrente contínua, e a caracterização da microestrutura dos corpos de prova resultantes.

Palavras-chave: Vidros. Cristalização. Sinterização. Campo elétrico. *Flash Sintering*. Vitrocerâmicas.

ABSTRACT

SOBRENOME, N. P. **Glass sintering and crystallization assisted by electrical field.** 2021. 198 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Flash sintering is a promising ceramic-making technique for the production of accelerated ceramics by an electric field. It is one of the field-assisted, electrical, or magnetic sintering techniques known as FAST. By applying a potential difference, the sintering time scale of ceramic compounds such as Y₂O₃-stabilized ZrO₂ can decrease from hours to seconds, and the temperature scale decreases by hundreds of degrees compared to conventional sintering. The sintering of several ionic conductive polycrystalline ceramics has been successfully enhanced through this technique. The complete understanding of the phenomenon, however, is still the subject of debate. It is not known whether it is the result only of Joule warming, or if other effects cited in the literature, such as avalanche of defects, photoluminescence, or alteration of the crystalline structure, play a relevant role in its kinetics. Despite the success with crystalline ceramics, the attempts to flash sinter glass powder compacts have failed and only recently was achieved. In the Vitreous Materials Engineering Group of the Materials Engineering Department of EESC/USP, flash sintering was applied to compact commercial window glass particles in the soda-lime-silica system heated to 750 °C to 10 °C/min. It was observed that electric fields above 300 V strongly influence the kinetics of glass sintering, producing relative densities higher than those obtained by conventional sintering. . Softening and foaming have to be avoided when the flash occurs by an electric field application. Simultaneous crystallization and the possibility of obtaining glass-ceramics through sintering with an electric field opens a promising area of research in glass sintering by this technique. Thus, this work aimed to investigate the sintering of compacted particles of stoichiometric glasses in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system heat-treated with the application of different intensities of an electric field. For this system, information was obtained in the literature such as sinter-crystallization kinetics and viscosity as a function of temperature, to evaluate the phenomenological bases of electric field sintering in the proposed systems. The experimental results were compared with analytical calculations using the non-isothermal sintering clusters model of viscous flow glass with concurrent crystallization. The research activities included the fusion of compositions, forming, control of grinding and granulometry to optimize compaction, heat treatments with and without

application of electric field in direct current, and the characterization of the microstructure of the resulting specimens.

Keywords: Glass. Crystallization. Sintering. Electrical field. Flash Sintering. Glass-Ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Exemplo comparativo de custos e emissão de Dióxido de Carbono (CO ₂) entre os processos de sinterização convencional e Flash Sintering.	28
Figura 2- Número de publicações relacionados ao Flash Sintering entre 2010 e 2021.	29
Figura 3 - Prótese de Titânio.	30
Figura 4 - Sinterização por a) fase líquida e b) no estado sólido.	33
Figura 5 - Modelo de sinterização para duas esferas individuais.	33
Figura 6 - Estágios de sinterização por fase sólida.	34
Figura 7 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de AlN com 2% de Y ₂ O ₃ sinterizada a 1650 °C por 1 hora.	35
Figura 8 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida de uma cerâmica de SiC sinterizada a 2050 °C por 1 hora.	35
Figura 9 - Geometria dos poros em função da sua localização.	36
Figura 10 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida e atacada de uma cerâmica de SiC sinterizada a 2100 °C por 1 hora, onde se observa a presença de poros residuais fechados.	36
Figura 11 - Taxa de retração linear versus temperatura da alumina no dilatômetro a uma taxa de aquecimento constante de 15 °C/min.	38
Figura 12 - Densidade relativa versus temperatura e tamanho de grão versus temperatura para o compactado de alumina após a sinterização de 1 hora.	39
Figura 13 - Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear.	39
Figura 14 - Estruturas esquemáticas do SiO ₂ : a) cristalina e b) amorfa. Os tetraedros (SiO ₄) ₄ - são representados por triângulos de O com Si no centro, compartilhando vértices.	41
Figura 15 - Volume versus temperatura dos materiais resultante de diferentes formas de resfriamento a partir do estado líquido	41
Figura 16 - Curva típica de viscosidade versus temperatura para um vidro no sistema soda-cal-sílica (NIST Standard No. 710).	43
Figura 17 - Curvas de Viscosidade versus Temperatura para diferentes vidros silicatos. A viscosidade é dada em dPa.s.	45
Figura 18 - Evolução microestrutural de um vidro para uma vitrocerâmica: a) Nucleação; b) Crescimento dos grãos e c) Microestrutura da vitrocerâmica.	47

Figura 19 - Diagrama esquemático das curvas TTT para a cristalização de um vidro.	48
Figura 20 - Exemplo de uma microestrutura típica de uma vitrocerâmica, cuja fase cristalina é uma solução sólida de β -espodumênio, produzida com o uso de agentes de nucleação. Imagem obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.	49
Figura 21 - Diagrama de fase ternário do sistema LAS.	50
Figura 22 - Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	50
Figura 23 - Micrografias SEM: a) Vitrocerâmica A e b) Vitrocerâmica B.	51
Figura 24 - Tempo versus temperatura de sinterização por diferentes técnicas de zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria.	57
Figura 25 - Parâmetros de processo que influenciam o Flash Sintering.	58
Figura 26 - Retração linear de zircônia dopada com 3% mol ítria durante sinterização assistida por campo elétrico de diversas intensidades.	59
Figura 27 - Campo elétrico versus Temperatura do forno para as amostras submetidas a diferentes campos elétricos.	60
Figura 28 - Comportamentos da corrente, tensão, potência e resistência elétrica em função do tempo durante os três estágios do Flash Sintering.	61
Figura 29 - Comportamento de sinterização em amostras de 3YSZ com diferentes tamanhos de partículas, variando-se o campo elétrico.	62
Figura 30 - Comparativo entre temperatura do forno e das amostras durante o Flash Sintering.	63
Figura 31 - Micrografias para amostras de 3YSZ de tamanho máximo de partículas de 1 μm : a) Sinterização convencional e b) Flash Sintering.	63
Figura 32 - Diagrama de fases do sistema $\text{LiO}_2-\text{SiO}_2$ com as composições estudadas neste trabalho indicadas pelos números 1 e 2 (setas vermelha e preta).	66
Figura 33 - a) Processo de vertimento e b) resfriamento por pressão para obtenção de vidro.	68
Figura 34 - Discos do material L_3S_7 vítreo.	68
Figura 35 - Fluxograma do processo para a obtenção do pó de vidro.	69
Figura 36 - Almofariz de ágata com pistilo.	70
Figura 37 - Fluxograma do processo para obter os corpos de prova.	70
Figura 38 - Sistema prensa hidráulica Bovenau e molde metálico.	71
Figura 39 - Corpo de prova obtido ao fim do processo.	71
Figura 40 - Desenho técnico mecânico do corpo de prova.	71
Figura 41 - Sistema eletrônico para o monitoramento do Flash Sintering.	72

Figura 42 - Corpo de prova suspenso no forno pelos fios de platina durante um ensaio de Flash Sintering.....	73
Figura 43 - Comparativo de ρ calculado pelo Modelo de Clusters vs Experimental.	77
Figura 44 - Curva de dilatométria LS2.	78
Figura 45 - Curva de dilatométria do L3S7.....	78
Figura 46 - Gráfico de Retração volumétrica média vs Campo elétrico para o LS2 e L3S7...	81
Figura 47 - Gráfico de Densificação média vs Campo elétrico para o LS2 e L3S7.....	82
Figura 48 - Curvas de Corrente elétrica e retração linear vs temperatura para o LS2, variando-se a intensidade do campo elétrico.	83
Figura 49 - Curvas de Corrente elétrica e Retração linear vs Temperatura para o L3S7, variando-se a intensidade do campo elétrico.....	84
Figura 50 - Distribuição granulométrica obtida na amostra de LS2.....	85
Figura 51 - Distribuição granulométrica obtida na amostra de L3S7.....	85
Figura 52 – Difratométria de Raios X para a amostra semi-cristalina de LS2 sinterizada a 500V.....	86
Figura 53 - Difratométria de Raios X para a amostra cristalina de LS2 sinterizada a 1000°C por 1 hora.....	87
Figura 54 - Micrografias do material LS2, obtidas por MO e ampliadas em 100x. A) Ensaio de dilatométria (0 V) e b) Flash Sintering a 400 V.....	88
Figura 55 - Micrografias do material LS2, obtidas por MO e ampliadas em 1000x. A) Ensaio de dilatométria (0 V) e b) Flash Sintering a 400 V.....	89
Figura 56 - Fração cristalizada vs Temperatura.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço, na sinterização por fase sólida.....	37
Tabela 2 - Temperaturas de Referência da Viscosidade.....	45
Tabela 3 - Propriedades de vidros comerciais comuns.....	46
Tabela 4 - Composição química (%p) das vitrocerâmicas A e B.....	51
Tabela 5 - Resultados de Flash Sintering nas amostras de 3YSZ com diferentes granulometrias.....	62
Tabela 6 - Massa molares e densidades dos componentes das formulações.....	65
Tabela 7 - Proporção estequiométrica dos óxidos para cada material, em % massa e % mol. ..	66
Tabela 8 - Quantidade em massa dos óxidos para cada composto cerâmico.....	67
Tabela 9 - Retração linear e intervalo de sinterização na dilatometria do LS2 e L3S7.....	79
Tabela 10 - Densidades teóricas dos compostos cerâmicos LS2 e L3S7.....	79
Tabela 11 - Dados de retração volumétrica média, densidade à verde média, densidade final média e densificação média após o ensaio de dilatometria para as vitrocerâmicas LS2 e L3S7.	80
Tabela 12 - Comparação entre as vitrocerâmicas LS2 e L3S7 após o Flash Sintering.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

L3S7	Composto constituído por 70% de SiO ₂ e 30% de Li ₂ O, em mol
DDP	Diferença De Potencial Elétrica
DRX	Difratometria de Raios X
LS2	Dissilicato de Lítio
FAST	Field Assisted Sintering Technique
F	Frenkel
GEE	Gases de Efeito Estufa
LSR	Líquido Super-Resfriado
MS	Mackenzie e Shuttleworth
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
MO	Microscopia Óptica
PVA	Poliacetato de Vinila
ASTM	Sociedade Americana de Padronização
SPS	Spark Plasma Sintering
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann

LISTA DE SÍMBOLOS

a_1	Altura (mm^3)
c_1	Comprimento (mm)
R	Constante dos gases
T_0	Constante empírica
D_i	Densidade antes do ensaio de dilatométrica (g/cm^3)
D_f	Densidade após o ensaio de dilatométrica (g/cm^3)
ρ_{corpo}	Densidade do corpo cerâmico, com poros
ρ_{corpo}	Densidade do corpo sem poros
ρ_{rel}	Densidade relativa
ρ_0	Densidade relativa à verde
ρ_c	Densidade relativa de um compacto, considerando-se o efeito da cristalização
ρ_{MS}	Densidade relativa MS
D_e	Densificação (%)
E_v	Energia de ativação aparente associada ao fluxo viscoso
γ	Energia de superfície
e_1	Espessura (mm^3)
α_s	Fração da superfície cristalizada
g	Massa - gramas
N_s	Número de sítios de nucleação na superfície por unidade de área
r	Raio das partículas
a_0	Raio inicial dos poros
R_v	Retração volumétrica (%)
q	Taxa de aquecimento
U	Taxa de crescimento dos cristais
T	Temperatura
T_m	Temperatura de Fusão
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
t	Tempo
η	Viscosidade
η_∞	Viscosidade a uma temperatura baixa, “infinita”
V_i	Volume antes do ensaio de dilatométrica (mm^3)
V_f	Volume após o ensaio de dilatométrica (mm^3)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	31
2.1.1	Sinterização dos materiais cerâmicos.....	32
2.1.2	Densificação e crescimento de grãos	37
2.2	VIDROS	40
2.2.1	Viscosidade dos vidros.....	43
2.3	VITROCERÂMICAS.....	46
2.4	MODELO DE SINTERIZAÇÃO COM CRISTALIZAÇÃO CONCORRENTE.....	52
2.5	<i>FLASH SINTERING</i>	56
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
3.1	PREPARAÇÃO DO MATERIAL	65
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	69
3.3	SINTERIZAÇÃO.....	72
3.3.1	Ensaio de Flash Sintering	72
3.3.2	Ensaio de Sinterização Convencional	74
3.4	CARACTERIZAÇÃO.....	74
3.4.1	Distribuição granulométrica	74
3.4.2	DRX	75
3.4.3	Caracterização Microestrutural.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1	DILATOMETRIA.....	76
4.2	<i>FLASH SINTERING</i>	80
4.3	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	85
4.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	86
4.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	87
5	CONCLUSÕES.....	91
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos estão presentes no nosso cotidiano, sendo utilizados em uma infinidade de aplicações. Podem ser empregados desde o segmento de construção civil, em azulejos, tijolos e revestimentos, até o segmento de alta tecnologia, como em componentes eletrônicos de celulares. Dessa forma, é possível entender a importância dos estudos quanto a essa classe de materiais, tendo em vista a diversidade de aplicações que estão inseridos (CARTER; NORTON, 2007).

Dentre as classes de materiais que se enquadram como cerâmicas, os vidros se destacam pela grande relevância no mercado. Devido ao potencial de alcançar excelentes propriedades ópticas com algumas composições, esse tipo de material é ideal para aplicações em construções civis que requerem transparência, beleza e sofisticação. Com o avanço dos estudos, o emprego dos vidros se estendeu para outros setores, como telecomunicação, aeronáutico, medicina e entre outros (CARTER; NORTON, 2007).

A partir da década de 50, com a rápida evolução da ciência e pesquisas relacionadas aos materiais vítreos, surge uma nova classe de materiais chamada vitrocerâmicas. Sua peculiaridade está relacionada ao processo de fabricação, caracterizado pela cristalização controlada dos vidros. Assim, o processo vitrocerâmico é intermediário entre o dos vidros e cerâmicas policristalinas. Em geral, vitrocerâmicas apresentam propriedades superiores a de cerâmicas obtidas pelas rotas convencionais, bem como as dos seus vidros precursores (ZANOTTO, 2010).

O entendimento da rota produtiva dos materiais cerâmicos é necessário para o desenvolvimento desses produtos. Em linhas gerais, eles são produzidos a partir da tecnologia do pó, que de forma simplificada consiste nas etapas de beneficiamento (cominuição, análise granulométrica, mistura, dispersão e granulação), conformação (momento que o material adquire a sua forma), secagem e queima (BARSOUM, 1997; HEINRICH; GOMES, 2000). Durante a fase de queima, ocorre o fenômeno de sinterização, que consiste na união das partículas do compacto à verde. Após esse processo, o corpo cerâmico estará completamente ou parcialmente densificado, aumentando a sua resistência mecânica (JUNIOR, 2014).

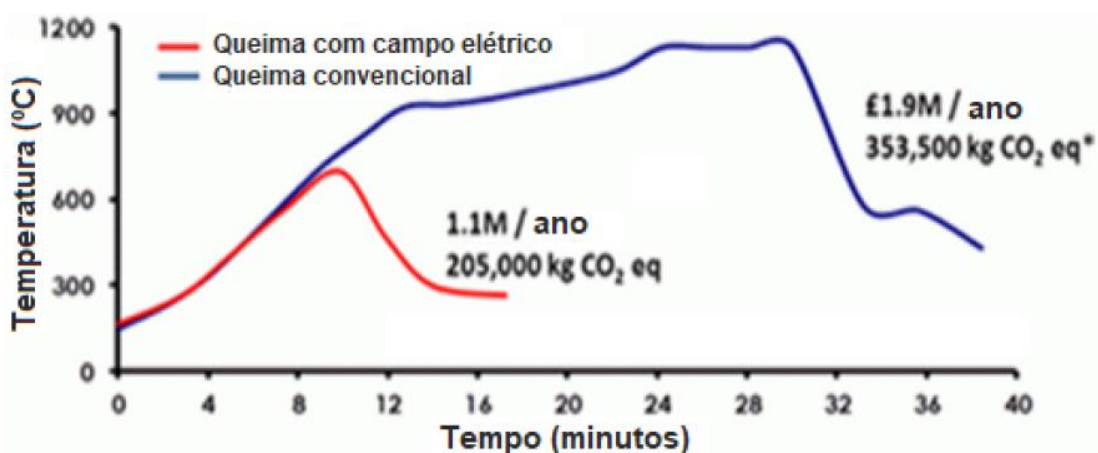
Na sinterização, todavia, os corpos cerâmicos precisam atingir temperaturas relativamente altas. Tal estágio pode atingir temperaturas da ordem de 2/3 da temperatura de fusão ou solidus do material, e tempos da ordem de enfiado (BARSOUM, 1997; HEINRICH; GOMES, 2000). Assim, essa rota convencional requer um alto gasto energético, significando uma grande fração dos custos de produção.

Vale ressaltar, ainda, que o mundo enfrenta uma crise ambiental severa, em decorrência do uso intenso de combustíveis fósseis para atender as demandas energéticas das indústrias. Com isso, foi criado o Protocolo de Kyoto, com o intuito de criar ações coletivas mundiais para reduzir a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE). Países industrializados e países cujas economias estão em fase de transição comprometeram-se a frear esse colapso ambiental (ANDRADE; COSTA, 2009; BERMANN, 2008). Para isso, pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias são necessários com o objetivo de reduzir o gasto energético das indústrias. Nesse sentido, a busca por novos processos de fabricação de materiais cerâmicos é uma das saídas para contornar a situação da crise ambiental.

Por esse ângulo, tem sido desenvolvido um método moderno de sinterização de materiais cerâmicos com a aplicação de campo elétrico, denominado *Flash Sintering*. Algumas pesquisas constataram a eficiência dessa técnica quando aplicada em cerâmicas cristalinas à base de óxido de zircônio (ZrO_2), reduzindo drasticamente o tempo e temperatura de sinterização em relação às rotas convencionais (COLOGNA; RASHKOVA, 2010; DOWNS; SGLAVO, 2013). Em vista disso, a aplicação desta técnica diminuiria o consumo energético das empresas que atuam neste ramo, trazendo ganhos financeiros e ambientais, atendendo ao Protocolo de Kyoto.

A Figura 1 exibe um exemplo gráfico comparativo entre as técnicas de sinterização mencionadas, segundo a empresa Lucideon, pioneira na aplicação dessa tecnologia. Comparando-se os dois modelos, é possível observar, pelo gráfico, a redução em aproximadamente 40% na emissão de dióxido de carbono e custos de operação.

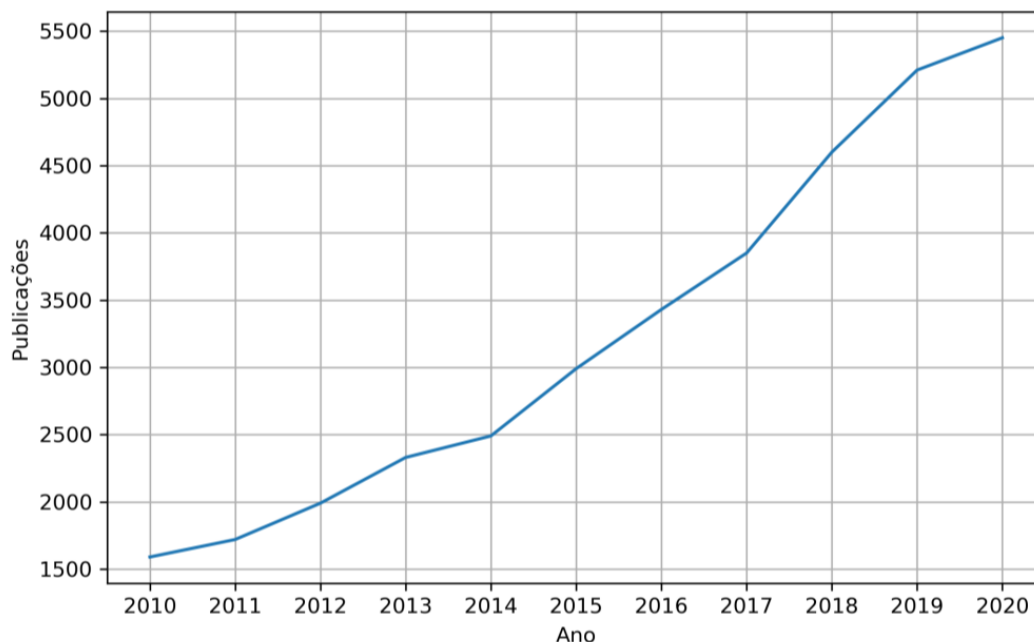
Figura 1- Exemplo comparativo de custos e emissão de Dióxido de Carbono (CO_2) entre os processos de sinterização convencional e Flash Sintering.



Fonte: Adaptado de LUCIDEON (2021)

Além disso, o número de publicações relacionadas ao *Flash Sintering* indexadas ao Google Acadêmico (Scholar Google) tem aumentado fortemente, conforme a Figura 2.

Figura 2- Número de publicações relacionadas ao Flash Sintering entre 2010 e 2021.



Fonte: MURDIGA (2021).

Em relação às aplicações pioneiras desta técnica, pode-se destacar a utilização da mesma para a fabricação de biomateriais para implantes. Alta resistência mecânica e tenacidade à fratura são requisitos de materiais ortopédicos para determinadas aplicações. A fim de alcançar tais propriedades, os materiais cerâmicos precisam ser sinterizados em altas temperaturas por um período considerável de tempo. Através tecnologia de *Flash Sintering*, é possível sinterizar os corpos cerâmicos para produzir estruturas altamente densas com crescimento de grão limitado em baixas temperaturas (LUCIDEON, 2016). A Figura 3 exibe um exemplo de prótese de fêmur, onde uma das partes é de cerâmica e pode ser produzido via *Flash Sintering*.

Figura 3 - Prótese de fêmur.



Fonte: LUCIDEON (2016).

Em contrapartida, quando a técnica de *Flash Sintering* é aplicada em materiais vítreos, não foram obtidos resultados semelhantes (BACHA; 2017). Durante a aplicação do campo elétrico, ocorre a diminuição da viscosidade da massa vítrea com o aumento da temperatura, fazendo que o material escoe ou forme uma espuma, perdendo o formato desejado (BACHA; 2017). Tal fato inviabiliza a produção do produto, por impossibilitar aplicação da mesma.

Assim, esse trabalho tem como objetivo compreender o comportamento de amostras vítreas quando aplicada a técnica de *Flash Sintering*, com a finalidade de produzir vitrocerâmicas. A pesquisa também buscou verificar qual a influência de diferentes cinéticas de cristalização no processo de densificação do pó cerâmico. Ainda, o trabalho utilizou vidros do sistema lítia-sílica ($\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$), cujos comportamentos viscoso e de cristalização estão descritos na literatura. Tal material possui relevância industrial devido a sua variedade de aplicações. Dessa forma, este estudo será em torno de materiais obtidos a partir do sistema lítia-sílica ($\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são formados por uma combinação de elementos químicos agrupados por ligações tanto iônicas como covalentes, formando uma estrutura de átomos interconectados (CARTER; NORTON, 2007).

Cerâmicas podem ser definidas como compostos sólidos formados pela aplicação de calor, ou algumas vezes por pressão e calor, formados por pelo menos dois elementos, desde que um deles seja um sólido elementar não metálico (BARSOUM, 1997).

Encontram-se em abundância materiais cerâmicos como óxidos, nitretos, boretos, carbonetos e silicatos, os quais representam a maior parte desses compostos (BARSOUM, 1997; HEINRICH; GOMES, 2000). Devido à grande prevalência de oxigênio e silício na natureza, podem-se identificar compostos precursores de materiais cerâmicos em rochas, areias, argila, e componentes minerais à base de silicatos, dentre outros (SHACKELFORD, 2008).

