UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARIANA GOMES DE ABREU

**Influência do tempo de espera sob o processo de sinterização assistida por
campo elétrico – *Flash sintering***

Pirassununga

2020

MARIANA GOMES DE ABREU

**Influência do tempo de espera sob o processo de sinterização assistida por
campo elétrico – *Flash sintering***

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

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

Orientador: Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone.

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Vieira de Sousa.

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

G633i Gomes de Abreu, Mariana

 Influência do tempo de espera sob o processo de
sinterização assistida por campo elétrico - Flash
sintering / Mariana Gomes de Abreu ; orientadora
Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone ;
coorientador Rafael Viera de Sousa. --
Pirassununga, 2020.

 60 f.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

 1. Flash Sintering. 2. cerâmica. 3. tempo de
espera. I. Maria de Jesus Agnolon Pallone, Eliria,
orient. II. Viera de Sousa, Rafael, coorient. III.
Título.

Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone, pela oportunidade de iniciar minha carreira acadêmica e todo apoio durante esse trajeto.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Rafael Vieira de Sousa, pela confiança em meu trabalho e por toda ajuda durante esses anos.

À Professora Doutora Julieta Adriana Ferreira, pela ajuda e orientação durante o projeto.

Ao técnico de laboratório Leonardo Pozzobon, pelo apoio e colaboração.

Aos amigos Fábulo, João, Isabela, Ana Gabriela e Katia por toda ajuda, apoio e ensinamentos.

Aos meus pais Amauri e Silvia, por todo amor, incentivo e companheirismo durante toda a vida.

RESUMO

ABREU, M.G. **Influência do tempo de espera sob o processo de sinterização assistida por campo elétrico – *Flash sintering***, 2020. 63 p. Trabalho apresentado para obtenção do título de Mestrado – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

A sinterização é uma das etapas do processamento de um material cerâmico, e o seu principal objetivo é a densificação desse material e consequentemente a eliminação da sua porosidade. Os mecanismos envolvidos na sinterização são importantes para alcançar as propriedades finais desejadas no material cerâmico. Na última década, os métodos que empregam o uso de um campo elétrico durante a sinterização, conhecidos como técnicas de sinterização assistida por campo elétrico, vêm sendo muito estudados. Dentre esses métodos, tem-se a sinterização *flash* (FS). Esse processo envolve a aplicação de um campo elétrico através de um material cerâmico, ao mesmo tempo em que é sinterizado. Como resultado, observa-se uma taxa de sinterização significativamente acelerada e uma redução no crescimento de grão desse material. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o fenômeno *flash* durante a sinterização usando vários tempos de espera, ou seja, tempos pré-determinados em que a amostra fica sob controle de corrente enquanto ocorre o fenômeno *flash*, com diferentes densidades de correntes, em amostras de zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-TZP). As caracterizações físicas e microestruturais das amostras de 3Y-TZP foram analisadas visando avaliar os mecanismos envolvidos no processo. Com a utilização de modelos matemáticos e de regressão relacionados ao aprendizado de máquina, como a Rede Neural Artificial, K-ésimo Vizinho Mais Próximo, Florestas de Decisão Aleatória e Maquinas de Vetores de Suporte foram avaliadas as correlações entre valores de tempo de espera na FS e os valores de densidade de corrente, com a densidade aparente obtida experimentalmente. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de espera durante a FS influenciou, independente da densidade de corrente usada, no aumento da densificação das amostras de 3Y-TZP. O aumento da densidade de corrente também aumentou a densificação das amostras. A análise microestrutural demonstrou significativa heterogeneidade no tamanho dos grãos nas diferentes regiões (borda, centro e próxima ao eletrodo) das amostras analisadas, principalmente quando foram utilizados maiores tempos de espera, sendo que a região do centro das amostras foi a mais afetada pela heterogeneidade no tamanho dos grãos. Quanto a modelagem matemática, foi observado que a correlação entre os tempos de espera e a densidade aparente apresentou melhor valor, em relação a correlação entre a densidade de corrente e a densidade aparente. Quanto ao uso dos modelos inteligência artificial, os modelos apresentaram resultados bem próximos, parte disso se deve ao fato de que o banco de dados e as faixas dos valores dos atributos previsores são relativamente pequenos. Isso indica que o uso de qualquer método de inteligência artificial pode obter bons resultados, desde que utilize um banco de dados maior.