Levando-se em conta o processamento das cerâmicas, comumente inicia-se o processo de fabricação pela moldagem do corpo cerâmico, seguida da secagem do mesmo. Nesta etapa, ocorre retração, com a aproximação das partículas do pó cerâmico após a eliminação da água (HEINRICH; GOMES, 2000).

Após a secagem do material, segue-se a sinterização, obtida por tratamento térmico. No caso da sinterização no estado sólido, a temperatura é consideravelmente menor que o ponto de fusão dos compostos presentes. Essa etapa também ocorre com retração e promove a consolidação do corpo cerâmico, com a formação de sua microestrutura e propriedades (HEINRICH; GOMES, 2000).

A sinterização, em geral, consiste na união das partículas do compacto em decorrência da substituição de interfaces sólido-ar por interfaces sólido-sólido. Com isso, tipicamente ocorre a densificação do compacto devido à redução e eliminação de poros. No entanto, a sinterização pode ser bastante complexa e ocorrer junto com outros fenômenos, como reações químicas, recristalização, fusão parcial, formação de fase vítrea no resfriamento, crescimento de grãos, etc. (BARSOUM, 1997).

2.1.1 Sinterização dos materiais cerâmicos

A sinterização dos corpos cerâmicos é primordial para alcançar a formação microestrutural almejada, a qual influencia diretamente nas propriedades do material. Para isso, o estudo da sinterização, dentre outras abordagens, analisa a influência desse processo na microestrutura, a partir de diferentes caminhos de tratamentos térmicos, mudando-se, por exemplo, as condições de temperatura e pressão (KANG, 2004; RAHAMAN, 1995).

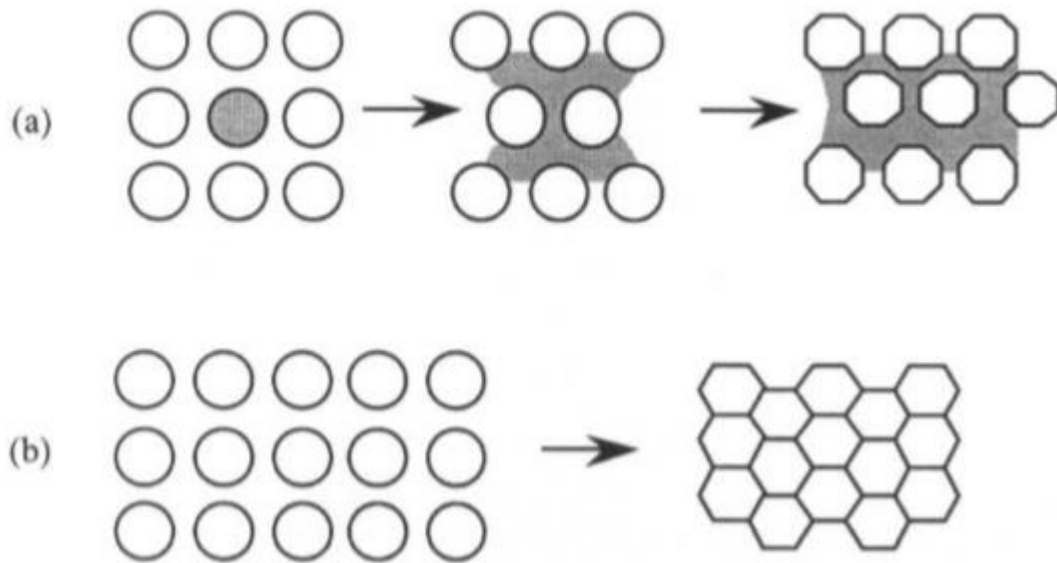
De forma simplificada, a sinterização é definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que partículas de determinado material apenas em contato no estado inicial de um compacto, denominado compacto à verde, se unam e o conjunto passe a apresentar maior resistência mecânica. A princípio, tal método visa unir e eliminar os espaços vazios entre as partículas, resultando em um corpo rígido, completamente ou parcialmente denso (JUNIOR, 2014).

As análises teóricas e estudos experimentais realizados nos últimos 50 anos produziram uma excelente compreensão qualitativa da sinterização no que diz respeito às forças motrizes envolvidas no processo, assim como a influência dos principais parâmetros reológicos e de processamento, tais como o tamanho da partícula, temperatura e pressão aplicada (RAHAMAN, 1995).

De forma simplificada, existem dois tipos de sinterização: por fase sólida e por fase líquida. Na sinterização por fase sólida, material é transportado para a região do contato entre as partículas por difusão sem que ocorra a formação de uma fase líquida. No entanto, nos materiais cerâmicos, mais precisamente em vidros, a sinterização ocorre no estado líquido, por fluxo viscoso. Por meio desse mecanismo, ocorre o aumento da área de contato entre as partículas, promovendo melhor empacotamento e densificação do sistema. Assim, na sinterização por fase líquida, ocorre a fusão parcial ou total dos componentes do sistema. Esse processo facilita a redução da porosidade, já que a fase líquida pode alcançar espaços nanométricos na estrutura do compacto (BARSOUM, 1997). Por outro lado, é preciso atenção aos efeitos na refratariedade e propriedades, principalmente mecânicas, do produto final.

A Figura 4 representa um esquema ilustrativo e comparativo entre os processos de sinterização no estado sólido e por fase líquida.

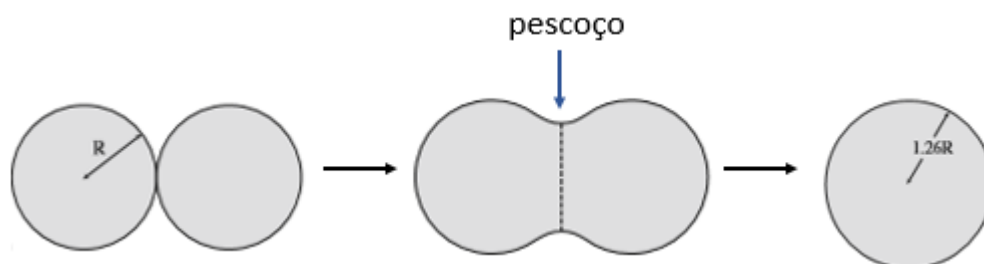
Figura 4 - Sinterização por a) fase líquida e b) no estado sólido.



Fonte: BARSOUIM (1997).

Na Figura 4b), a sinterização ocorre devido à difusão volumétrica ou superficial de material para a região de contato entre as partículas, guiada pelo mecanismo termodinamicamente mais estável, com redução de energia livre de superfície. Tal mecanismo é representado na Figura 5 para o caso de duas esferas em contato, que coalescem em altas temperaturas se o crescimento de grãos for até o limite levando à eliminação do contorno de grãos.

Figura 5 - Modelo de sinterização para duas esferas individuais.

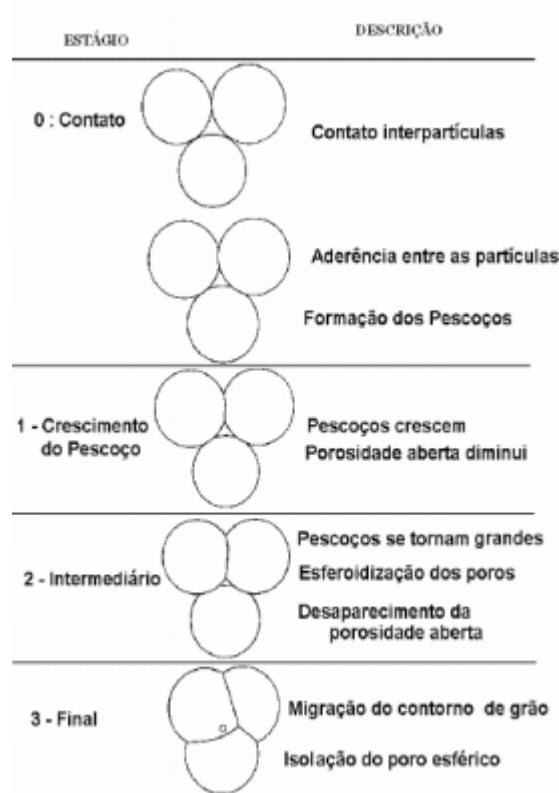


Fonte: Adaptado de CARTER e NORTON (2007).

De maneira geral, a sinterização por fase sólida ocorre em três etapas, as quais são representadas pela Figura 6. O estágio inicial é caracterizado por promover a união inicial entre as partículas, denominada como "pescoço", fazendo com que ocorra transporte de massa para a região do contato entre as mesmas. Como consequência, há diminuição da porosidade

aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas (RAHAMAN, 1995).

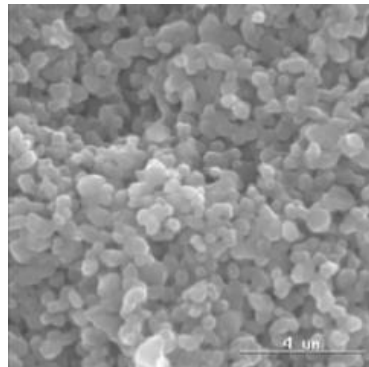
Figura 6 - Estágios de sinterização por fase sólida.



Fonte: Adaptado de CARTER e NORTON (2007).

A Figura 7 exibe uma imagem de elétrons secundários obtida por Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) da superfície de fratura de uma cerâmica à base de nitreto de alumínio (AlN) com adição de 2% em peso de Óxido de Ítrio (Y_2O_3), sendo possível observar a formação de pescoços entre as partículas primárias (YOSHIMURA; GOLDENSTEIN, 2006).

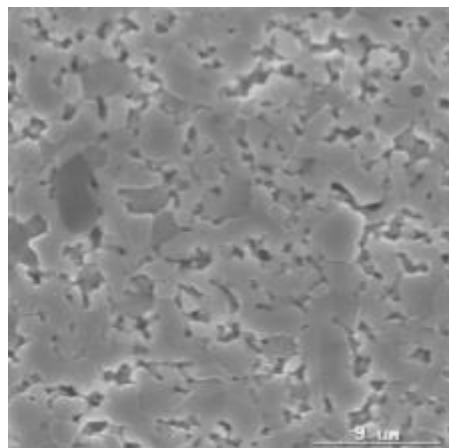
Figura 7 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de AlN com 2% de Y2O3 sinterizada a 1650 °C por 1 hora.



Fonte: YOSHIMURA e GOLDENSTEIN (2006).

O estágio intermediário é caracterizado pela densificação do compacto, de forma que ocorra o alargamento dos “pescoços”, diminuindo consideravelmente a existência de poros abertos em alguns sistemas, dando-se origem a poros esféricos (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998). A Figura 8 exibe uma imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida de carbeto de silício (SiC), na qual é possível observar, ainda, a presença de poros abertos e interconectados, bem como alguns poros esféricos.

Figura 8 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida de uma cerâmica de SiC sinterizada a 2050 °C por 1 hora.

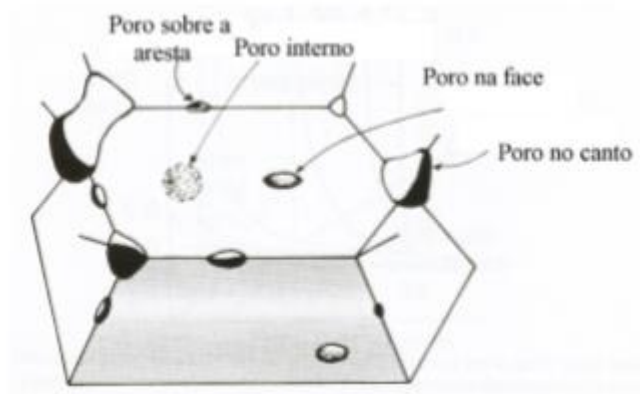


Fonte: YOSHIMURA e GOLDENSTEIN (2006).

No estágio final, a geometria dos poros varia de acordo com sua localização na estrutura. Aqueles que estiverem situados no interior dos grãos tendem à forma esférica, enquanto os situados nas faces e arestas dos grãos tendem à forma lenticular e, por fim, os poros situados nos vértices dos grãos tendem à forma de tetraedros arredondados, conforme

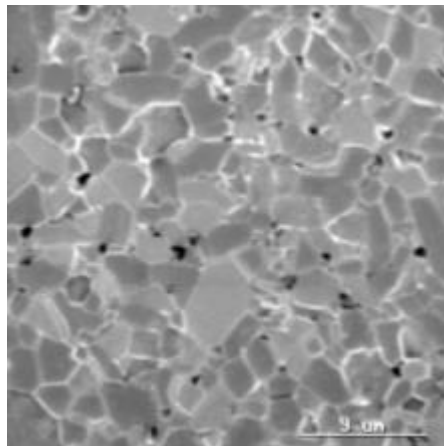
ilustra a Figura 9. Ainda, a Figura 10 exibe a imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida e atacada de uma cerâmica de SiC no estado final de sinterização a 2100 °C.

Figura 9 - Geometria dos poros em função da sua localização.



Fonte: YOSHIMURA e GOLDENSTEIN (2006).

Figura 10 - Imagem de elétrons secundários obtida por MEV da superfície polida e atacada de uma cerâmica de SiC sinterizada a 2100 °C por 1 hora, onde se observa a presença de poros residuais fechados.



Fonte: YOSHIMURA e GOLDENSTEIN (2006).

Por fim, a Tabela 1 apresenta os seis possíveis mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização no estado sólido, os quais levam à formação e ao crescimento do pescoço.

Tabela 1 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço, na sinterização por fase sólida.

Mecanismo	Caminho do transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume	Superfície	Pescoço
3	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço

Fonte: Adaptado de FAHRENHOLTZ (2004).

2.1.2 Densificação e crescimento de grãos

Os mecanismos envolvidos no processo de sinterização são essenciais para compreender como alcançar a microestrutura e as propriedades necessárias de um material cerâmico. Durante a sinterização convencional de um pó compactado, a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente através de mecanismos de difusão atômica. Muitos pesquisadores procuram meios de reduzir o tamanho de grão abaixo de 1 μm na microestrutura final, com o objetivo de melhorar algumas propriedades, como resistência mecânica, tenacidade à fratura, e resistência ao desgaste (CHINELATTO et al., 2012; TEBCHERANI et al., 2003).

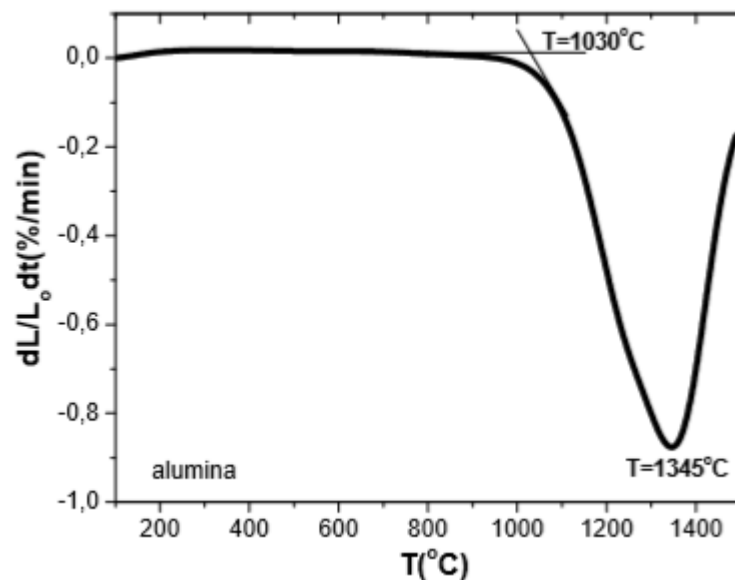
A densificação é um fenômeno que ocorre durante a sinterização e corresponde ao aumento da densidade aparente do material, devido à eliminação de poros tratada no tópico anterior. Esse fenômeno ocorre na sinterização através dos mecanismos 4 a 6 da Tabela 1 (FAHRENHOLTZ, 2004).

Muitas cerâmicas não alcançam densificação total durante o tratamento para sinterização, visto que sempre podem existir poros residuais em suas microestruturas. Com efeito, existe um ponto onde a sinterização não promove mais acréscimo significativo da densidade, em comparação com o progresso do crescimento de grãos, o que deve ser considerado já que para se maximizar a resistência mecânica das cerâmicas deve-se buscar o menor tamanho de grãos possível (FAHRENHOLTZ, 2004; KANG, 2004).

A Figura 11 mostra a taxa de retração linear *versus* temperatura durante o aquecimento no dilatômetro a 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A retração linear tem início a 1030 $^{\circ}\text{C}$ e a taxa máxima de

retração linear ocorre a 1345 °C. Duas regiões diferentes podem ser definidas: a primeira antes do início da retração da amostra abaixo de 1080 °C, e a segunda entre 1080 e 1500 °C em que ocorre a densificação. A taxa máxima de retração do corpo de prova ocorre em 1350 °C (CHINELATTO et al., 2012).

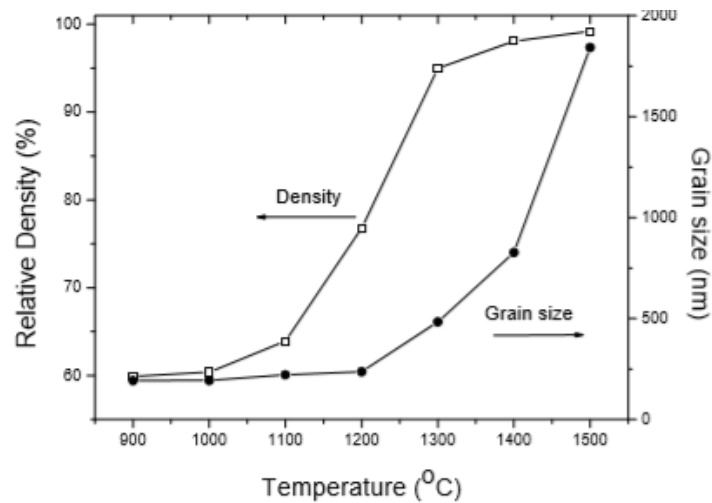
Figura 11 - Taxa de retração linear versus temperatura da alumina no dilatômetro a uma taxa de aquecimento constante de 15 °C/min.



Fonte: CHINELATTO et al. (2012).

O efeito simultâneo da temperatura na densificação e no tamanho de grãos é exibido na Figura 12, onde se pode verificar a faixa de sinterização entre 900 °C e 1500 °C. A densidade relativa começa a aumentar por volta de 1030 °C, como previsto na Figura 12, sendo que um aumento significativo ocorre entre 1100 °C e 1350 °C, sem grandes alterações no tamanho de grãos. Aumentando-se mais a temperatura, nota-se que o comportamento se inverte, pois, a taxa de densificação diminui e a taxa do crescimento de grãos aumenta. Ao final do processo, obtém-se um produto com 96% de densidade relativa e com tamanho médio de grãos de 1800 nm (CHINELATTO et al., 2012).

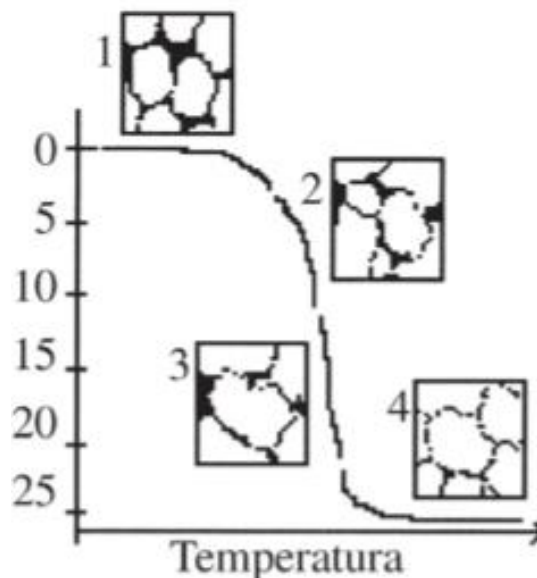
Figura 12 - Densidade relativa versus temperatura e tamanho de grão versus temperatura para o compactado de alumina após a sinterização de 1 hora.



Fonte: CHINELATTO et al. (2012).

De forma esquemática e ilustrativa, pode-se definir a microestrutura esperada em cada etapa da sinterização e crescimento dos grãos, desde a formação do pescoço até a densificação final, conforme a Figura 13.

Figura 13 - Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear.



Fonte: TEBCHERANI et al. (2003).

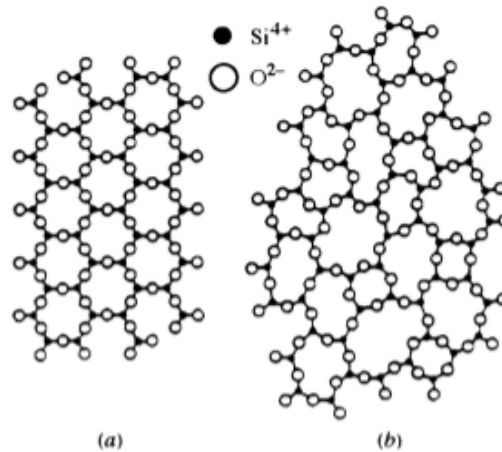
2.2 Vidros

De acordo com a Sociedade Americana de Padronização (ASTM), vidros são definidos como um produto inorgânico da fusão que foi submetido a um resfriamento rápido, enrijecendo-se sem cristalizar. Além disso, existe uma definição mais recente na literatura para os mesmos, proposta por Zanotto & Mauro. De acordo com os pesquisadores, o vidro pode ser considerado um estado condensado da matéria fora do equilíbrio, não cristalino e que possui o fenômeno da transição vítrea. A estrutura atômica dos vidros é similar à do líquido super-resfriado (LSR) que o origina, de forma que relaxam espontaneamente para o LSR. Ainda, em uma escala infinita de tempo, o vidro tende a cristalizar (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Quando se resfria um líquido espera-se que o mesmo se solidifique com a cristalização, ou seja, que sua estrutura atômica se torne periódica e ordenada. No entanto, alguns líquidos, quando resfriados, enrijecem abaixo da temperatura de fusão (ou solidificação, no resfriamento) e da chamada transição vítrea, permanecendo amorfos, ou seja, com uma estrutura atômica desorganizada e sem periodicidade em longas distâncias atômicas. Tal fato é consequência do resfriamento rápido, sem tempo suficiente para que o material se cristalize (BARSOUM, 1997; SCHMELZER; ABYZOV, 2018).

A Figura 14 exhibe esquematicamente a diferença entre o dióxido de silício (SiO_2) no estado sólido ou cristalino, e amorfo, no que diz respeito a sua estrutura atômica.

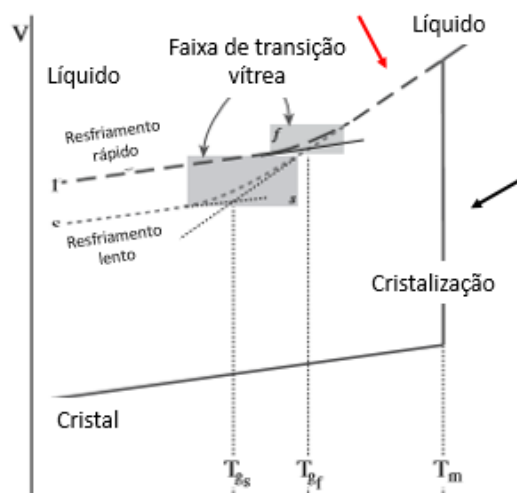
Figura 14 - Estruturas esquemáticas do SiO₂: a) cristalina e b) amorfa. Os tetraedros (SiO₄)⁴⁻ são representados por triângulos de O com Si no centro, compartilhando vértices.



Fonte: BARSOUM (1997).

A sílica cristalina, exibida na Figura 14(a), apresenta ordem de longo alcance, definida pela repetitividade de unidades moleculares ao longo das distâncias. Já a Figura 14(b) representa a sílica amorfa, a qual não possui uma estrutura ordenada, e é definida pela aleatoriedade a partir dos segundos vizinhos. No caso, o vidro constituído de sílica pura possui algumas propriedades muito interessantes, como baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, e baixa condutividade elétrica, além de transparência.

Figura 15 - Volume versus temperatura dos materiais resultante de diferentes formas de resfriamento a partir do estado líquido



Fonte: Adaptado de BARRY e GRAND (2007).

Considere o diagrama de transformação de um material representado na Figura 15 (curva de volume específico *versus* temperatura). Suponha que um líquido esteja acima da temperatura de fusão (T_m) e o mesmo deve ser resfriado. Ao ultrapassar a T_m , o material tende ao seu estado termodinâmico mais estável de um sólido cristalino, conforme o caminho indicado pela seta em preto. Tal efeito pode ser visualizado devido à queda abrupta do volume específico, devido à densidade tipicamente mais alta de sólidos cristalinos em relação à do líquido de mesma composição (CARTER; NORTON, 2007; SHELBY, 2005).

Ainda na Figura 15, outro caminho pode ser seguido pelo líquido, conforme indicado pela seta em vermelho. Neste, o fluido é resfriado abaixo da temperatura de fusão sem se cristalizar, de forma que não ocorre a queda abrupta do volume, e o material encontra-se em um estado líquido super-resfriado. À medida que é ainda mais resfriado, sua viscosidade aumenta, e o rearranjo dos átomos para cristalização é progressivamente dificultado. Se não houver cristalização, dependendo da taxa de resfriamento, os átomos podem ser impedidos de relaxar completamente, desviando-se da estrutura do líquido de equilíbrio metaestável. Nesse momento, observa-se uma mudança de inclinação da curva com a variação da temperatura, até que o aumento da viscosidade impeça completamente a movimentação dos átomos, congelando-os em uma estrutura amorfa rígida (BARSOUM, 1997; CARTER; NORTON, 2007; SHELBY, 2005). A faixa de temperaturas dessa mudança de inclinação é definida como transição vítrea, caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g), obtida na intersecção das retas antes e depois da faixa de transição, conforme indicado na Figura 15 (TROPIN; SCHMELZER; SCHICK, 2011).

Pode-se concluir ainda, pela Figura 15, que a taxa de resfriamento interfere diretamente nas propriedades do vidro, como densidade e T_g . Quando o resfriamento é mais rápido, é possível concluir que o tempo disponível para a relaxação estrutural do material no estado LSR é menor. Assim, o material passa pela transição vítrea em uma T_g mais alta, enrijecendo-se com densidade menor que o mesmo material submetido a um resfriamento mais lento (SHELBY, 2005). Por conseguinte, para obter materiais vítreos pelos métodos tradicionais, a técnica consiste em submetê-los a altas taxas de temperaturas de resfriamento (10^2 - 10^6 K/s), a fim de que não ocorra cristalização (DEUBENER et al., 2018; HASANUZZAMAN et al., 2015; SHELBY, 2005).

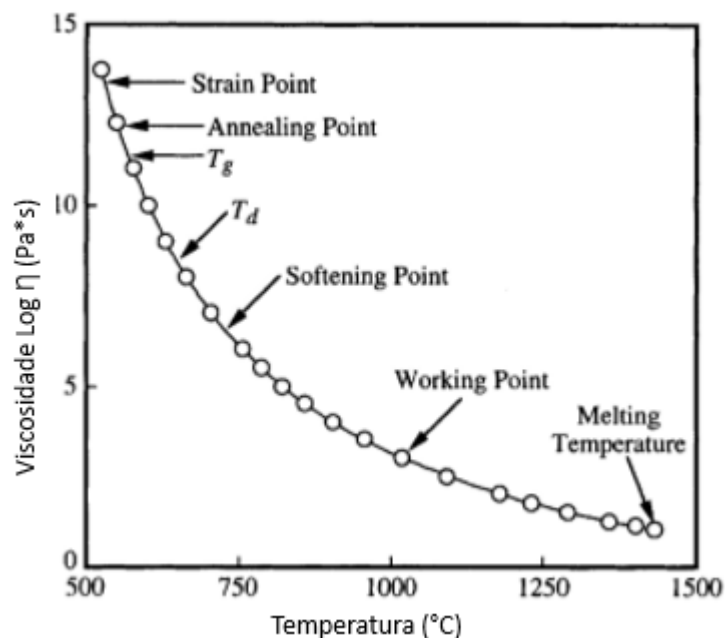
2.2.1 Viscosidade dos vidros

O modelo cinético da formação dos vidros indica que a viscosidade depende da temperatura em que o fluido está, sendo um fator importante para a formação do vidro. Comumente, sabe-se que esses materiais são produzidos com facilidade se: a) a viscosidade for muito alta na temperatura de fusão da fase cristalina ou b) se a viscosidade aumentar rapidamente com o decréscimo da temperatura. Em ambos os casos, a cristalização do material é impedida pela barreira cinética do rearranjo atômico (SHELBY, 2005).

Além de controlar a facilidade de formação do vidro, a viscosidade também auxilia na determinação das condições de fusão necessárias para formar um fundido homogêneo (sem presença de bolhas), da temperatura do recozimento ideal para remover tensões internas e da faixa de temperaturas para a produção de vidros comerciais convencionais (SHELBY, 2005). Um dos modelos mais utilizados para descrever a dependência da viscosidade em função da temperatura, $\eta(T)$, foi proposto por empiricamente por Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), cuja expressão é representada pela Equação 1, onde A , B e T_0 são constantes do material (FULCHER, 1925):

$$\log \eta(T) = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

Figura 16 - Curva típica de viscosidade versus temperatura para um vidro no sistema soda-cal-sílica (NIST Standard No. 710).



Fonte: Adaptado de SHELBY (2005).

Por meio deste modelo, é possível plotar um gráfico, exibido na Figura 16, no qual pode-se obter os pontos de viscosidade correspondentes à (BARSOUM, 1997; CARTER; NORTON, 2007; SHELBY, 2005):

- **Temperatura de fusão (*Melting temperature*):** a temperatura, cuja viscosidade de um fundido tenha como consequência a homogeneização do material. Não é de fato um ponto de fusão no sentido termodinâmico, mas a temperatura ideal de derretimento e homogeneização do material.
- **Faixa de trabalho (*Working range*):** corresponde à faixa de temperaturas na qual a maioria dos vidros é moldada por processos como modelagem, prensagem, entre outros. Ela está localizada entre os pontos de trabalho (*Working point*) e de amolecimento (*Softening point*). Dentro desta faixa de temperaturas o material pode ser facilmente deformado devido a sua fluidez, mas é viscoso o suficiente para manter sua forma após a conformação.
- **Temperatura de deformação dilatométrica (*Dilatometric softening temperature*):** é geralmente definida como o estado no qual a amostra atinge seu comprimento máximo em uma curva Comprimento *versus* Temperatura durante o aquecimento de um vidro.
- **Temperatura de transformação vítrea (*Glass transformation temperature*):** corresponde à temperatura cujas propriedades físicas do vidro, como coeficiente de expansão térmica e calor específico, são alteradas de forma abrupta. Nesse sentido, a transição vítrea pode ser definida como uma mudança de um comportamento rígido do material para um viscoso.
- **Temperaturas superior e inferior de recozimento (*Annealing point* e *Strain point*, respectivamente):** nesta faixa de temperaturas deve ocorrer o recozimento do vidro para o alívio das tensões internas provenientes das etapas anteriores do processo. No entanto, quando comparadas, o tempo necessário para que as tensões sejam aliviadas é pequeno (da ordem de segundos) no *Annealing point*, ao passo que no *Strain point* o tempo será maior (da ordem de minutos).

A Tabela 2 exhibe as viscosidades em que os estados apresentados acima ocorrem no processamento de vidros convencionais.

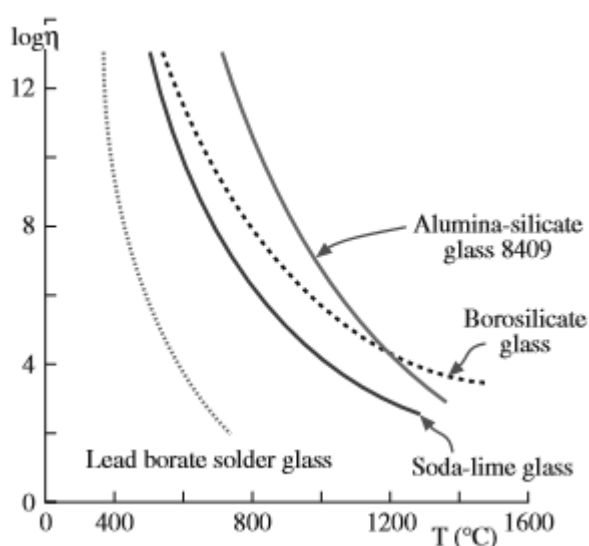
Tabela 2 - Temperaturas de Referência da Viscosidade.

Nome da temperatura de referência	Viscosidade (Pa.s)
Temperatura de Fusão	1 a 10
Ponto de Trabalho	10^3
Ponto de Amolecimento	$10^{6.6}$
Temperatura de Amolecimento Dilatométrica (Td)	10^8 a 10^9
Temperatura de Transformação Vítreia (Tg)	$10^{11.3}$
Ponto superior de Recozimento	10^{12} ou $10^{12.4}$
Ponto inferior de Recozimento	$10^{13.5}$

Fonte: Adaptado de SHELBY (2005).

As diferentes composições de vidros possuem comportamentos distintos no que diz respeito à variação da viscosidade em função da temperatura, como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Curvas de Viscosidade versus Temperatura para diferentes vidros silicatos. A viscosidade é dada em dPa.s.



Fonte: Adaptado de CARTER e NORTON (2007).

A Tabela 3 exibe os pontos de *Strain point*, *Annealing point* e *Working point* de algumas composições de vidros comerciais, assim como suas densidades específicas.

Tabela 3 - Propriedades de vidros comerciais comuns.

Designação	Strain point (°C)	Annealing point (°C)	Working point (°C)	Density (g/cm³)
Silica glass	1050	1120	1600	2,2
96% Sílica glass	820	910	1500	2,18
Aluminoborosilicate	540	580	795	2,36
Borosilicate	515	565	820	2,23
Soda – lime – plate glass	505	548	730	2,46

Fonte: Adaptado de SHAND (1958).

Em vista do exposto acima, a viscosidade e sua dependência da temperatura são muito importantes para a fabricação de um vidro, pois determinam as condições de fusão, o tempo e a temperatura necessários para homogeneizar um fundido, as temperaturas de trabalho e de recozimento, a taxa de devitrificação e, portanto, a taxa de resfriamento crítica para obtenção de vidro, bem como a temperatura de recozimento para alívio de tensões residuais.

2.3 Vitrocerâmicas

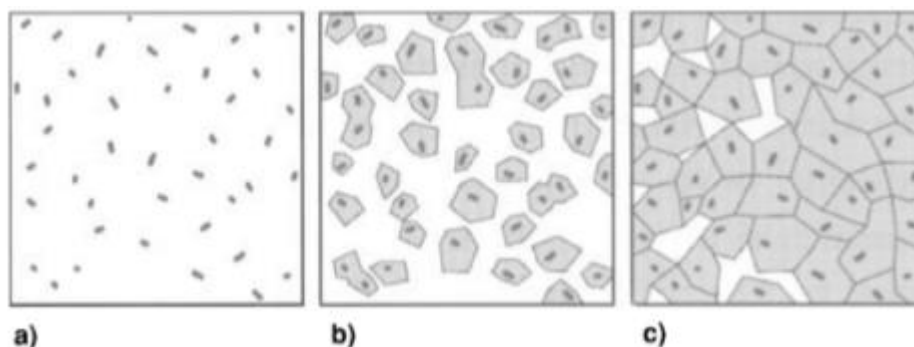
Devido aos estudos realizados em vidros por Donald Stookey, em 1956, uma nova classe de materiais foi desenvolvida, chamada de vitrocerâmicas. Tal descoberta consistiu na cristalização controlada dos vidros, baseada na nucleação e crescimento dos grãos, denominada por “cristalização catalítica” (SAKAMOTO; YAMAMOTO, 2010). Nos primórdios dessa pesquisa, a técnica foi desenvolvida em sistemas de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, os quais tinham 2 a 20% em massa de Dióxido de Titânio (TiO_2). Os vidros foram homogeneamente cristalizados devido ao tratamento térmico e ao efeito do agente nucleante TiO_2 . Após a cristalização, foram constatadas mudanças drásticas nas propriedades dos materiais em questão, como resistência mecânica e expansão térmica (BEALL, 1992; SAKAMOTO; YAMAMOTO, 2010).

Em suma, as vitrocerâmicas consistem em um sólido microcristalino produzido pela devitrificação controlada do vidro. Os vidros são fundidos, moldados e posteriormente submetidos ao tratamento térmico. A base da cristalização controlada reside na eficiência da nucleação interna e ou superficial, as quais permitem o desenvolvimento de grãos finos, orientados aleatoriamente e sem porosidade (BEALL, 1992; LEWIS; METCALF-JOHANSEN; BELL, 1978).

Os materiais vitrocerâmicos comerciais mais bem-sucedidos são silicatos, aluminossilicatos de lítio e aluminossilicatos de sódio, de minérios naturais ou eventualmente escórias. Devido a uma microestrutura mais refinada, com grãos de tamanhos uniformes e mais finos, tais materiais garantem resistências mecânicas e químicas maiores com relação aos vidros que lhe deram origem.

Assim como qualquer material, as propriedades das vitrocerâmicas dependem de sua composição química e microestrutura. A composição química controla a capacidade que o sistema tem quanto à formação do vidro e seu grau de trabalhabilidade. Já a microestrutura, devido à natureza e morfologia das fases formadas, determina as propriedades em geral do material, como dureza, densidade, resistência à corrosão, entre outros. Portanto, é necessário caracterizar a vitrocerâmica no que diz respeito à composição e à microestrutura (BEALL, 1992). A Figura 18, de forma ilustrativa, exibe a evolução da microestrutura de um vidro para a vitrocerâmica.

Figura 18 - Evolução microestrutural de um vidro para uma vitrocerâmica: a) Nucleação; b) Crescimento dos grãos e c) Microestrutura da vitrocerâmica.

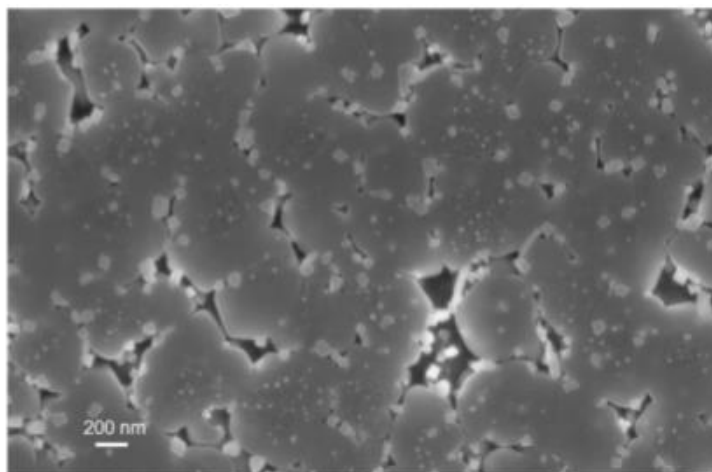


Fonte: HOLAND e BEALL (2002).

As condições de cristalização são geralmente projetadas com base em estudos experimentais. A Figura 19 exibe esquematicamente o processo de tratamento térmico para estes materiais, desde a obtenção do vidro até a vitrocerâmica, a qual indica a relação entre o tempo para a formação de cristais e as temperaturas. Quando o vidro se precipita em várias fases cristalinas, pode-se traçar curvas correspondentes a cada uma. A curva TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) é eficaz para determinar qual a condição de tempo-temperatura para o processo de crescimento das fases cristalinas.

(PRADO; FERREIRA; ZANOTTO, 2005). A Figura 20 apresenta um exemplo de microestrutura típica de um material vitrocerâmico.

Figura 20 - Exemplo de uma microestrutura típica de uma vitrocerâmica, cuja fase cristalina é uma solução sólida de β -espodumênio, produzida com o uso de agentes de nucleação. Imagem obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.



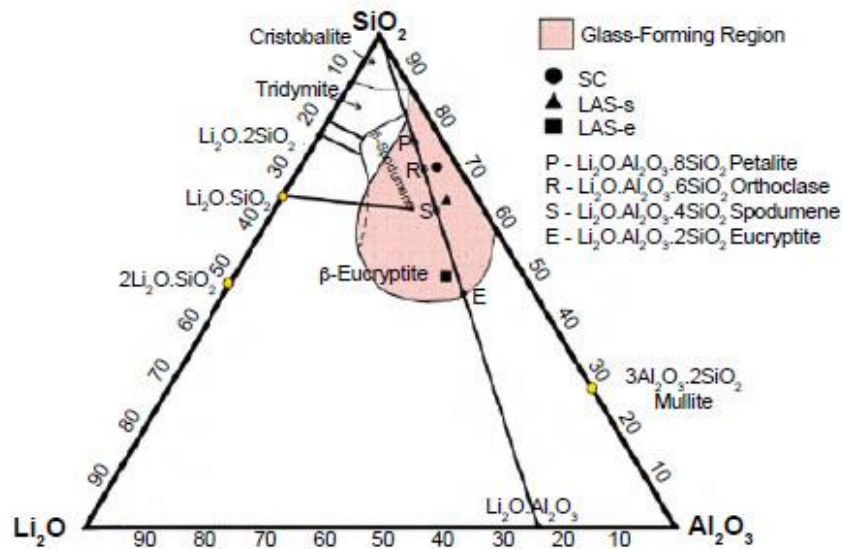
Fonte: DEUBENER et al. (2018).

Um dos materiais mais estudados é derivado do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) conhecido devido às várias aplicações no mercado. Desde 1960, muitos estudos foram realizados a fim de compreender a cristalização e evolução da microestrutura nesse sistema. Foi constatado, a partir de então, que as principais fases cristalinas que podem ser formadas nessa vitrocerâmica são: solução sólida metaestável de β -quartzo, β -eucritita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), β -espodumênio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) e β -petalita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$) (GUEDES; FERRO; FERREIRA, 2001). Vale ressaltar que cada tratamento térmico e composição do vidro resultam em distintas fases cristalinas na microestrutura. Ademais, tais materiais derivados desse sistema apresentam coeficientes de expansão térmica muito baixos ou até negativos (abaixo de $1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), alta resistência ao choque térmico, alta dureza, estabilidade dimensional, entre outras propriedades interessantes (GUO et al., 2006; HOU et al., 2006).

Na produção de materiais vitrocerâmicos de LAS, o teor de sílica é limitado entre 60 e 72% em peso, em cujas composições a fase cristalina β -espodumênio tende a se formar. Sabe-se que teores menores que 60% acarretam em um aumento do coeficiente de expansão térmica e diminuição da resistência mecânica, enquanto teores acima de 72% provocam dificuldade na fusão do material, resultando em vidros não homogêneos (TAKEHIRO; KAZUHIRO;

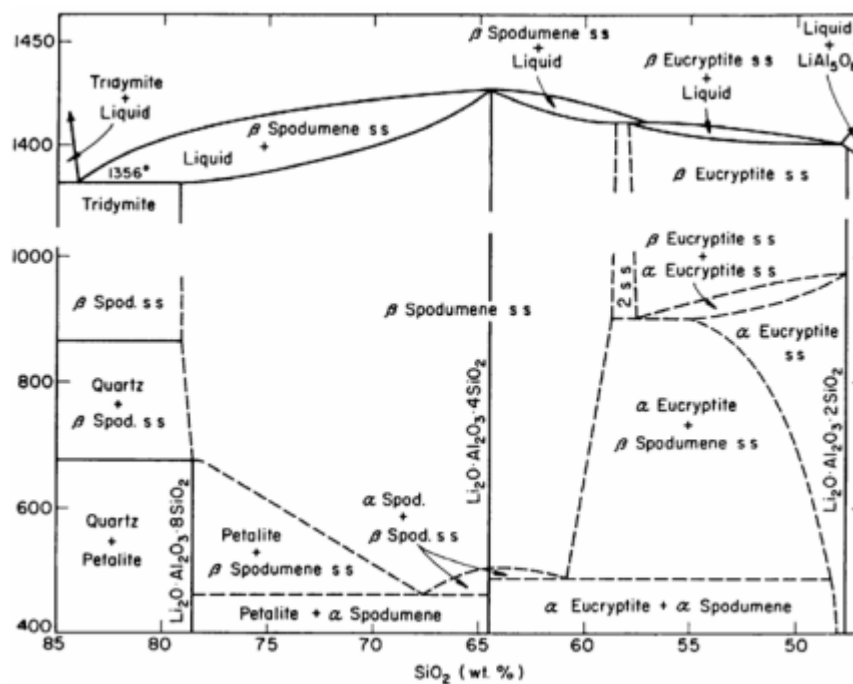
MATSUMOTO, 1989). A Figura 21 exibe o diagrama ternário para o sistema LAS e a Figura 22 mostra o diagrama binário de fases cujas fases variam de acordo com a porcentagem em peso de SiO_2 .

Figura 21 - Diagrama de fase ternário do sistema LAS.



Fonte: REBOUÇAS et al. (2019).

Figura 22 - Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.



Fonte: ROY, ROY e OSBORN (1949).

Por fim, a Figura 23 exibe microestruturas de distintas vitrocerâmicas, A e B, cujas composições em peso são dadas na Tabela 4.

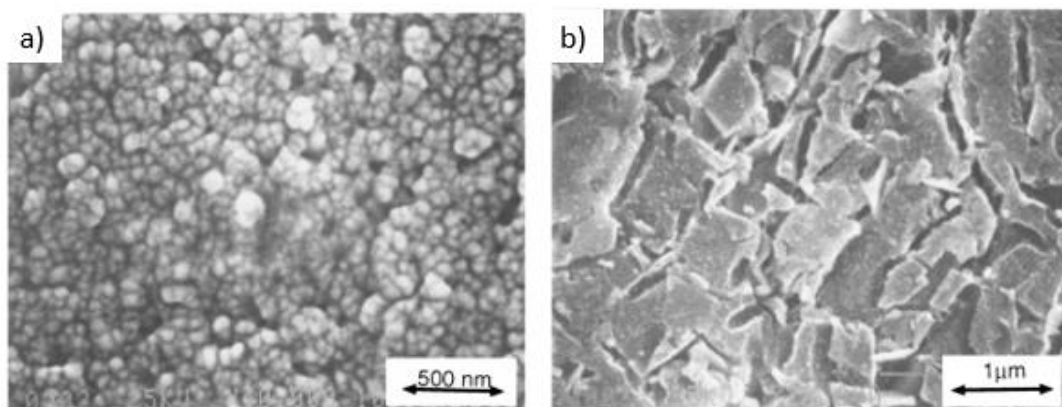
Tabela 4 - Composição química (%p) das vitrocerâmicas A e B.

	SiO₂	Al₂O₃	Li₂O	Outros
A	70,69%	18,04%	3,44%	7,83%
B	70,92%	18,16%	3,29%	7,63%

Fonte: Adaptado de ARNAULT, GERLAND e RIVIÈRE (2000).

Vale ressaltar que os outros óxidos adicionados agregam propriedades importantes nos compostos, como o MgO e ZnO, que melhoram a trabalhabilidade do vidro e os pontos de fusão (“*Melting point*”), e BaO, que garante transparência do material, e TiO₂ e ZrO₂, que funcionam como agentes nucleantes.