Palavras-chave: 3Y-TZP. Sinterização *flash*. Sinterização assistida por campo elétrico. Aprendizado de Máquina.

ABSTRACT

ABREU, M. G. **Influence of holding time during the ultrafast field-assisted sintering process – flash sintering**, 2020. 63 p. Dissertation (Masters in Engineering and Materials Science). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

Sintering is one of the steps in the processing of a ceramic material, its main objective is the material densification's and consequently, elimination of porosity. The components involved in sintering are important to achieve the desired properties in the ceramic material. In the last decade, the methods that employ the use of an electric field during sintering, known as electric field assisted sintering techniques, have been widely studied. Among these methods, there is a flash sintering (FS). This process involves the application of an electric field through a ceramic material, at the same time that it is heated. In this context, the objective of this work was to study the flash sintering using several waiting times, that is, predetermined times when the sample is under current control while the flash phenomenon occurs, with different current densities in stabilized zirconia with 3 mol% of yttria (3Y-TZP). The physical and microstructural characterizations of those of 3Y-TZP were analyzed, evaluating the technicians in the process. Using mathematical and regression models related to machine learning, such as the Artificial Neural Network, K Nearest Neighbor, Random Forests and Support Vector Machines were evaluated as correlations between waiting time values in FS and the current density values with the apparent density obtained experimentally. The results sought that the waiting time during FS influenced, regardless of the current density used, without increasing the densification of the 3Y-TZP deductions. The increase in current density also increased the densification of the samples. The microstructural analysis showed significant heterogeneity in the size of the grains in the different regions of the samples analyzed, especially when longer waiting times were used, with the region in the center of the samples being the most affected by the heterogeneity in the grain size. Using artificial intelligence models, the models presented very close results, part of this is due to the fact that the database and the ranges of the values of the predictive attributes are relatively small. This indicates that the use of any artificial intelligence method can obtain good results, as long as it uses a larger database.

Keywords: 3Y-TZP. Flash Sintering. Holding Time. Machine Learning.

LISTA DE SIGLAS E TERMOS

3Y-TZP	Zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
CLP	Computador Lógico Programável
DA	Densidade Aparente
DRX	Difração de Raios x
DV	Densidade a Verde
EAM	Erro Absoluto Médio
EQM	Erro Quadrático Médio
FAST	Técnica de sinterização assistida por campo elétrico
FDA	Floresta de Decisão Aleatória
FS	Sinterização <i>Flash</i>
FSZ	zircônia completamente estabilizada (<i>fully stabilized zirconia</i>)
IA	Inteligência Artificial
IHM	Equipamento de interface homem máquina
KVM	K-ésimo Vizinho Mais Próximo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MVS	Máquina de Vetor de Suporte
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada (<i>partially stabilized zirconia</i>)
RNA	Rede Neural Artificial
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>

SOFC	Células de combustível de óxido sólido
TZP	Zircônia policristalina tetragonal (<i>tetragonal zirconia polycrystals</i>)
ZrO ₂	Zircônia
Y ₂ O ₃	Ítria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVOS	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1	Óxido de zircônio.....	11
3.1.1	Fases cristalográficas da ZrO ₂	11
3.2	Processamento de materiais cerâmicos	14
3.3	Sinterização convencional.....	15
3.3.1	Estágios da sinterização	18
3.4	Sinterização não-convencional	19
3.4.1	Sinterização <i>flash</i>	23
3.4.2	Sinterização <i>flash</i> com diferentes tempos de espera	25
3.4.3	Modelagem em FS	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Preparação do pó e conformação das amostras de 3Y-TZP	32
4.1.1	Calcinação das amostras de 3Y-TZP	33
4.2	Sinterização <i>flash</i> e sinterização convencional.....	33
4.3	Caracterização das amostras	36
4.3.1	Densidade a verde (DV)	36
4.3.2	Densidade aparente (DA)	37
4.3.3	Caracterização Microestrutural	38
4.3.4	Difração de Raios X (DRX)	38
4.3.5	Microdureza	39
4.3.6	Modelagem	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Resultados da Modelagem.....	52