Figura 23 - Micrografias SEM: a) Vitrocerâmica A e b) Vitrocerâmica B.



Fonte: Adaptado de ARNAULT, GERLAND e RIVIÈRE (2000).

Na Figura 23, a vitrocerâmica A tem como fase cristalina uma solução sólida de β -quartzo, cujo tamanho médio de grão é 100 nm, definindo-se por ser uma microestrutura de grãos finos, o que garante grande transparência ao material. Ainda, pode-se concluir que os cristais estão aglomerados em forma de *clusters* (ARNAULT; GERLAND; RIVIÈRE, 2000). Já a vitrocerâmica B foi submetida a um tratamento térmico que promoveu a formação da fase cristalina β -espodumênio, caracterizada por cristais mais longos, produzindo-se uma característica opaca ao material, comparada à A (ARNAULT; GERLAND; RIVIÈRE, 2000).

2.4 Modelo de sinterização com cristalização concorrente

A energia de superfície é a força motriz que controla a cinética de sinterização e densificação dos materiais cerâmicos. Isso ocorre devido à redução da área de interface entre as partículas, por meio do fluxo viscoso já mencionado. No entanto, o mesmo mecanismo pode levar à cristalização na superfície das partículas, impedindo o fluxo viscoso. Dessa forma, é necessário controlar a cristalização durante a sinterização das vitrocerâmicas, a fim de que sejam atingidas altas densidades e variedades de microestruturas com diferentes porosidades e frações cristalizadas (PRADO; FERREIRA; ZANOTTO, 2005).

Distintos modelos cinéticos foram propostos para explicar a sinterização no estado viscoso das partículas de vidro, tais como Frenkel (F), Mackenzie e Shuttleworth (MS) e Clusters (PRADO; FERREIRA; ZANOTTO, 2005).

O modelo de sinterização por escoamento viscoso de Frenkel (F) descreve os estágios iniciais (até ~10% de retração linear) da sinterização de partículas esféricas e monodispersas, permitindo-se calcular as taxas de retração durante a sinterização de duas partículas. Tal processo é devido ao aumento do pescoço formado pelo coalescimento e consequente aproximação dos centros das partículas. A energia liberada pela diminuição da área superficial é utilizada para escoamento viscoso, responsável pelo transporte de massa e densificação (PRADO; ZANOTTO, 2002). Além disso, esse modelo é válido para densidades relativas entre 0,6 e 0,8. A Equação 2 exibe o cálculo da densidade relativa.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{corpo}}{\rho_{teórica}} \quad (2)$$

Já o modelo de Mackenzie e Shuttleworth (MS) explica as etapas finais do processo de sinterização, correspondendo a uma matriz líquida contendo poros esféricos monodispersos, cuja densidade relativa está acima de 0,9. Dessa forma, pode-se concluir que existe um intervalo de densidade relativa, entre 0,8 e 0,9, o qual nenhum dos métodos mencionados se aplica. Ademais, não foram consideradas partículas com uma distribuição de tamanhos e cristalização simultânea na superfície (PRADO; ZANOTTO, 2002).

Foi proposto, então, o modelo de Clusters, o qual tem como objetivo descrever o processo completo de sinterização de vidros com cristalização concorrente, trabalhando-se com compactos que possuam uma distribuição de tamanhos de partículas. O mesmo fundamenta-se em três estágios de sinterização, sendo eles:

- **Estágio 1:** Modelo de Frenkel (F);
- **Estágio 2:** Transição Frenkel / Mackenzie-Shuttleworth e
- **Estágio 3:** Modelo Mackenzie-Shuttleworth (MS).

O modelo de Clusters permite que os regimes F e MS ocorram simultaneamente em aglomerados denominados *clusters*, de diferentes tamanhos e distribuições de partículas. Sabendo-se que a taxa de sinterização é dependente de vários fatores, quanto menor o tamanho das partículas, maior a área de superfície contida no volume do *cluster*, consequentemente maior a energia superficial disponível para sinterização. Por fim, o resultado do modelo corresponde à soma da densidade relativa alcançada pelos vários clusters, ponderada pela fração volumétrica de partículas de cada tamanho presente no compacto (PRADO; FERREIRA; ZANOTTO, 2005).

Considerando-se, inicialmente, o modelo de Frenkel, tem-se que a densidade relativa (ρ) nos estágios iniciais da sinterização do compacto é dada pela Equação 3, cuja função tem como termo independente o tempo (t). Vale ressaltar que o modelo descrito é aplicado considerando-se tratamentos isotérmicos e partículas de mesma composição e tamanho (PRADO; FERREIRA; ZANOTTO, 2005; PRADO; FREDERICCI; ZANOTTO, 2003).

$$\rho_{F(t)} = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta r}\right)^3} \quad (3)$$

Conclui-se que a densidade relativa ρ eleva-se conforme o tempo e a energia superficial aumentam e decresce com o aumento da viscosidade e tamanho das partículas (PRADO; FREDERICCI; ZANOTTO, 2003; ZANOTTO; PRADO, 2014a). Por fim, o modelo assume uma sinterização isotrópica, considerando-se um arranjo cúbico de partículas esféricas onde cada uma possui seis pontos de contato.

Atingindo-se estágios mais avançados durante a sinterização, aplica-se o modelo de Mackenzie-Shuttleworth, conforme já mencionado. Caso não tenha ocorrido cristalização durante o intervalo de tempo descrito, a microestrutura esperada deve ser constituída por poros esféricos em uma matriz vítrea. Logo, considerando-se situações ideais, como poros de mesmos tamanhos e sem gases em seu interior, a Equação 4 é aplicada, a qual exhibe a densidade relativa ρ_{MS} em função do tempo. Assim, a taxa de densificação diminui à medida

que a densidade se aproxima da teórica $\rho_{MS} = 1$ (PRADO; ZANOTTO, 2002; ZANOTTO; PRADO, 2014b).

$$\rho_{MS} = 1 - (1 - \rho_0) \exp\left(-\frac{3\gamma t}{2a_0\eta}\right) \quad (4)$$

Na prática, a sinterização é realizada somente acima da temperatura de transição vítrea do material, T_g . Nesta faixa de temperaturas, a viscosidade $\eta(T)$ é descrita pelo modelo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), conforme a Equação 5 (GUTZOW; SCHMELZER, 1995).

$$\eta(T) = \eta_\infty e^{\frac{E_v}{R(T-T_0)}} \quad (5)$$

Por fim, o modelo de *Clusters* proposto sugere que os regimes F e MS podem ocorrer simultaneamente em uma amostra polidispersa com uma distribuição de tamanhos de partícula. Além disso, as partículas menores aglomeram-se entre as maiores, de forma que a taxa de sinterização seja maior nessa região, devido à maior energia de superfície. Portanto, para um compacto, com frações volumétricas v_r de partículas de raio r , a Equação 6 exhibe a cinética de densificação em uma dada temperatura (PRADO; ZANOTTO, 2002):

$$\rho(t) = \frac{\sum[\rho_F \theta(t_{0,8} - t) + \rho_{MS} \theta(t - t_{0,8})]v_r}{\sum[\theta(t_{0,8} - t) + \theta(t - t_{0,8})]v_r} \quad (6)$$

A fim de realizar os cálculos por meio da Equação 6, deve-se primeiramente estimar os tempos $t_{0,8}(r)$ necessários para que o *cluster* de raio r atinja a densidade relativa de 0,8, considerando-se o modelo de Frenkel, cuja retração máxima é de aproximadamente 10%. Assim, pode-se obter a ρ_F a partir da Equação 3 para cada *cluster*, até $\rho_F = 0,8$. Subsequentemente, para densidades relativas acima de 0,8 aplica-se o modelo de Mackenzie-Shuttleworth, conforme a Equação 4. Finalmente, a transição entre o estágio de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é feito por meio das funções degrau $\theta(t_{0,8} - t)$ e $\theta(t - t_{0,8})$, cujos valores vão de acordo com a seguinte regra:

- **Primeiro estágio:** Se $t < t_{0,8}$, então $\theta_f(t_{0,8} - t) = 1$ e $\theta_{ms}(t - t_{0,8}) = 0$
- **Segundo estágio:** Se $t > t_{0,8}$, então $\theta_f(t_{0,8} - t) = 0$ e $\theta_{ms}(t - t_{0,8}) = 1$

Como já descrito previamente, vidros quando sinterizados acima da T_g apresentam nucleação heterogênea, de forma que a cristalização ocorre na superfície das partículas, impedindo o fluxo viscoso e interferindo na cinética de sinterização. Segundo a teoria de JMAK (WEINBERG, 1991), a fração cristalizada α_s deve seguir o modelo expresso na Equação 7:

$$\alpha_s(t) = 1 - e^{-(\pi N_s U^2(t) t^2)} \quad (7)$$

Mueller propôs (Equação 8) que a taxa de densificação decresce na mesma proporção que a fração superficial de vidro diminui com a cristalização (MUELLER; KIRSCH; LORENZ, 1989).

$$\frac{d\rho_c(t)}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} (1 - \alpha_s(t)) \quad (8)$$

Ademais, o modelo de *Cluster* foi aprimorado para tratamentos não isotérmicos, por meio de correções, considerando-se o tempo uma função da temperatura a dada taxa de aquecimento conhecida e constante, conforme a Equação 9:

$$dt = \frac{dT}{q} \quad (9)$$

A Equação 10 apresenta a fração cristalizada para tratamentos não isotérmicos (PRADO; FREDERICCI; ZANOTTO, 2002):

$$\alpha_s(T) = 1 - \exp\left(-\pi \frac{N_s}{q^2} \left(\int_{T_g}^T U(T) dT\right)^2\right) \quad (10)$$

A Equação 11 apresenta o modelo de densificação de Frenkel para tratamentos não isotérmicos (PRADO; FREDERICCI; ZANOTTO, 2002):

$$\rho_{f, c}(T) = \frac{\rho_0}{1 - \left(\frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha(T)}{\eta(T)} dT\right)} \quad (11)$$

E a Equação 12 apresenta o modelo de densificação de Mackenzie-Shuttleworth para tratamentos não isométricos (PRADO; FREDERICCI; ZANOTTO, 2002):

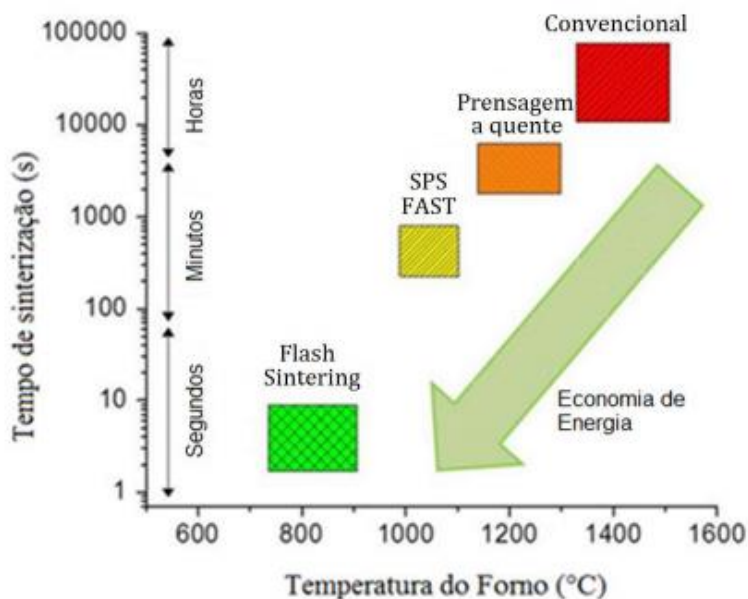
$$\rho_{ms, c} = 1 - (1 - \rho_0) \exp \left(- \frac{3\gamma}{8\alpha_0 q} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)} dT \right) \quad (12)$$

Assim, substituindo-se as Equações 11 e 12 na Equação 6 obtém-se o modelo de *Clusters* de sinterização com cristalização concorrente para tratamentos não isotérmicos.

2.5 *Flash Sintering*

A técnica de *Flash Sintering* foi descoberta em 2010 em um estudo de sinterização de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com 3% mol de ítria (3YSZ) (COLOGNA; RASHKOVA, 2010). Durante este ensaio, o campo elétrico é aplicado diretamente ao corpo de prova e a corrente flui dentro do material, de forma que a sinterização ocorra em uma temperatura abaixo da convencional e em segundos (KUMAR; YADAV; LEBRUN, 2018). A Figura 24 exhibe os tempos e as temperaturas de sinterização de zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria pelas técnicas de *Flash Sintering*, Spark Plasma Sintering (SPS), Field Assisted Sintering Technique (FAST), e prensagem isostática (HIP) a quente em relação à sinterização convencional. Constata-se que o *Flash Sintering* é a técnica mais vantajosa quanto à economia de energia durante o processo de queima, devido ao menor tempo e temperatura de sinterização (COLOGNA; RASHKOVA, 2010).

Figura 24 - Tempo versus temperatura de sinterização por diferentes técnicas de zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria.

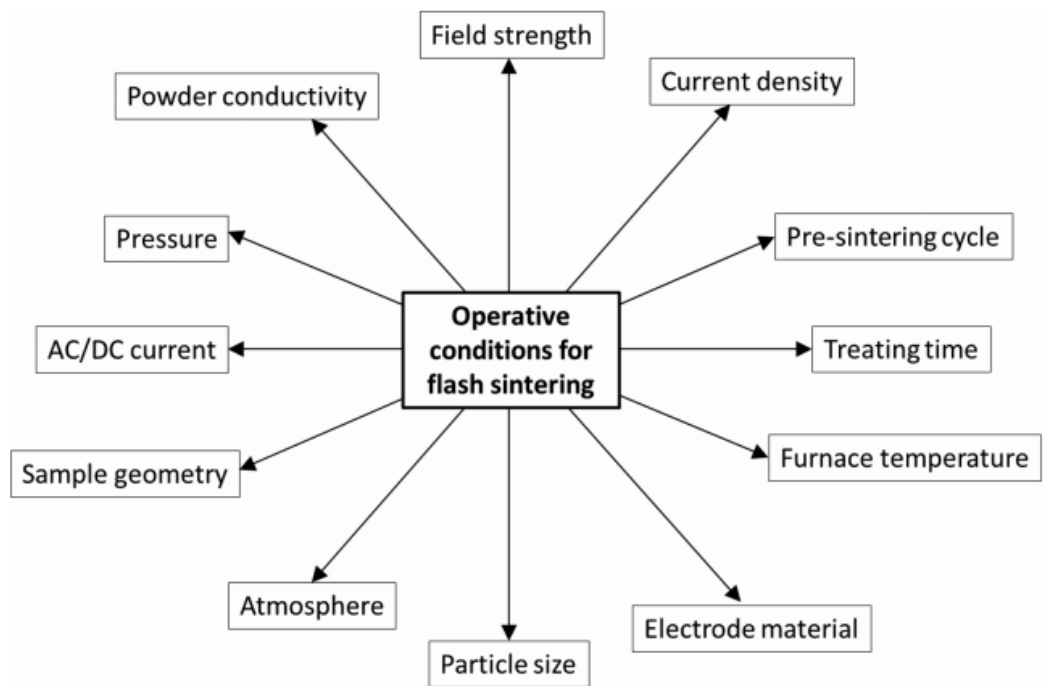


Fonte: Adaptado de COLOGNA e RASHKOVA (2010).

No que tange às vantagens no uso dessa técnica comparada à sinterização convencional, pode-se mencionar a grande redução de tempo e temperatura necessária para a densificação do corpo cerâmico, implicando na redução de energia necessária no processo e menor custo dos equipamentos (BIESUZ; SGLAVO, 2019; KUMAR; YADAV; LEBRUN, 2018). Além disso, ao final da sinterização *flash* do corpo cerâmico, foi constatado que esses materiais possuem uma microestrutura mais compacta (BIESUZ; SGLAVO, 2019; FRANCIS; COLOGNA; RAJ, 2012).

Por outro lado, o processo possui algumas desvantagens. Devido ao modelo experimental desenvolvido para o *Flash Sintering*, detecta-se que existem pontos de concentração de corrente elétrica nos corpos de prova que são submetidos aos ensaios, prejudicando a eficácia dos resultados (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Por fim, devido à complexidade do sistema, muitos parâmetros de ensaios são correlacionados entre si, de forma que precisam ser considerados simultaneamente durante o processo de sinterização *flash*. A Figura 25 exhibe os parâmetros mencionados.

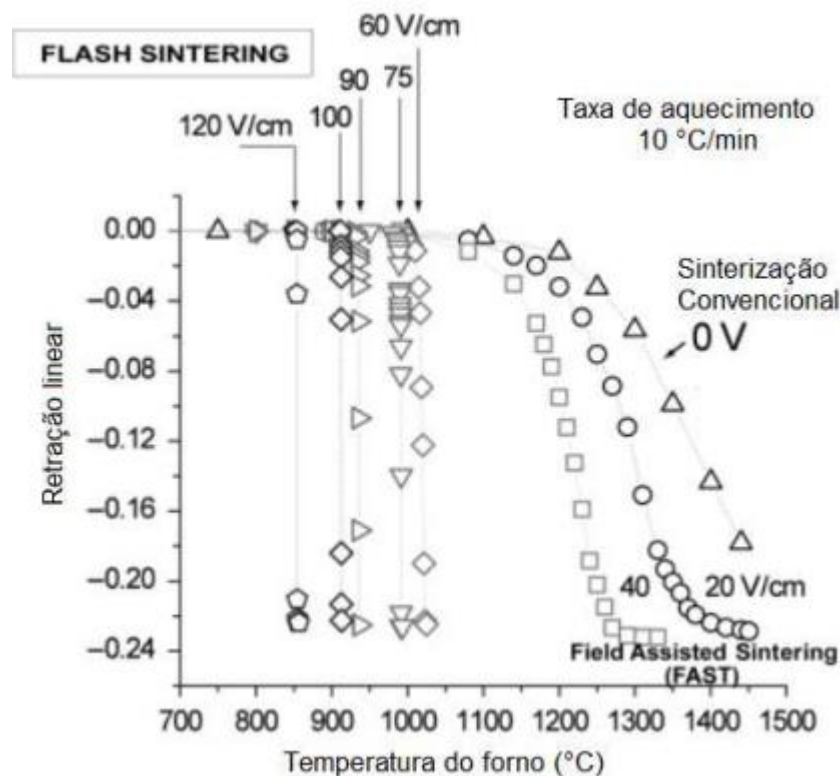
Figura 25 - Parâmetros de processo que influenciam o Flash Sintering.



Fonte: BIESUZ e SGLAVO (2019).

No experimento mencionado (COLOGNA; RASHKOVA, 2010) foi observado que se aplicando um campo elétrico de 120 V/cm, a sinterização ocorre a 850 °C em 5 s. Este resultado foi obtido em temperatura e tempo muito abaixo da sinterização convencional, tendo em vista que a mesma ocorre a 1400 °C com duração de horas de tratamento. Além disso, é possível verificar que com a aplicação do campo elétrico de menor intensidade, como 40 V/cm, o processo é mais lento e a temperatura é maior. Esse regime é denominado FAST, sendo que a diferença entre os dois processos é a intensidade do campo elétrico. A Figura 26 exibe tal comportamento.

Figura 26 - Retração linear de zircônia dopada com 3% mol ítria durante sinterização assistida por campo elétrico de diversas intensidades.



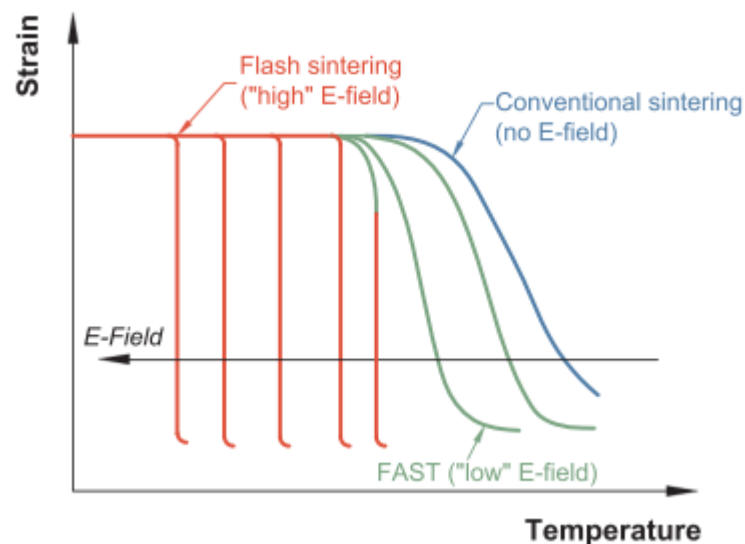
Fonte: Adaptado de COLOGNA e RASHKOVA (2010).

Observando-se a Figura 26, sabe-se que os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Considerando, primeiramente, a sinterização convencional, sem aplicação do campo elétrico, é possível concluir que a sinterização ocorre entre 1200 °C e 1400 °C, obtendo-se uma retração linear de aproximadamente 18%, sem maximizar a densificação. Ao aplicar o campo elétrico, com intensidades de 20 V/cm e 40 V/cm, observam-se mudanças com relação ao comportamento do material tratado sem aplicação do campo. Na primeira condição (20 V/cm) a sinterização ocorre entre 1100 °C e 1400 °C, já na segunda (40 V/cm) ocorre entre 1050 °C e 1270 °C. Observa-se, ainda, que em ambos os casos a retração linear foi de aproximadamente 24%, resultado superior à sinterização convencional. Por fim, com intensidades maiores de campo elétrico, nota-se a queda brusca da curva, indicando que ocorreu o *Flash Sintering* (SORTINO; ANDREA; RISHI, 2018). Verifica-se que a temperatura de sinterização diminui à medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada, sendo que a menor temperatura de sinterização (850 °C) corresponde à aplicação de 120 V/cm. Esse fenômeno pode ser explicado devido à redução da energia livre de Gibbs para formação de defeitos próximo aos contatos entre as partículas, permitindo a

formação do pescoço e aumentando a taxa de densificação (DONG; CHEN, 2015; RAJ, 2012).

Este processo é mostrado de forma esquemática na Figura 27, a qual exhibe nitidamente a região de transição entre o FAST e o *Flash Sintering*.

Figura 27 - Campo elétrico versus Temperatura do forno para as amostras submetidas a diferentes campos elétricos.



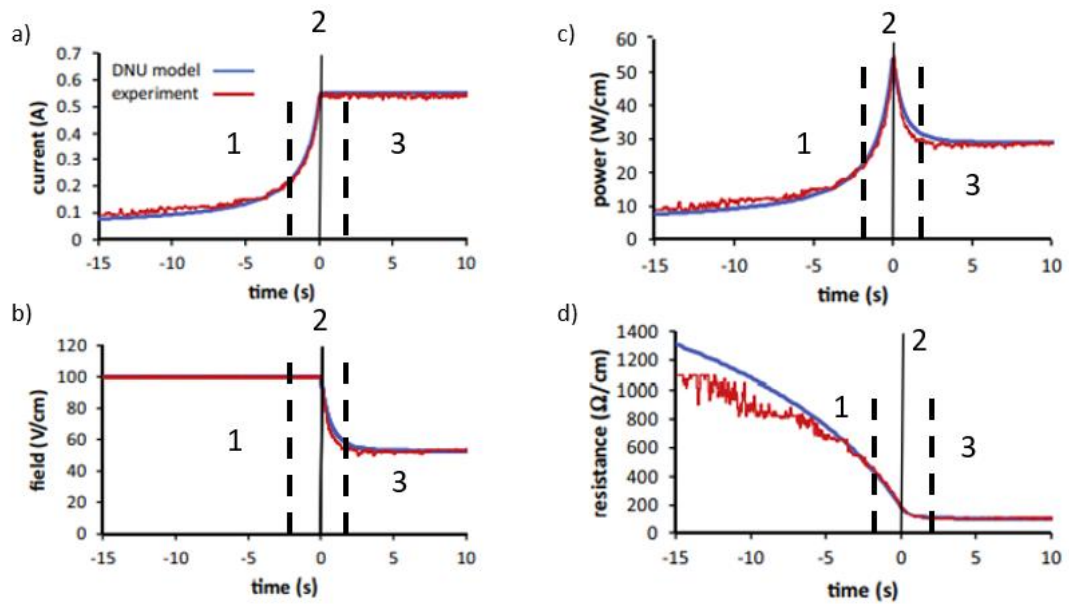
Fonte: BIESUZ e SGLAVO (2019).

Por outro lado, busca-se entender como ocorre o *Flash Sintering*. No que diz respeito aos fenômenos que acontecem durante o processo, podem-se destacar (BIESUZ; SGLAVO, 2019):

- Dissipação de energia devido ao efeito Joule;
- Aumento da condutividade elétrica e
- Emissão de luz.

A Figura 28 exhibe os comportamentos de corrente, tensão, potência dissipada e resistência em função do tempo de uma amostra de 3YSZ. Três estágios podem ser determinados por meio da curva apresentada, observados comumente em pós cerâmicos compactados durante o *Flash Sintering*.

Figura 28 - Comportamentos da corrente, tensão, potência e resistência elétrica em função do tempo durante os três estágios do Flash Sintering.



Fonte: Adaptado de TODD (2015).

O estágio 1, apresentado na Figura 28, corresponde aos momentos iniciais do *Flash Sintering*, no qual é possível observar um discreto aumento da potência dissipada e corrente conduzida pela amostra, provocando o aquecimento da amostra por efeito Joule. Consequentemente, o aquecimento diminui a resistividade elétrica, proporcionando maior condução de corrente elétrica. Tal momento é denominado por tempo de incubação e a tensão é limitada pela fonte (TODD, 2015).

No estágio 2 nota-se que a corrente e potência dissipada atingem valores máximos, indicando a ocorrência do *flash*. Esta, por sua vez, é dominada pelo aumento de condutividade elétrica na amostra através do aumento repentino da corrente. Ainda, do ponto de vista microscópico, é neste momento que ocorrem as altas taxas de transporte de massa, que pode ser de quatro a cinco ordens de magnitude maior que na sinterização convencional. Tal efeito é a causa da emissão de luz constatada nos ensaios (HOLLAND, 2021).

Por fim, a fonte tem a função de promover a diminuição da tensão, a fim de estabilizar a amostra, caracterizando o estágio 3. Em amostras cristalinas, tal estágio pode durar o tempo necessário para a máxima densificação do corpo cerâmico (TODD, 2015).

Outro fator importante que deve ser levado em consideração durante o procedimento experimental diz respeito à influência do tamanho de grãos durante o *Flash Sintering*. Constatou-se que tamanhos de grãos menores proporcionam melhores taxas de difusão das

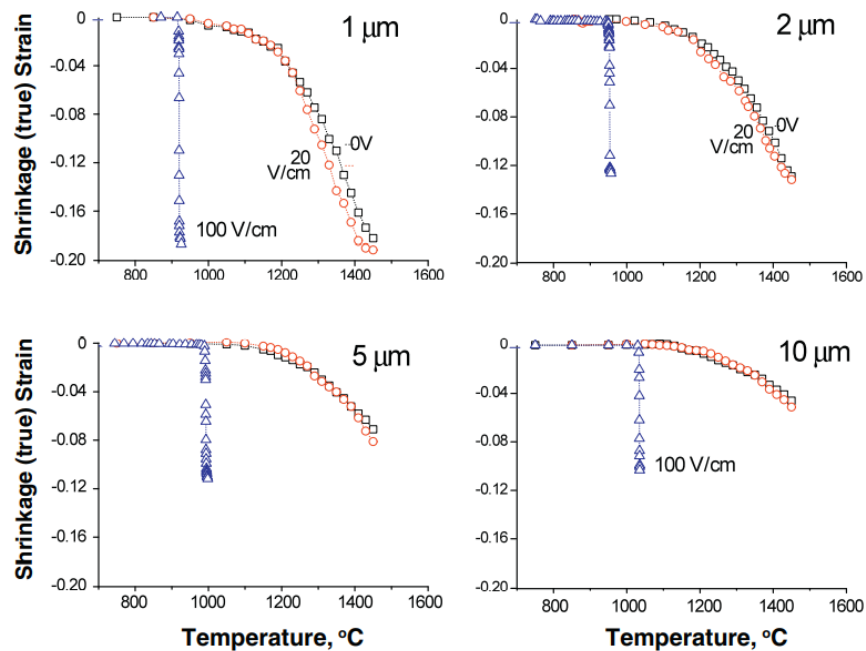
partículas, devido ao maior número de contato entre elas, diminuindo o limiar para que o *flash* ocorra. A Tabela 5 exibe o comportamento de sinterização do compacto cerâmico 3YSZ, com a aplicação de um campo elétrico de 100 V e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Já a Figura 29 exibe o comportamento de sinterização para o mesmo material, mas alterando-se também o campo elétrico aplicado (FRANCIS, COLOGNA, RAJ; 2021)

Tabela 5 - Resultados de Flash Sintering nas amostras de 3YSZ com diferentes granulometrias.

Tamanho máximo de grão	Densidade à verde	Temperatura do Flash (forno)	Densidade Final
1 μm	55%	920°C	96%
2 μm	57%	955°C	84%
5 μm	58%	990°C	82%
10 μm	59%	1040°C	82%

Fonte: FRANCIS, COLOGNA e RAJ (2021).

Figura 29 - Comportamento de sinterização em amostras de 3YSZ com diferentes tamanhos de partículas, variando-se o campo elétrico.

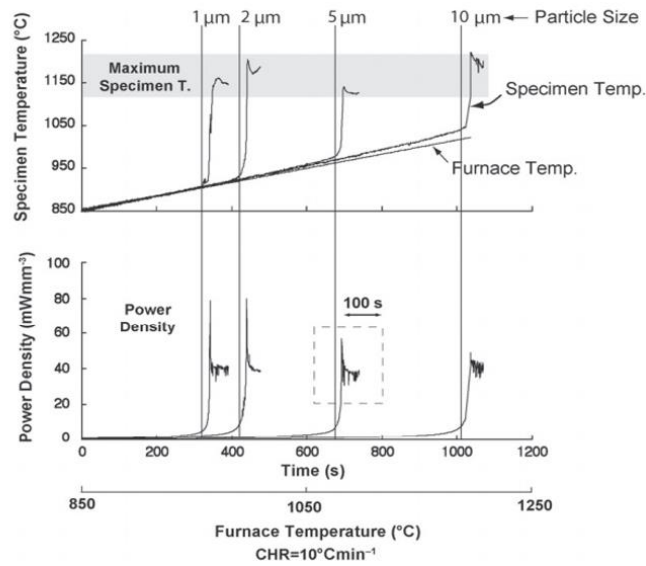


Fonte: FRANCIS, COLOGNA e RAJ (2021).

Por meio das análises dos dados apresentados, observa-se o efeito do tamanho das partículas na densificação e temperatura a qual o *flash* ocorre. No entanto, vale ressaltar que

tal fator granulométrico não possui influência na temperatura final das amostras, conforme a Figura 30 (FRANCIS, COLOGNA, RAJ; 2021).

Figura 30 - Comparativo entre temperatura do forno e das amostras durante o Flash Sintering.

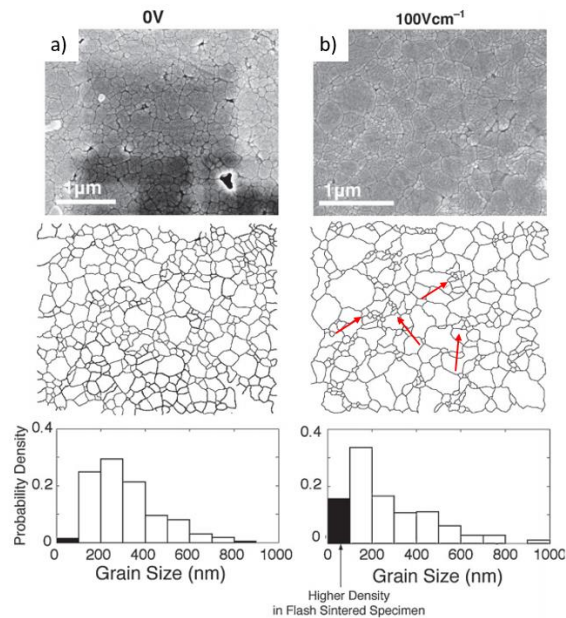


Fonte: FRANCIS, COLOGNA e RAJ (2021).

Por fim, do ponto de vista microscópico, a Figura 31 exibe as microestruturas após a sinterização convencional e por *Flash Sintering*, ainda para o mesmo pó cerâmico.

Figura 31 - Micrografias para amostras de 3YSZ de tamanho máximo de partículas de 1 μm:

a) Sinterização convencional e b) Flash Sintering.



Fonte: FRANCIS, COLOGNA e RAJ (2021).

Por meio da Figura 31, pode-se verificar o efeito do *flash* na microestrutura do material. Observa-se que o pó submetido ao *flash* possui uma maior quantidade de grãos menores que 100 nm, quando comparado ao material sinterizado de forma convencional. Tais grãos estão dispostos de forma aglomerada, conforme indicada pelas setas em vermelho. Isso se deve ao fato do *flash* garantir maior difusão atômica durante o processo, facilitando a nucleação de novos grãos na superfície dos poros existentes no compactado cerâmico (FRANCIS, COLOGNA, RAJ; 2021).

Conclui-se, portanto, que o *Flash Sintering* é uma tecnologia de sinterização assistida por corrente elétrica, caracterizada pela rápida densificação e os fenômenos mencionados anteriormente. Soma-se a isso o fato de que o *flash* ocorre quando há dissipação de energia elétrica pelo corpo cerâmico (RAJ, 2012; TODD et al., 2015).

Assim sendo, frente a revisão bibliográfica apresentada, o desafio científico deste projeto de pesquisa está relacionado em entender a influência da aplicação de campo elétrico na sinterização das vitrocerâmicas, especificamente à base de óxido de sílica e óxido de lítio.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do Material

Para fins comparativos, foram realizados os ensaios de *Flash Sintering* em dois materiais distintos, sendo eles o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ou LS_2) e um composto constituído por 70% de SiO_2 e 30% de Li_2O , em mol, contendo mais SiO_2 que o LS_2 proposto para a pesquisa. O segundo composto foi denominado L_3S_7 . Para tanto, as matérias-primas utilizadas neste procedimento experimental foram: óxido de silício (SiO_2) e carbonato de lítio (Li_2CO_3). Este, por sua vez, fornecerá ao sistema o óxido de lítio (Li_2O), por meio da reação de decomposição da Equação 13.



Assim, para obter as proporções estequiométricas corretas das matérias-primas em cada formulação, é necessário calcular a perda de massa devido à decomposição do carbonato de lítio. A Tabela 6 exibe as massas molares e as densidades dos óxidos e carbonato utilizados na formulação.

Tabela 6 - Massa molares e densidades dos componentes das formulações.

Óxido	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Li_2O	29,88	2,01
SiO_2	60,08	2,65
Li_2CO_3	73,89	2,11

Fonte: Próprio Autor.

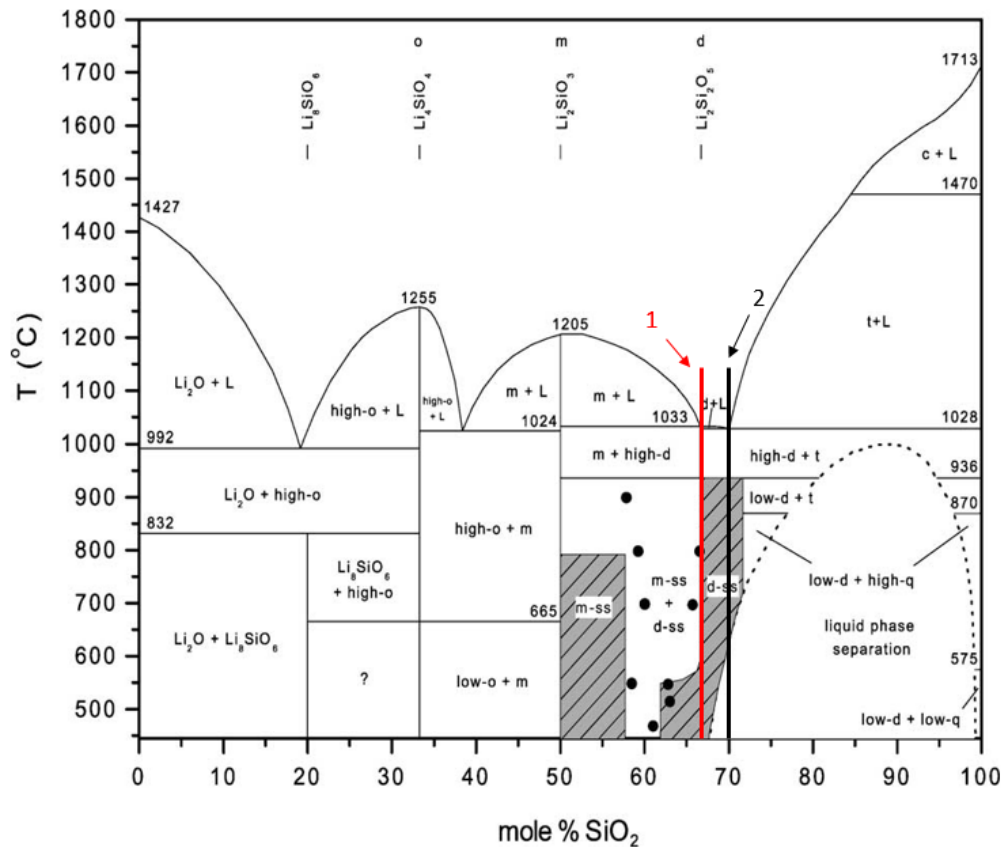
As proporções dos óxidos nos compostos estudados são mostradas na Tabela 7. Tais composições são indicadas no diagrama de fases do sistema $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 32). A seta em vermelho indicada pelo número 1 denomina o composto LS_2 , e a seta em preto indicada pelo número 2 mostra o composto L_3S_7 .

Tabela 7 - Proporção estequiométrica dos óxidos para cada material, em % massa e % mol.

	LS ₂		L ₃ S ₇	
	% mol	% massa	% mol	% massa
SiO ₂	66,6%	80,1%	70%	82,4%
LiO ₂	33,3%	19,9%	30%	17,6%

Fonte: Próprio Autor.

Figura 32 - Diagrama de fases do sistema LiO₂-SiO₂ com as composições estudadas neste trabalho indicadas pelos números 1 e 2 (setas vermelha e preta).



Fonte: Adaptado de Mahmoud (2007).

A Tabela 8 exibe a quantidade em massa dos componentes das misturas preparadas para fusão. A perda de massa devido a reação de decomposição do Carbonato de Lítio (Equação 13) corresponde a 59,6%.

Tabela 8 - Quantidade em massa dos óxidos para cada composto cerâmico.

	LS ₂	L ₃ S ₇
Massa final (g)	200,00	200,00
SiO ₂	160,17	164,80
Li ₂ CO ₃	98,49	87,04

Fonte: Próprio Autor.

As matérias-primas foram separadas em quantidades um pouco maiores que as necessárias nas formulações e colocadas em estufa para eliminação da umidade, a 150 °C durante 6 h. Foi constatado, por meio deste experimento, que o Li₂CO₃ perdeu 2,17% em massa devido à umidade, enquanto o SiO₂ somente 0,01%. Isso se deve às diferentes afinidades químicas dos compostos à umidade atmosférica.

Posteriormente, os óxidos foram misturados em um recipiente de alumina e homogeneizados por rolagem em um moinho com esferas de alumina, em meio líquido de 150 ml de álcool isopropílico como solvente, para ambas as composições (LS₂ e L₃S₇). O processo de homogeneização teve duração de 36 h a uma velocidade constante de 12 rpm. O Moinho de jarros utilizado corresponde ao modelo Solab SL 34/4.

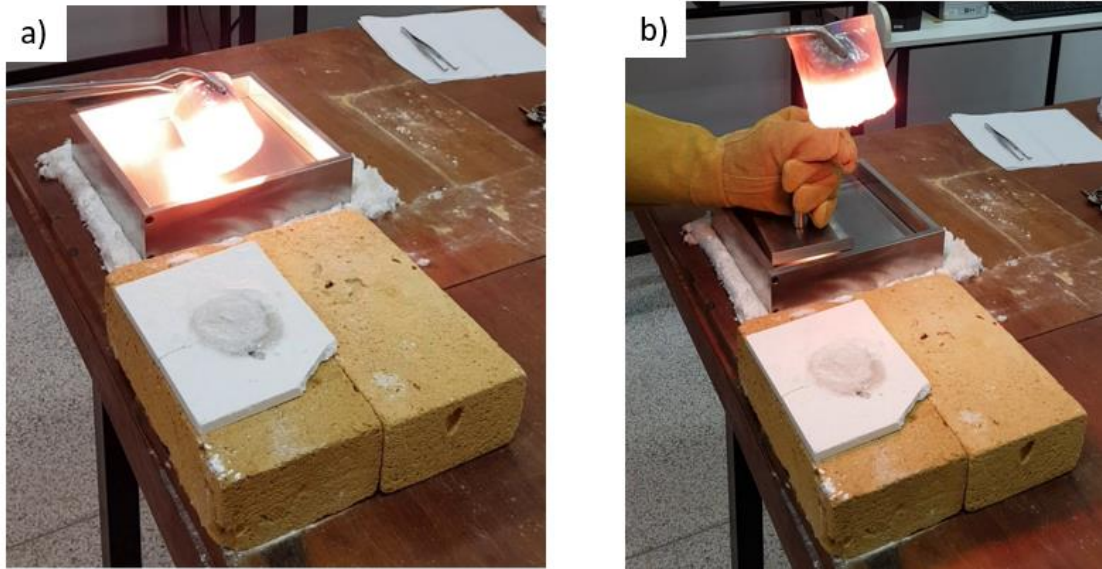
Ao final do processo de homogeneização, o álcool isopropílico foi evaporado em estufa a 100 °C por 12 h e a mistura seca de pós coletada. As misturas foram então fundidas em cadinho de platina, para obtenção dos vidros. O forno utilizado corresponde ao modelo DeITech, Inc.

O forno foi programado para atingir a temperatura de 1500 °C a uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/minuto, para ambas as composições (LS₂ e L₃S₇). Em cada caso, o cadinho de platina foi inicialmente preenchido pela mistura em ¼ de seu volume. Após chegar à temperatura final, o restante do material foi adicionado em parcelas, ou seja, a cada 20 minutos era colocada uma pequena quantidade da mistura e o forno fechado para fusão da mesma. Este procedimento tem como intuito evitar o derramamento do vidro fundido para fora do cadinho, devido a possível espumação causada pelo desprendimento do gás carbônico proveniente da reação de decomposição do carbonato de lítio. Finalizada esta etapa, o vidro fundido foi mantido à 1500 °C por 4 h para garantir a homogeneização do mesmo.

Por fim, foi realizado o vertimento do líquido sobre uma placa de aço inoxidável à temperatura ambiente, e a prensagem manual da gota vertida com outra placa grossa do mesmo material, para promover o seu resfriamento rápido e impedir que o vidro se

crystalizasse. Tal técnica é conhecida como “*splat cooling*”. A Figura 33 exibe o processo de vertimento do material e seu resfriamento por pressão para obtenção de vidro.

Figura 33 - a) Processo de vertimento e b) resfriamento por pressão para obtenção de vidro.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 34 exibe os discos vítreos formados após o resfriamento. Verifica-se que não há presença de cristais visíveis na superfície do material.

Figura 34 - Discos do material L_3S_7 vítreo.



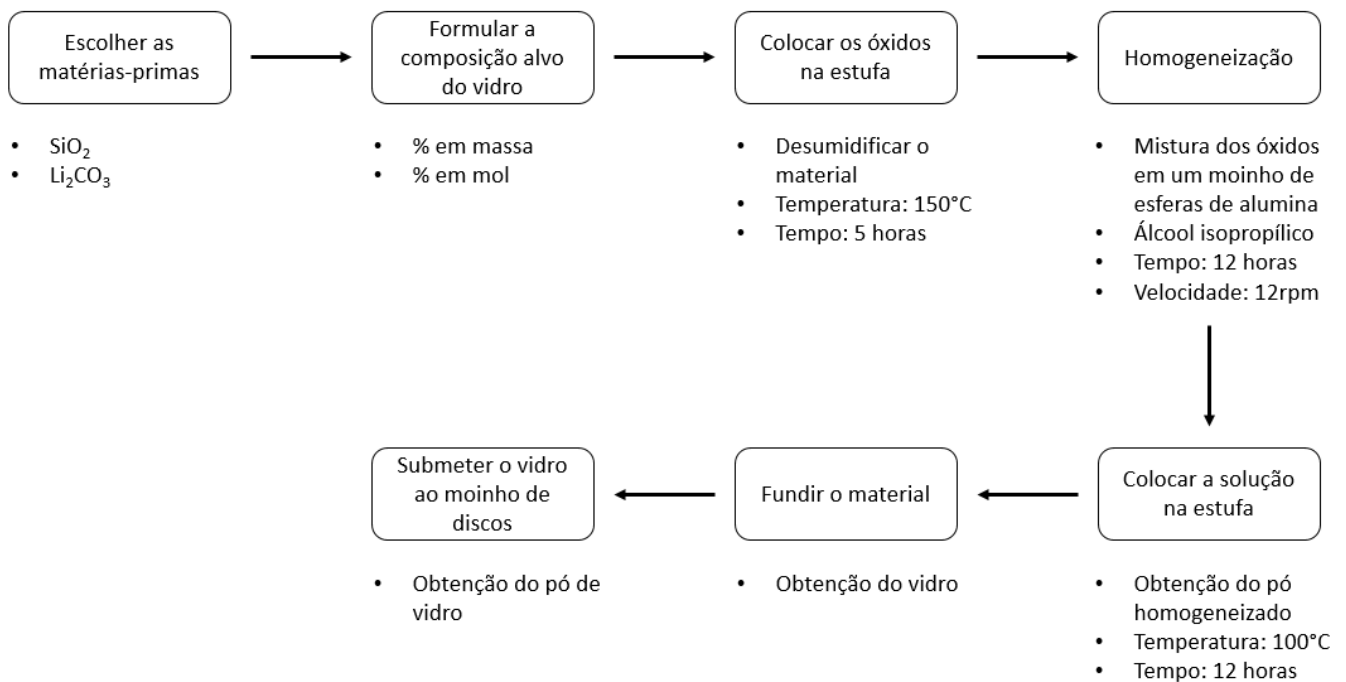
Fonte: Próprio Autor.

Posteriormente, parte dos discos vítreos foi triturada, para obtenção do pó do material a ser utilizado nos ensaios de *Flash Sintering*. Para tanto, primeiramente foi utilizado um sistema manual com pistilo em aço inoxidável para trituração grosseira inicial. O material foi então pulverizado em um moinho de discos rotativos de zircônia Fritsch Pulverisette 13, garantindo um particulado fino.

Por fim, o material foi armazenado em uma embalagem plástica hermeticamente fechada e acondicionado em um dessecador com sílica-gel para minimizar o contato do pó de vidro com a umidade atmosférica.

A Figura 35 exibe o fluxograma do procedimento para a obtenção do pó de vidro.

Figura 35 - Fluxograma do processo para a obtenção do pó de vidro.



Fonte: Próprio Autor.

3.2 Preparação das amostras

Para obtenção de corpos de prova para os ensaios de dilatométrica e *Flash Sintering*, foi aplicado o procedimento de preparação descrito a seguir. Primeiramente, adicionou-se uma solução aquosa 8% em massa de poliacetato de vinila (PVA) ao pó, como ligante, para garantir ao compacto maior coesão após a prensagem. A solução de PVA foi então adicionada em uma concentração de 1% em peso em relação à massa da amostra. A Figura 36 mostra o almofariz de ágata com pistilo utilizado para a mistura. Ácido oleico foi utilizado como lubrificante no molde. Sua utilização evita a delaminação, que diminui a resistência à verde

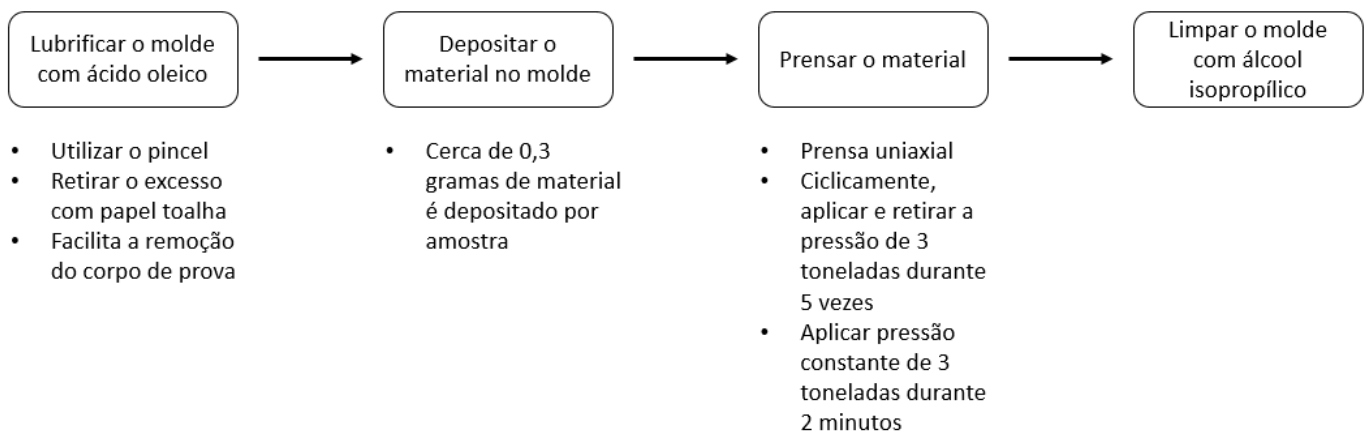
do corpo de prova e causa trincas na peça. A Figura 37 exhibe o fluxograma do procedimento para a obtenção dos corpos de prova utilizados nos ensaios mencionados. A Figura 38 exhibe a prensa hidráulica e o molde em execução. O corpo de prova obtido ao fim deste processo é apresentado na Figura 39. Já a Figura 40 exhibe o desenho técnico do mesmo.

Figura 36 - Almofariz de ágata com pistilo.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 37 - Fluxograma do processo para obter os corpos de prova.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 38 - Sistema prensa hidráulica Bovenau e molde metálico.



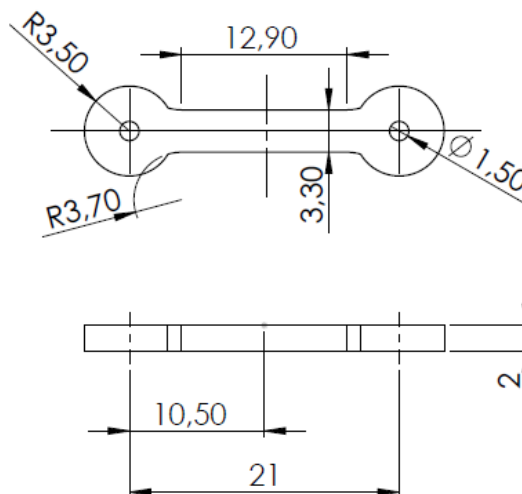
Fonte: Próprio Autor.

Figura 39 - Corpo de prova obtido ao fim do processo.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 40 - Desenho técnico mecânico do corpo de prova.



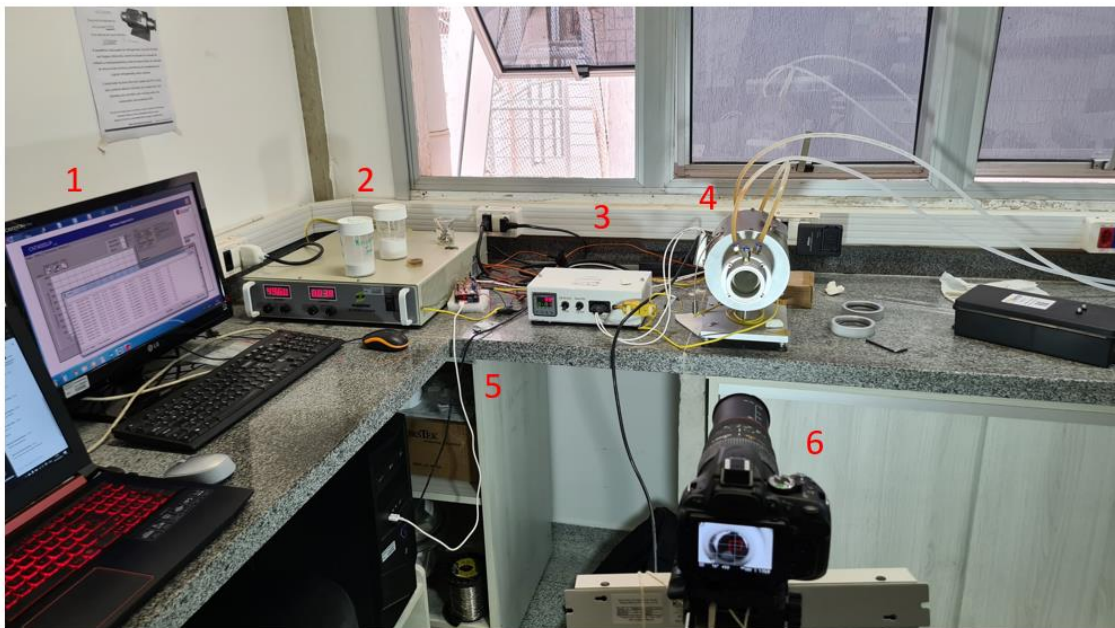
Fonte: Próprio Autor.

3.3 Sinterização

3.3.1 Ensaio de *Flash Sintering*

No estudo da sinterização por *flash*, foi utilizado um sistema construído no próprio laboratório e aprimorado pela equipe de pesquisadores envolvidos no atual projeto. O sistema é constituído por seis componentes independentes, os quais possuem distintas funções. O conjunto é exibido pela Figura 41, cujos componentes estão indicados pelos números em vermelho.

Figura 41 - Sistema eletrônico para o monitoramento do Flash Sintering.



Fonte: Próprio Autor.

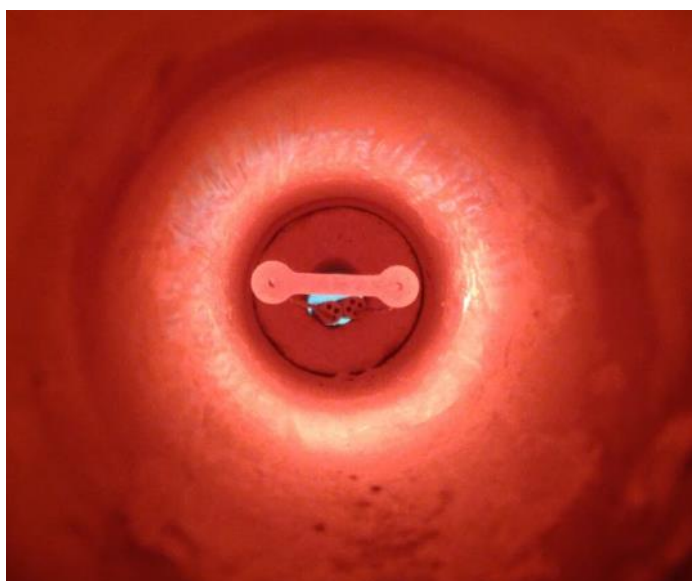
Os números em vermelhos exibidos na Figura 41 correspondem a:

- 1) O computador possui a função de exibir em tempo real as leituras registradas em uma placa baseada em Arduino de tempo, temperatura, corrente elétrica e tensão, sendo possível sincronizar os dados obtidos durante o ensaio e o vídeo dos experimentos. Além disso, nele é possível configurar o controlador de temperatura.
- 2) Fonte de alimentação modelo FCC 175-50i LED, da fabricante Supplier. Possui capacidade de aplicação de tensões num intervalo entre 0 a 500 V em corrente contínua.

- 3) Controlador de temperatura CNT 400 da fabricante INCON. Possui a função de controlar a temperatura e a taxa de aquecimento do forno.
- 4) Forno desenvolvido pela WT Indústria, cujo modelo é ‘Forno tubular horizontal 1200°C para instrumentação’. O mesmo possui abertura por ambos os lados, fechadas por janelas de vidro de sílica.
- 5) O controlador é um Arduino Uno com módulos de leitura de termopar, gravação de dados em cartão SD, leitura de tensão e um módulo próprio com MOSFET para cortar a corrente rapidamente, sem a necessidade de interferência da fonte.
- 6) Câmera Nikon D5200 com objetiva AP0 G70-300mm Macro, Sigma, utilizada para gravar os ensaios em vídeo.

Para a realização do ensaio, uma amostra é colocada no interior do forno presa pelas extremidades a dois fios de platina que garantem sua sustentação na região de tratamento, impedindo o contato com a parede do forno. O forno é então fechado na abertura dianteira e aciona-se o sistema de resfriamento que protege o anel de vedação de borracha. A Figura 42 apresenta o corpo de prova no interior do forno durante o ensaio.

Figura 42 - Corpo de prova suspenso no forno pelos fios de platina durante um ensaio de Flash Sintering.



Fonte: Próprio Autor.

Posteriormente, a fonte é ligada, com a tensão e a corrente elétrica em 0 V e 0 A, respectivamente, para evitar acidentes durante o procedimento. Após a conexão dos

componentes, configura-se a voltagem a qual o ensaio será realizado, bem como o valor da corrente elétrica de corte.

Deve-se, ainda, configurar o controlador de temperatura do forno, para que o mesmo aqueça a uma taxa constante, no presente caso de 10 °C/min. Com isso, a placa Arduino pode ser ligada, dando início à captura de dados, como: tempo, intervalo entre as medidas, diferença de potencial entre os terminais (voltagem) e corrente elétrica através do corpo de prova. O registro da corrente é de extrema importância para a visualização do momento que ocorre o *Flash Sintering*, devido ao seu aumento repentino.

Por fim, os dados registrados durante o ensaio são gravados para análise, possibilitando identificar o momento em que ocorre o *Flash Sintering*, por imagem, e relacioná-lo com os dados registrados pelo sistema em Arduino.

Foram realizados dois ensaios (réplicas) de *Flash Sintering* para cada diferença de potencial elétrica (DDP) escolhida: 350, 400, 450 e 500 V, para ambos os materiais, L₃S₇ e LS₂. Buscou-se verificar o efeito da variação da intensidade do campo elétrico na sinterização desses materiais.

3.3.2 Ensaio de Sinterização Convencional

Este ensaio apresenta um procedimento experimental muito semelhante ao anterior, alterando-se somente algumas configurações de processo, como a programação do forno, da câmara e a não utilização da fonte de energia, tendo em vista que não é aplicado campo elétrico nesta etapa. O forno é configurado para aquecer a 10 °C/minuto em modo constante, até atingir 1000 °C, e este patamar é então mantido por 10 min.

Foram realizados ensaios de dilatométrica em dois corpos de prova de cada material, L₃S₇ e LS₂.

As retrações dos materiais foram medidas utilizando o Software desenvolvido pelo pesquisador João Murdiga (MURDIGA, 2021). De forma sucinta, o algoritmo possui a função de captar as imagens do corpo de prova, por intermédio do vídeo, durante a sinterização e realizar o cálculo da retração da amostra.

3.4 Caracterização

3.4.1 Distribuição granulométrica

A caracterização da distribuição granulométrica do pó do vidro é primordial para assegurar a estabilidade dimensional dos corpos de prova após compactação, bem como a maximização do efeito *Flash Sintering* no mesmo. Sabe-se que a sinterização por *flash* tem eficiência máxima quanto menor o tamanho de partícula, devido ao maior número de contatos entre partículas. Tal fato foi abordado na seção 2.5. Os materiais utilizados na caracterização foram: água destilada, pó de vidro a ser caracterizado e agente dispersante Darvan-C. O equipamento utilizado corresponde ao Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus.

No que tange à técnica empregada, o processo para obtenção da distribuição granulométrica foi composto por 3 repetições, para cada material. As medições foram realizadas em meio aquoso, considerando a água a aproximadamente 20 °C. O software utilizado possui o LS2 em seu banco de dados de índices de refração, permitindo que a medição por espalhamento de luz laser.

3.4.2 DRX

Para realizar esta caracterização, foi utilizado o difratômetro Ultima IV da Rigaku®, localizado no IFSC-USP. É possível fazer a análise à temperatura ambiente e em atmosfera controlada. A fonte de emissão de raios X do equipamento é um tubo de cobre, de comprimento de onda de 1,544 Å, correspondente à radiação $K\alpha$ do cobre, e utiliza-se um monocromador com a finalidade de filtrar outros comprimentos de onda. Os materiais cerâmicos possuem picos característicos normalmente localizados entre $2\theta = 20^\circ$ e 80° .

3.4.3 Caracterização Microestrutural

Após a sinterização dos corpos de prova, as vitrocerâmicas resultantes foram embutidas em resina e preparadas com a finalidade de realizar as análises microestruturais dos compostos. Para tanto, iniciou-se o processo de lixamento das amostras utilizando álcool isopropílico como lubrificante, começando com lixas de granulometria #400 e aumentando gradativamente até a lixa de granulometria #1200. A velocidade de rotação da polítriz Arotec foi de 400 rpm. Por fim, as amostras foram atacadas quimicamente com solução 0,5% HF (em volume), para revelar contornos de grãos.

Ao final da preparação, as amostras foram analisadas por microscopia óptica (MO), observando-se o efeito do *Flash Sintering* em comparação às amostras submetidas apenas aos

ensaios de dilatométrica. De forma geral, o aparato permite estudar a microestrutura dos corpos cerâmicos, facilitando a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

Para a caracterização microestrutural foi utilizado o microscópio óptico DM4 P, Leica, com câmera integrada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

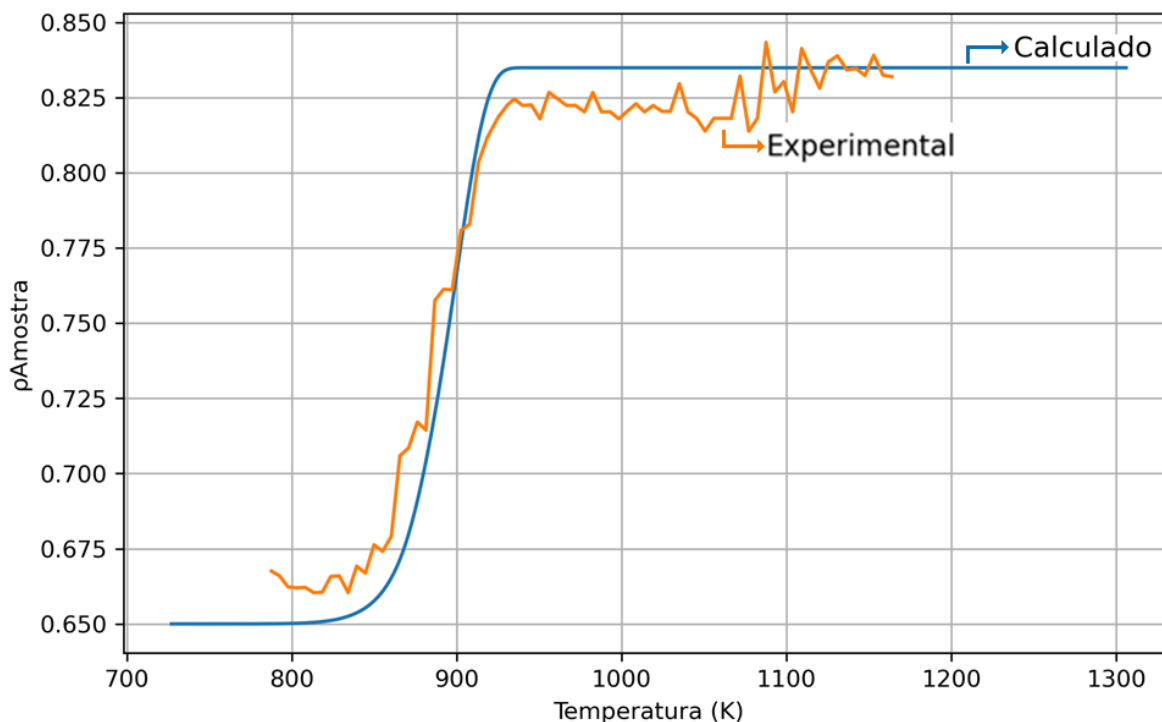
4.1 Dilatometria

O ensaio de dilatométrica teve como objetivo compreender o comportamento do material durante a sinterização tradicional, a fim de comparar com os resultados obtidos a partir dos ensaios de *Flash Sintering*. Com essa finalidade, foram calculadas as retrações volumétricas e lineares e a densificação dos materiais LS_2 e L_3S_7 a partir do estado vítreo.

No primeiro momento, buscou-se compreender qual seria o comportamento esperado dos dois vidros quanto à sinterização. Para tanto, foram realizadas simulações por meio do modelo de *Clusters*, a partir do cálculo auxiliado por computador com um software desenvolvido pelo pesquisador mestrando do grupo, João Murdiga. Assim, comparando-se os resultados obtidos pelo modelo com o ensaio de dilatométrica experimental, foi possível verificar se o material estava se comportando conforme o esperado, em termos de densificação. No entanto, os cálculos com o modelo de *Clusters* para o L_3S_7 não puderam ser realizados devido à falta de parâmetros experimentais como a viscosidade e a taxa de crescimento de cristais.

A Figura 43 exibe as curvas de densificação calculada a partir do modelo de *Clusters* e obtida experimentalmente para o LS_2 . Vale ressaltar que o parâmetro ρ corresponde à densidade relativa.

Figura 43 - Comparativo de ρ calculado pelo Modelo de Clusters vs Experimental.



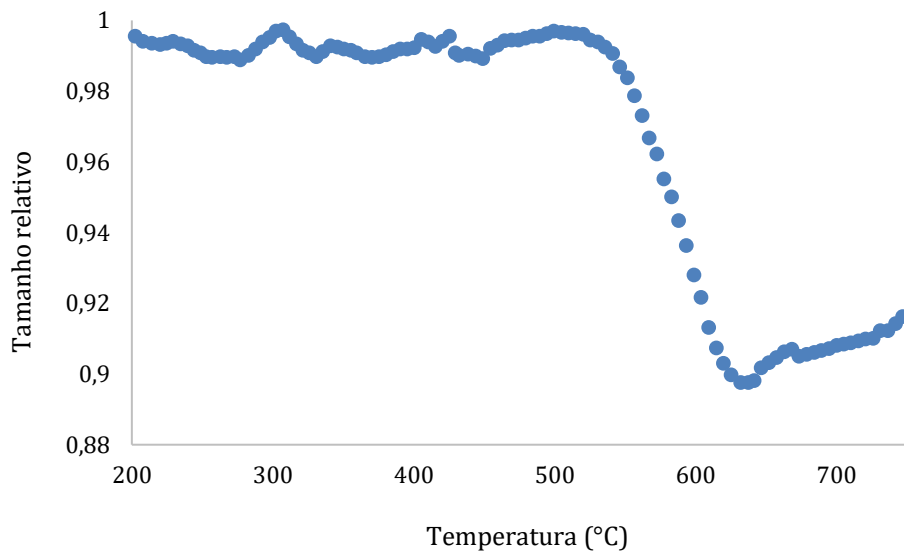
Fonte: MURDIGA (2021).

Pode-se inferir, a partir das curvas apresentadas pela Figura 43, que o LS₂ teve uma densificação próxima a esperada, conforme o calculado teoricamente pelo modelo de *Clusters*. Vale ressaltar, ainda, que esse material exhibe nucleação homogênea, a qual é desprezada pelo modelo de *Clusters*, levando em consideração somente a nucleação heterogênea. Por conta disso, o cálculo teórico e o experimental possuem uma defasagem entre si, sendo que o modelo de *Clusters* tende a entregar resultados maiores de sinterização.

Por intermédio do software desenvolvido pelo pesquisador do grupo, João Murdiga, foi possível visualizar o comportamento de sinterização das duas vitrocerâmicas durante o ensaio de Dilatometria (MURDIGA, 2021). As gravações dos testes possibilitaram a obtenção de imagens através da extração de *frames*, sendo possível calcular a retração linear dos corpos de prova para cada temperatura.

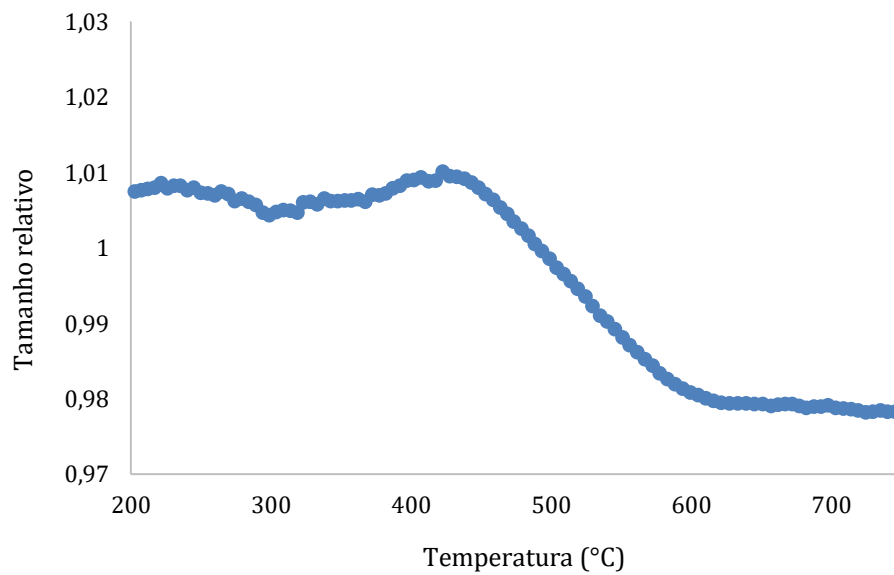
As Figuras 44 e 45 exibem as curvas de retração linear vs temperatura dos materiais LS₂ e L₃S₇, respectivamente. Verifica-se que o LS₂ possuiu uma retração mais alta ao término da sinterização, quando comparado ao L₃S₇. Tal resultado é importante frente aos ensaios posteriores de *Flash Sintering*, sendo um indicativo de que o material com maior teor de sílica na composição química não necessariamente apresenta melhores resultados de sinterização.

Figura 44 - Curva de dilatométria LS2.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 45 - Curva de dilatométria do L3S7.



Fonte: Próprio Autor.

$$\text{Tamanho relativo} = \frac{\text{Tamanho da amostra (T)}}{\text{Tamanho inicial da amostra (T0)}} \quad (14)$$

A partir dos dados das Figuras 44 e 45, pôde-se construir a Tabela 9.

Tabela 9 - Retração linear e intervalo de sinterização na dilatométrica do LS₂ e L₃S₇.

	LS ₂	L ₃ S ₇
Retração linear	9,74%	2,85%
Intervalo de sinterização (°C)	525 - 640	445 - 635

Fonte: Próprio Autor.

Conclui-se que o L₃S₇ apresenta um intervalo de sinterização maior, quando comparado ao LS₂, sendo que este possui seu início a 525 °C, enquanto aquele a 445 °C.

A partir das dimensões das amostras antes e depois do ensaio de *Flash Sintering*, a retração volumétrica e a densidade dos compostos foram obtidas a partir das Equações 15 e 16.

$$V_1 = c_1 * a_1 * e_1 \quad (15)$$

$$D = \frac{m}{V} * 1000 \quad (16)$$

Assim, a retração volumétrica e a densificação do material após a sinterização podem ser calculadas de acordo com as Equações 17 e 18, respectivamente:

$$R_v = \frac{V_i - V_f}{V_i} * 100 \quad (17)$$

$$D_e = \frac{D_f - D_i}{D_i} * 100 \quad (18)$$

A Tabela 10 exibe as densidades teóricas calculadas para os compostos LS₂ e L₃S₇.

Tabela 10 - Densidades teóricas dos compostos cerâmicos LS₂ e L₃S₇.

	LS ₂	L ₃ S ₇
Densidade teórica (g/cm ³)	2,66	2,33

Fonte: Fluegel, 2007.

A Tabela 11 fornece os dados de retração volumétrica média, densidade à verde média, densidade final média e densificação média após o ensaio de dilatométrica para as vitrocerâmicas LS₂ e L₃S₇

Tabela 11 - Dados de retração volumétrica média, densidade à verde média, densidade final média e densificação média após o ensaio de dilatometria para as vitrocerâmicas LS2 e L3S7.

	LS ₂	L ₃ S ₇
Retração volumétrica média	36%	8%
Densidade à verde média (g/cm ³)	1,76 ± 0,14	2,00 ± 0,06
Densidade final média (g/cm ³)	2,40 ± 0,21	2,08 ± 0,06
Densificação média	36%	4%

Fonte: Próprio Autor.

Dessa forma, pode-se concluir que o acréscimo de sílica à composição não aumentou a sinterabilidade nesse sistema. Isso é comprovado pelo fato de que os valores de retração volumétrica e densificação do L₃S₇ são inferiores aos do LS₂.

Ainda, verifica-se que LS₂ atinge uma densidade mais próxima à teórica, quando comparado ao L₃S₇. Vale ressaltar que a alta densidade à verde do L₃S₇ deve-se, provavelmente, à granulometria mais grosseira verificada na caracterização do material, quando comparado ao LS₂. Durante os experimentos, o molde utilizado passou por algumas alterações, devido ao seu mal funcionamento estrutural, danificando as amostras. Tais modificações podem ter influenciado nas diferenças de densidade à verde média, comparando-se os dois materiais.

4.2 Flash Sintering

Os ensaios de *Flash Sintering*, conforme mencionado previamente, visaram compreender o comportamento de sinterização dos vidros frente à exposição ao campo elétrico. Ainda, buscou-se entender qual a influência da sílica (SiO₂) na densificação do composto. A Tabela 12 exibe os resultados de densidade e retração dos vidros estudados, após o ensaio de *Flash Sintering* em diferentes intensidades de campo elétrico.

Tabela 12 - Comparação entre as vitrocerâmicas LS2 e L3S7 após o Flash Sintering.

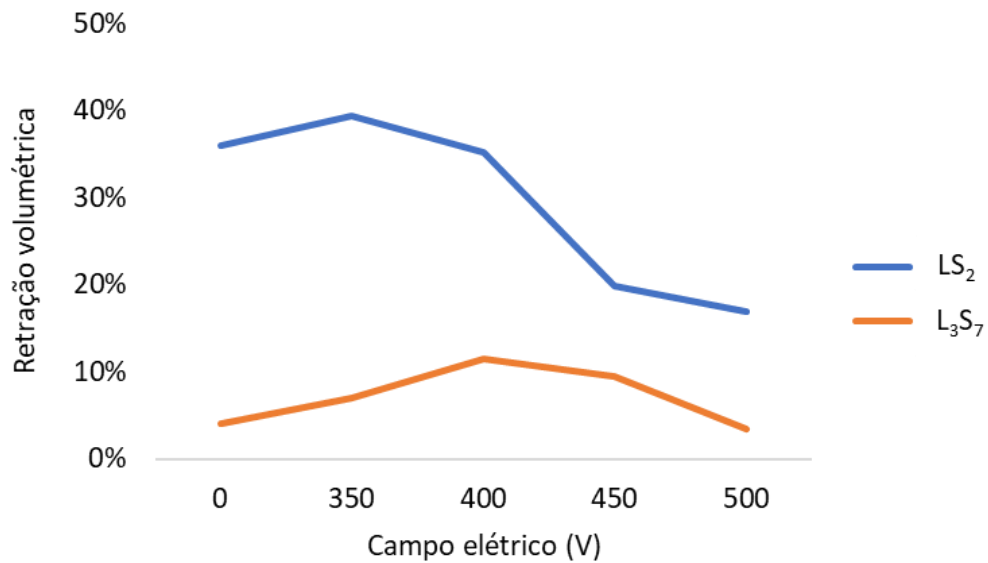
	LS ₂				L ₃ S ₇			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Campo elétrico (V)	350	400	450	500	350	400	450	500
Retração volumétrica média	39%	35%	20%	17%	7%	11%	10%	3%
Densidade à verde média (g/cm ³)	1,86	1,75	1,84	1,82	1,83	1,82	1,88	1,85
Densidade final média (g/cm ³)	2,70	2,40	2,00	1,95	1,87	2,00	2,04	1,87
Densificação média	45%	37%	9%	7%	2%	10%	8%	1%

Fonte: Próprio Autor.

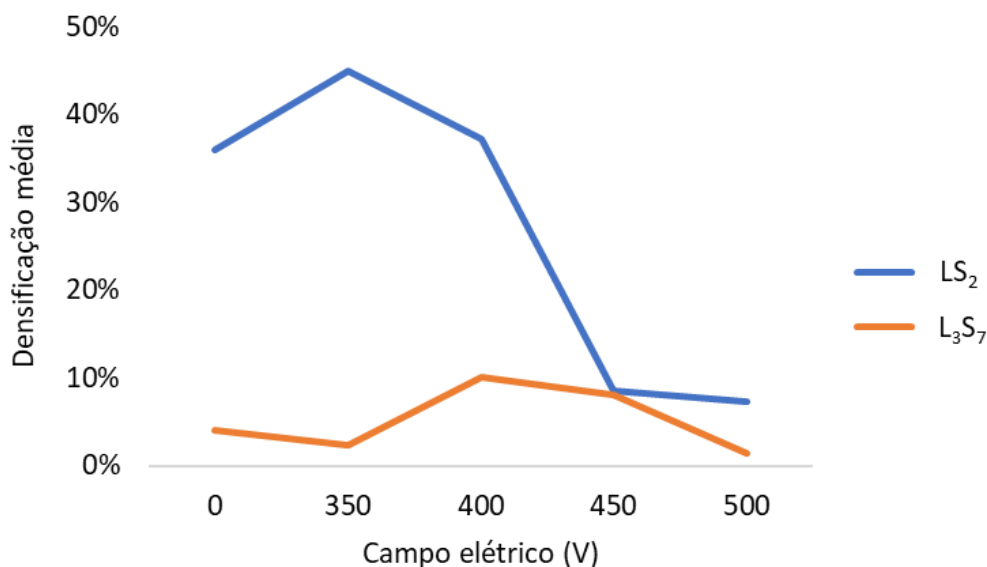
De forma análoga à dilatometria, deve-se comparar a densidade final à densidade teórica. A partir da Tabela 12, nota-se que a densidade final do LS_2 , com o aumento da intensidade do campo elétrico, se afastou da densidade teórica de $2,66 \text{ g/cm}^3$, evidenciado pelos baixos valores de densificação. Já o L_3S_7 teve um comportamento distinto, de forma que o aumento da intensidade do campo elétrico, no primeiro momento, acarretou um aumento da densificação, atingido valores de densidades finais mais próximas à teórica ($2,33 \text{ g/cm}^3$).

Adicionalmente, as Figuras 46 e 47 apresentam as informações expostas na Tabela 12 de forma gráfica.

Figura 46 - Gráfico de Retração volumétrica média vs Campo elétrico para o LS_2 e L_3S_7 .



Fonte: Próprio Autor.

Figura 47 - Gráfico de Densificação média vs Campo elétrico para o LS₂ e L₃S₇

Fonte: Próprio Autor.

Por intermédio das curvas de densificação e retração volumétrica vs campo elétrico, nota-se que o composto LS₂ apresentou melhor desempenho no que tange à sinterização, quando comparado ao L₃S₇. Tal fato pode ser observado devido aos valores superiores de densificação e retração volumétrica em uma mesma intensidade de campo elétrico aplicado.

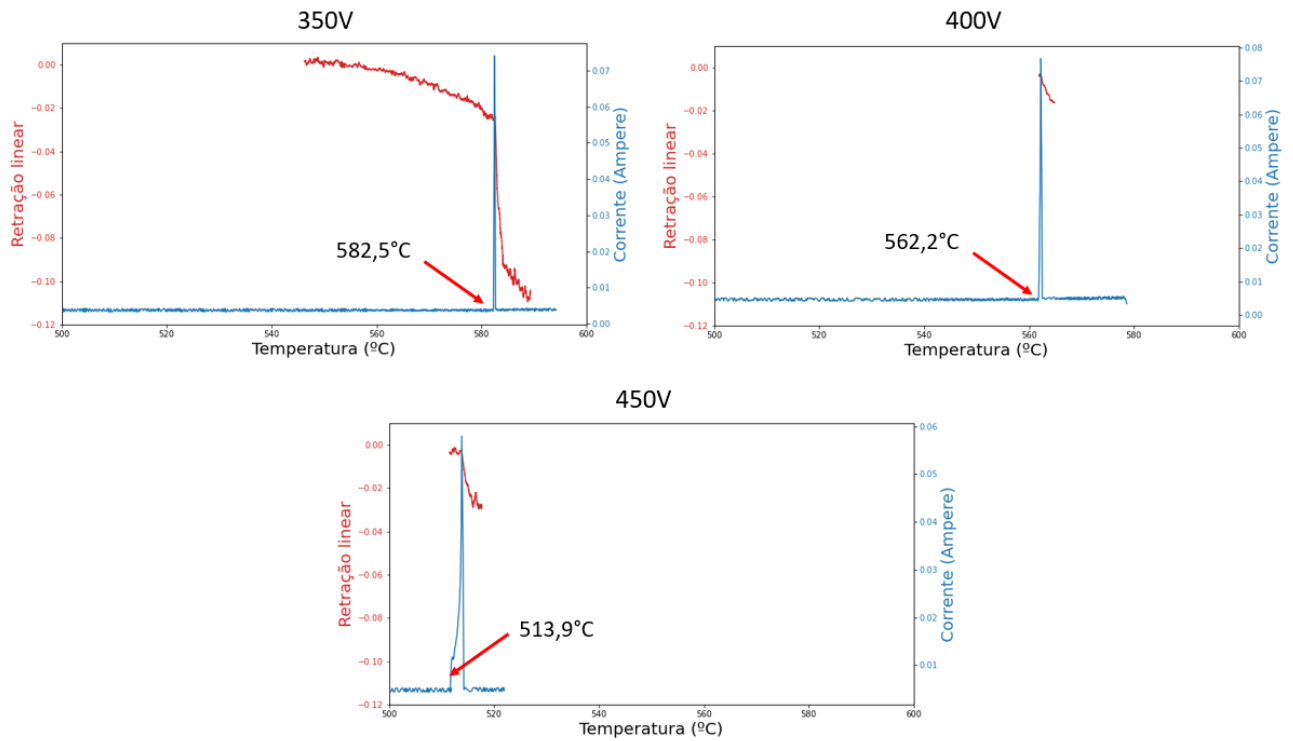
Ainda, de forma individual, é evidente que o aumento da intensidade do campo elétrico não proporcionou melhores resultados ao LS₂. Isso se deve, provavelmente, à rápida cristalização do material, prejudicando sua sinterização. O efeito da aplicação do campo na cinética de cristalização dos vidros deverá ser estudado para verificação dessa hipótese. Comparando-se os testes realizados a 450 V aos efetuados a 350 V, houve uma queda de 36% quanto à densificação e 30% quanto à retração volumétrica.

O L₃S₇ apresentou um comportamento diferente do LS₂. Inicialmente, para menores intensidades de campo elétrico, a sinterização do material com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado. Isso provavelmente se deve à alteração da composição química, a qual afetou a sinterabilidade do vidro. A partir de 400 V, no entanto, observa-se que a densificação e a retração volumétrica diminuem. O motivo para tanto pode ser o mesmo mencionado na análise do LS₂, ou seja, o material está se cristalizando antes da sinterização por fluxo viscoso, barrando a sinterização via *Flash*.

Com relação à temperatura em que o *Flash Sintering*, plotou-se os gráficos de retração linear e corrente elétrica vs temperatura apresentados nas Figuras 48 e 49, visando determinar

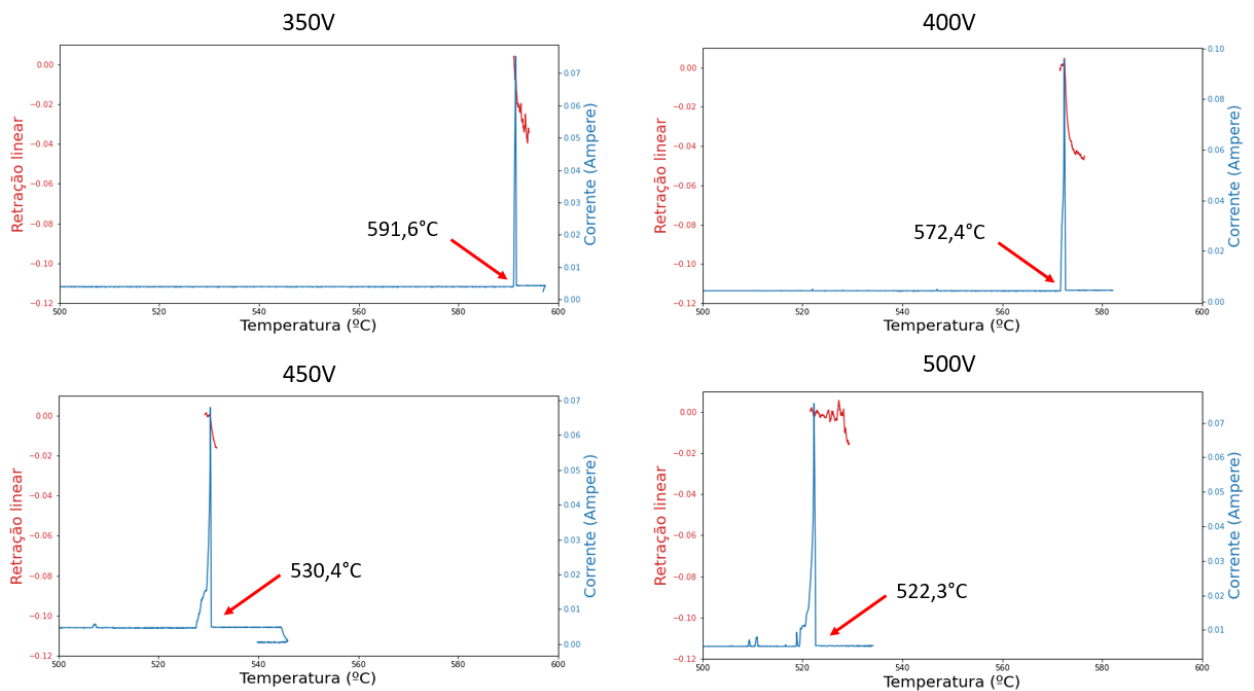
o exato momento em que a sinterização por flash se inicia. Conforme discutido na sessão 2.5, é possível localizar esse instante devido ao aumento repentino da corrente elétrica conduzida pela amostra.

Figura 48 - Curvas de Corrente elétrica e retração linear vs temperatura para o LS2, variando-se a intensidade do campo elétrico.



Fonte: Adaptado de MURDIGA (2021).

Figura 49 - Curvas de Corrente elétrica e Retração linear vs Temperatura para o L3S7, variando-se a intensidade do campo elétrico.



Fonte: Adaptado de MURDIGA (2021).

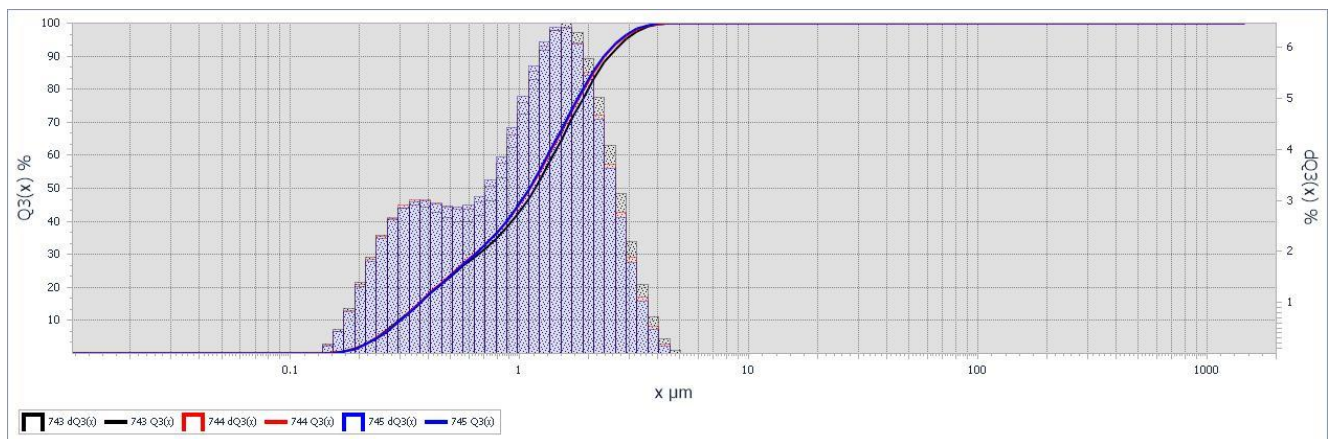
As setas em vermelho nas Figuras 48 e 49 indicam as temperaturas nas quais o *Flash* ocorreu. Verifica-se que o aumento da intensidade do campo elétrico acarretou temperaturas de sinterizações mais baixas, conforme o esperado (BIESUZ; SGLAVO, 2019). No entanto, tal efeito não provocou melhores resultados quanto à retração linear dos mesmos. A causa para este evento se deve, provavelmente, à cristalização superficial das partículas de vidro, impedindo que o material sinterize de forma adequada. O efeito mencionado pode ser visualizado claramente na Figura 48. A retração linear observada no ensaio a 350 V é maior quando comparada à dos ensaios a 400 e 450 V.

Portanto, conclui-se que a aplicação do *Flash Sintering* leva a melhores resultados quando utilizadas intensidades mais baixas de campo elétrico, nos vidros estudados, tendo em vista que os materiais tendem a se cristalizar mais rapidamente com o aumento do campo – hipótese que precisa ser verificada em trabalhos futuros.

4.3 Distribuição granulométrica

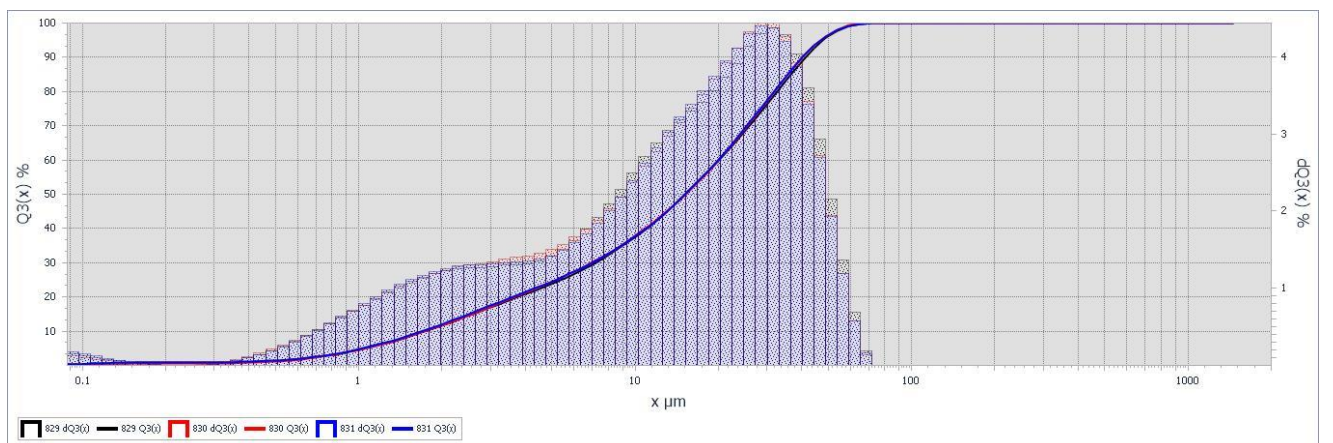
Conforme já explicitado, o tamanho de partícula tem forte influência na sinterização dos materiais cerâmicos. Dessa forma, buscou-se refinar a granulometria dos pós de vidro visando garantir melhor desempenho quanto ao *Flash Sintering*. As Figuras 50 e 51 exibem as distribuições granulométricas obtidas para o LS₂ e L₃S₇, respectivamente.

Figura 50 - Distribuição granulométrica obtida na amostra de LS₂.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 51 - Distribuição granulométrica obtida na amostra de L₃S₇.



Fonte: Próprio Autor.

A partir dos dados apresentados, verifica-se que a amostra de LS₂ possui uma granulometria mais fina, quando comparada à do L₃S₇. Este revelou um diâmetro máximo de partículas próximo a 68 μm, enquanto o primeiro um diâmetro máximo de 1,4 μm. Tal diferença de preparação explica a grande diferença dos resultados de *Flash Sintering* entre os

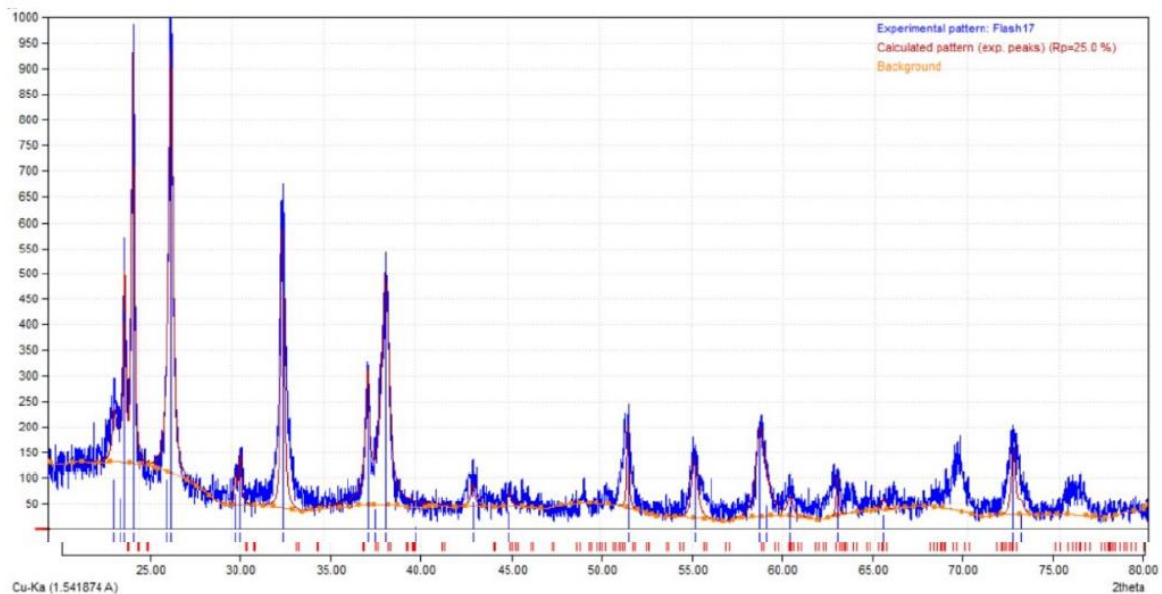
dois materiais, tendo em vista que o L_3S_7 não apresentou retração e densificação na mesma intensidade que o LS_2 durante a sinterização. Dessa forma, quanto maior o tamanho de partículas, pior será o desempenho do pó de vidro quando submetido ao processo de *Flash Sintering*.

4.4 Difratomia de Raios X (DRX)

Com a finalidade de compreender o processo de cristalização das vitrocerâmicas, é necessária a realização do ensaio de difratometria de raios X, sendo possível fazer a identificação das fases vítreas e cristalinas do material. Assim, uma alternativa para verificar a eficiência do efeito do *Flash Sintering* nas amostras é fazendo a análise de DRX.

Neste contexto, a Figura 52 exibe o DRX de uma amostra sinterizada por *Flash Sintering* a 500 V. Pelo gráfico visualiza-se picos de cristalinidade, indicando que o material foi cristalizado. No entanto, também é indicado a presença da fase vítrea, apontando a obtenção de uma vitrocerâmica.

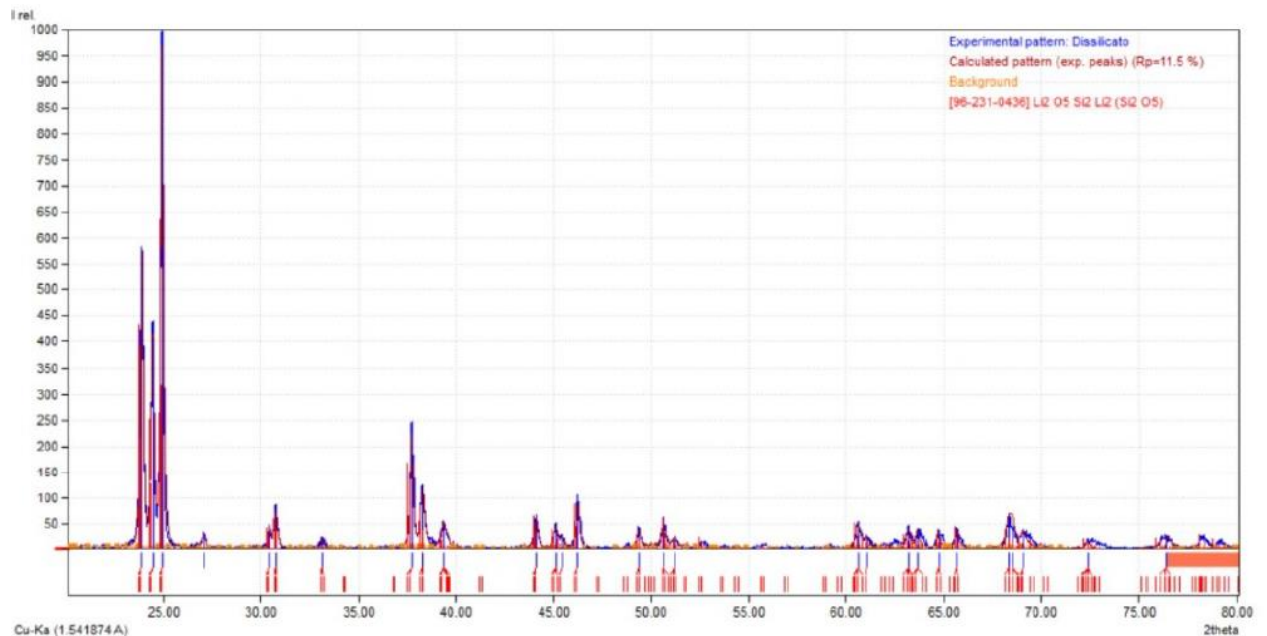
Figura 52 – Difratomia de Raios X para a amostra semi-cristalina de LS_2 sinterizada a 500V.



Fonte: MURDIGA (2021).

Para efeito comparativo, outro corpo de prova foi sinterizado sem a aplicação de campo elétrico, a 1000°C por 1 hora. Por meio da análise do DRX constata-se a ausência da fase vítrea, indicando uma cerâmica policristalina, conforme a Figura 53.

Figura 53 - Difratometria de Raios X para a amostra cristalina de LS2 sinterizada a 1000°C por 1 hora.

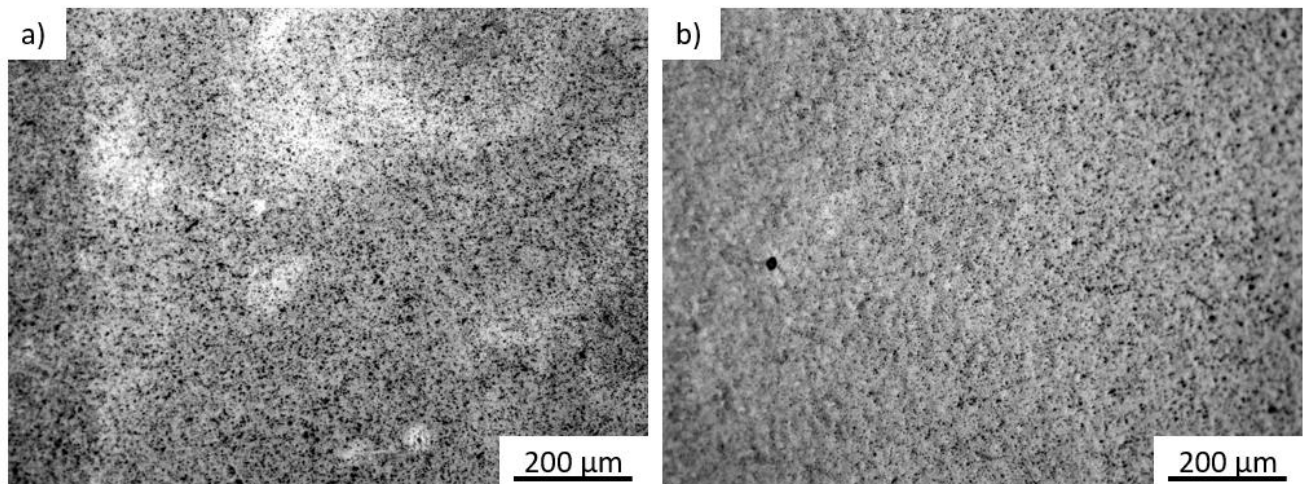


Fonte: MURDIGA (2021).

4.5 Caracterização microestrutural

Com a finalidade de compreender a influência do *Flash Sintering* nas vitrocerâmicas estudadas, em níveis microscópicos, foi realizada a análise microestrutural das mesmas. No entanto, conforme explicitado nas sessões antecedentes, o material L_3S_7 não apresentou bons resultados de sinterização, comprometendo o procedimento de preparação das amostras, assim impossibilitando a obtenção das imagens microscópicas. A Figura 54 (a) exibe a microestrutura de uma amostra submetida ao ensaio de dilatometria (sinterização sem campo elétrico), enquanto a Figura 54 (b) exibe a microestrutura de uma amostra sinterizada por *flash* a 400 V, ambas para o LS_2 .

Figura 54 - Micrografias do material LS2, obtidas por MO e ampliadas em 100x. A) Ensaio de dilatométrica (0 V) e b) Flash Sintering a 400 V.

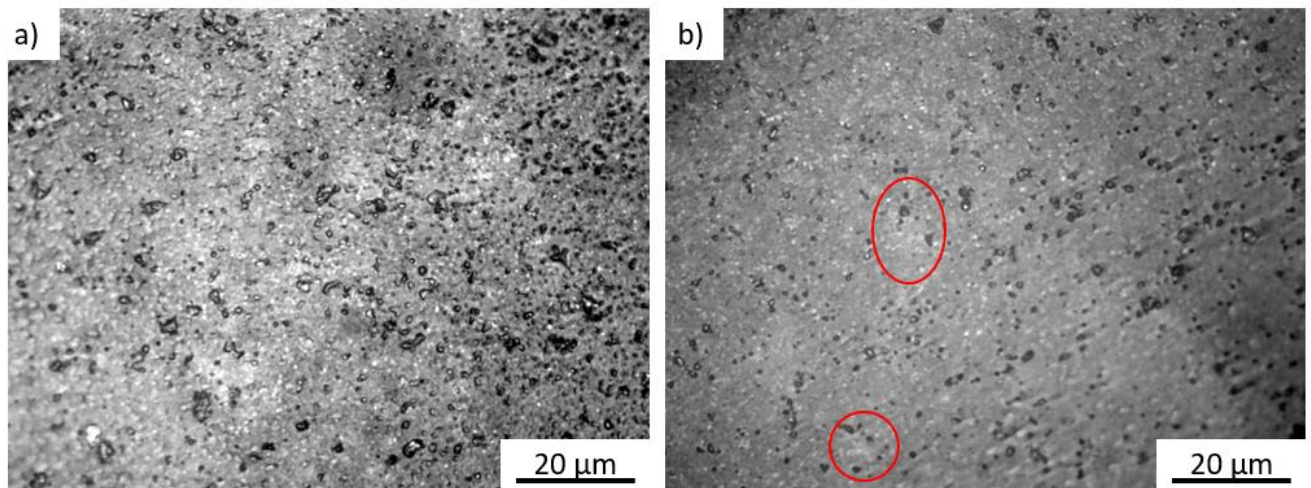


Fonte: Próprio Autor.

Comparando-se as duas microestruturas apresentadas na Figura 54, é possível visualizar o efeito da sinterização *flash* no que diz respeito à microporosidade, característica representada pelas regiões em preto nas micrografias. A amostra submetida ao *Flash Sintering* apresenta poros menores e em menor quantidade, além de estarem dispostos de forma mais homogênea, quando comparada à amostra submetida à sinterização convencional. Tal fato permite verificar que a aplicação do campo promove a densificação do material.

Ampliando-se a imagem no microscópio, a Figura 55 (a) exibe a microestrutura de uma amostra submetida ao ensaio de dilatométrica sem aplicação de campo elétrico, enquanto a Figura 55 (b) exibe a microestrutura da amostra sinterizada via *flash* a 400 V, para o LS₂.

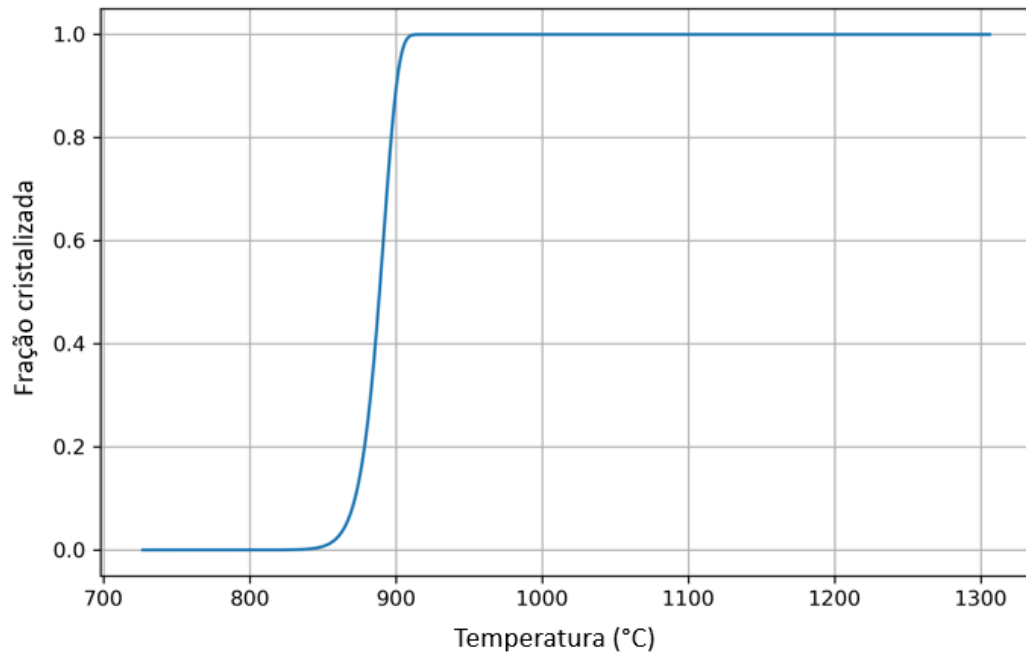
Figura 55 - Micrografias do material LS2, obtidas por MO e ampliadas em 1000x. A) Ensaio de dilatométrica (0 V) e b) Flash Sintering a 400 V.



Fonte: Próprio Autor.

Por meio da Figura 55, é possível visualizar que os micros poros estão distribuídos de forma mais homogênea no material submetido ao *Flash Sintering*. Além disso, as microestruturas permitem supor a presença de fase cristalina, havendo necessidade de confirmar em trabalho futuro, por difração de raios X (DRX). A Figura 55 (a) apresenta áreas esbranquiçadas, que provavelmente são fases cristalinas, considerando que a sinterização convencional tende a cristalizar totalmente o material, dependendo das condições de tratamento térmico, conforme o cálculo da evolução da fração cristalizada exibido na Figura 56. Na Figura 55 (b), também é possível visualizar regiões esbranquiçadas, apontadas pelos círculos em vermelho, indicando a presença de fase cristalina. Assim, pode-se sugerir que o material sinterizado via flash também apresenta fases cristalinas, caracterizando uma vitrocerâmica. A caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura é indicada nesses casos, pelo tamanho reduzido dos detalhes microestruturais já próximo do limite de resolução dos microscópios ópticos.

Figura 56 - Fração cristalizada vs Temperatura.



Fonte: MURDIGA (2021).

Assim, a partir da Figura 56, espera-se que uma amostra sinterizada convencionalmente, a 1000°C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, apresente a fração de fase cristalina próxima a 100%.

5 CONCLUSÕES

Por meio desta pesquisa, verificou-se pela primeira vez o *Flash Sintering* de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, a saber, de composições $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (LS₂) e $3\text{Li}_2\text{O}\cdot 7\text{SiO}_2$ (L₃S₇), e obtenção de vitrocerâmicas por esse processo.

Por intermédio de dilatométrica óptica, caracterizou-se a sinterização sem aplicação de campo elétrico de compactos desses materiais particulados.

Compactos semelhantes foram então submetidos a testes de *Flash Sintering*. Como esperado, em comparação aos resultados da sinterização convencional, a densificação e a retração linear do L₃S₇ e do LS₂ foram maiores. Não foi possível concluir sobre o efeito da mudança de composição, pois a granulometria das partículas foi diferente para cada composição.

O *Flash Sintering* intensificou a sinterização de vidros com as composições do LS₂ e do L₃S₇, comparada à sinterização convencional. Além disso, a microestrutura resultante do *Flash Sintering* exibe quantidades e tamanhos menores de poros que os resultantes da sinterização convencional.

Quanto a granulometria, ainda, é notória que a diferença encontrada entre os dois materiais influenciou nas propriedades de sinterizações. Comparando-se o LS₂ e do L₃S₇, este apresentou um tamanho de partícula máximo 60 vezes maior que o primeiro. Isso teve impacto quanto aos resultados de densificação obtidos.

Fica evidente, portando, a complexidade do tema. Por mais que existam grandes expectativas quanto à aplicação de *Flash Sintering* em materiais cerâmicos, o domínio da técnica ainda está incompleto. Assim, é necessário o aprofundamento do método para compreender o efeito do campo elétrico na sinterização dos vidros.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que o projeto deverá ter continuidade com outros pesquisadores, algumas sugestões de trabalhos a serem realizados são listadas abaixo.

- Devido às diferentes distribuições granulométricas dos materiais utilizados neste trabalho, não foi possível verificar o efeito da granulometria no flash sintering de vidros com cristalização simultânea. Deve-se padronizar a preparação dos pós de vidro, tendo em vista que o tamanho de partículas influencia sensivelmente os resultados;
- Com relação aos ensaios de *Flash Sintering*, propõe-se verificar o efeito do campo elétrico quando aplicado quando a temperatura da amostra está próxima, mas abaixo do início da sinterização convencional. Isso pode ser testado, principalmente, quando se deseja aplicar altas intensidades de campo elétrico, de forma que o pó sinterize antes de cristalizar, algo que provavelmente não aconteceu durante os ensaios realizados neste trabalho;
- Por fim, sugere-se avaliar a obtenção de vitrocerâmicas no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ por *Flash Sintering*, que não pôde ser realizado neste trabalho pelas dificuldades causadas pela pandemia de Covid-19, e para o qual espera-se melhores respostas que o L_3S_7 e do LS_2 para fins práticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, José Célio Silveira; COSTA, Paulo. Mudança climática, Protocolo de Kyoto e mercado de créditos de carbono: desafios à governança ambiental global. **Organizações & Sociedade**, v. 15, n. 45, p. 29-45, 2008.

ARNAULT, L.; GERLAND, M.; RIVIÈRE, A. Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 9, p. 2331–2345, 2000.

BACHA, M. G. **Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico**. 87p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. 1997.

BEALL, G. H. Design and properties of glass-ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 22, n. 1, p. 91-119, 1992.

BERMANN, Célio. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciência e Cultura**, v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.

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

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials: science and engineering**. Springer Science & Business Media, 2007.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, n. March, 2012.

COLOGNA, Marco; RASHKOVA, Boriana; RAJ, Rishi. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in < 5 s at 850 C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556-3559, 2010.

DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3-10, 2018.

DONG, Yanhao; CHEN, I.-Wei. Onset criterion for flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 12, p. 3624-3627, 2015.

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

FAHRENHOLTZ, William G. **Ceramic Engineering 111 Sintering**. Ceramic Engineering Department University of Missouri-Rolla, Report MO65409, 2004.

FLUEGEL, Alexander. Global model for calculating room-temperature glass density from the composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 8, p. 2622-2625, 2007.

FRANCIS, J. S. C.; COLOGNA, M.; RAJ, R. Particle size effects in flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 12, p. 3129–3136, 2012.

FULCHER, G. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, 1925.

GUEDES, M.; FERRO, A. C.; FERREIRA, J. M. F. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 9, p. 1187–1194, 2001.

GUO, X. et al. Crystallization and microstructure of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass containing complex nucleating agent. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 2, p. 201–205, 2006.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. The viscosity of glass-forming melts. **The vitreous state. Thermodynamics, structure, rheology and crystallization**. p. 32–40, 1995.

HASANUZZAMAN, M. et al. Properties of Glass Materials. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, n. October, p. 1–12, 2015.

HEINRICH, J. G.; GOMES, C. M. **Introduction to Ceramics Processing**. 2000.

HOLAND, W.; BEALL, G. Glass-Ceramic Technology. **The American Ceramic Society**, 2002.

HOLLAND, Troy B. et al. Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 14, p. 3667-3674, 2012.

HOU, Z. et al. Study on crystallization and microstructure of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics. **Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)**, v. 13, n. 6, p. 564–569, 2006.

JUNIOR, C. **A sinterização rápida**: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. n. December 1998, 2014.

KANG, Suk-Joong L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Elsevier, 2004.

KUMAR MK, Punith et al. Flash sintering with current rate: A different approach. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 2, p. 823-835, 2019.

LINDSAY, Marianne Rose. **Development of Lithium Disilicate Microstructure Graded Glass-Ceramic**. 2012. Tese de Doutorado. Virginia Tech.

LEWIS, Michael H.; METCALF-JOHANSEN, J.; BELL, P. S. Crystallization mechanisms in glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 5-6, p. 278-288, 1979.

LUCIDEON. **Other potential applications**. 2016. Disponível em:

<https://www.lucideon.com/materials-technologies/flash-sintering/other-potential-applications>

MAHMOUD, Morsi Mohamed. **Crystallization of lithium disilicate glass using variable frequency microwave processing**. 2007. Tese de Doutorado. Virginia Tech.

MOLISANI, André Luiz; GOLDENSTEIN, H.; YOSHIMURA, H. N. Sinterização de cerâmicas técnicas no estado sólido e assistida por fase líquida. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, 2006.

MÜLLER, R.; KIRSCH, M.; LORENZ, H. Surface crystallization a limiting effect of sintering glass powders. In: **Proceedings of 15th congress on Glass, Leningrad**. 1989. p. 334-338.

MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: Nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, n. 1, p. 208–231, 2000.

MURDIGA, J. M. R. **Efeito do campo elétrico na sinterização de vidros no sistema Li₂O-SiO₂**, 139 pg. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

PRADO, Miguel Oscar; FERREIRA, Eduardo Bellini; ZANOTTO, Edgar Dutra. Sintering kinetics of crystallizing glass particles. A review. **Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses**, v. 170, p. 163-179, 2005.

PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, Edgar Dutra. Glass sintering with concurrent crystallisation. Part 2. Nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles. **Physics and chemistry of glasses**, v. 43, n. 5, p. 215-223, 2002.

PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D. Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, n. 1–3, p. 145–156, 2003.

PRADO, Miguel Oscar; ZANOTTO, Edgar Dutra. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.

RAHAMAN, M. **Ceramic processing and sintering**. 1995.

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

REBOUÇAS, L. B. et al. Characterization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate. **Ceramica**, v. 65, n. 375, p. 366–377, 2019.

ROY, Rustom; ROY, Della M.; OSBORN, E. F. Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates: eucryptite, spodumene, and petalite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33, n. 5, p. 152-159, 1950.

SAKAMOTO, Akihiko; YAMAMOTO, Shigeru. Glass–ceramics: engineering principles and applications. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 1, n. 3, p. 237-247, 2010.

SCHMELZER, J. W. P.; ABYZOV, A. S. Crystallization of glass-forming melts: New answers to old questions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, n. December 2017, p. 11–20, 2018.

SHACKELFORD, James F.; DOREMUS, Robert H. Ceramic and glass materials. **JF Shackelford, RH Doremus**, 2008.

SHAND, E. B. **Engineering Glass**. [s.l.] ACADEMIC PRESS INC., 1958. v. 6

SHELBY, James E. **Introduction to glass science and technology**. Royal Society of Chemistry, 2005.

SHIBUYA, Takehiro; MATSUI, Kazuhiro; MATSUMOTO, Makoto. **Infrared transparent glass ceramic articles with beta-quartz solid solution crystals without any other crystals**. U.S. Patent n. 4,835,121, 30 maio 1989

SILVA, A. G. P. DA; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 171–176, out. 1998.

SOARES, Viviane O.; PEITL, Oscar; ZANOTTO, Edgar D. New Sintered $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Ultra-Low Expansion Glass-Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1143-1149, 2013.

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

TEBCHERANI, S. M. et al. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO_2 por taxa de aquecimento constante. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 99–109, 2003.

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

TROPIN, T. V; SCHMELZER, J. W. P.; SCHICK, C. On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates I. Entropy, entropy production, and glass transition temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 4, p. 1291–1302, 2011.

WEINBERG, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, n. 1–2, p. 116–122, 1991.

ZANOTTO, Edgar Dutra. Bright future for glass-ceramics. **American Ceramics Society Bulletin**, v. 89, n. 8, p. 19-27, 2010.

ZANOTTO, E. D.; PRADO, M. O. **Concurrent Sintering and Crystallization of Glass Spheres**. n. August, 2014b.

ZANOTTO, E. D.; PRADO, M. O. Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles. Part. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 42, n. 3, p. 191-8, 2001.

ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.