6	CONCLUSÃO.....	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Dentre as etapas de processamento de um material cerâmico, o processo de sinterização é uma das mais importantes. Esse processo é caracterizado pela densificação do material cerâmico, acompanhado do crescimento de grãos. Durante o processo de sinterização convencional, a energia transmitida na forma de calor é utilizada para diminuir o volume e a área específica do material, promovendo as ligações entre as partículas, possibilitando a densificação (CALLISTER, 2007). Porém, o processo de sinterização convencional demanda altos investimentos, devido à necessidade de altas temperaturas e longos tempos, ocasionando alto consumo de energia (BIESUZ; SGLAVO, 2019a).

Visando à diminuição de custos necessários na fabricação de cerâmicas, alguns processos de sinterização alternativos têm sido desenvolvidos, chamados de sinterização não convencional. Dentre esses processos, as técnicas que empregam o uso de um campo elétrico durante a sinterização, conhecidos como técnicas de sinterização assistida por campo, vêm sendo bastante estudados (GUILLON et al., 2014). Essas técnicas podem se dividir em três principais categorias: sinterização por micro-ondas, sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS) e sinterização *Flash* (FS). A principal vantagem dessas técnicas é a redução do tempo e da temperatura de sinterização, o que é um fator muito importante em termos de economia de energia e de produção. Apesar dessas técnicas não convencionais serem muito usadas na obtenção de materiais de difícil sinterização, ainda não são totalmente compreendidas a exemplo de como o campo elétrico incrementa a taxa de sinterização.

Dentre as técnicas de sinterização não convencionais, destaca-se a FS, que foi reportada pela primeira vez por Cologna e colaboradores em 2010, que conseguiram sinterizar zircônia estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) a temperaturas inferiores a 850°C em poucos segundos. (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Essa técnica consiste na passagem de campo elétrico pela amostra, usando dois eletrodos durante a sinterização, ao mesmo tempo que há aumento da temperatura do forno. A determinada temperatura, é induzida uma corrente elétrica pela amostra, aquecendo-a de modo repentino e causando sua retração em poucos segundos (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Os materiais sinterizados a partir dessa técnica são

necessariamente materiais semicondutores, condutores iônicos, condutores protônicos e condutores eletrônicos, já que a corrente elétrica precisa atravessar a amostra para que a sinterização ocorra (BIESUZ; SGLAVO, 2019b).

Os materiais sinterizados por essa técnica incluem óxidos de zircônio, alumínio, estanho, zinco e titânio; carboneto de silício e boro, materiais para aplicações em células de combustível de óxido sólido (SOFCs), materiais ferroelétricos e materiais compósitos (DANCER, 2016).

As características mecânicas do material, como aumento da dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, são diretamente influenciadas pelo aumento da área de contorno dos grãos (KHALIL, 2012). Durante a FS, o crescimento de grão é reduzido em relação à sinterização convencional, porém, o campo elétrico aplicado influencia na homogeneidade dos grãos. Quando é utilizado campo elétrico em corrente contínua (DC) ocorre o aparecimento de grãos maiores no cátodo do que no ânodo dos eletrodos (QIN et al., 2016). Quando em campo elétrico em corrente alternada (AC), há crescimento maior no centro do que na periferia das amostras (STEIL et al., 2013). Essa falta de homogeneidade dos grãos também influencia nas características mecânicas do material (KHALIL, 2012).

A fim de buscar a homogeneidade dos grãos, pesquisadores modificaram alguns parâmetros da FS como o tempo de espera, tempo pré-determinado em que a amostra fica sob controle de corrente enquanto ocorre o fenômeno *flash*. Entre os autores que estudaram diferentes tempos de espera, Liu *et al.* (2016) observaram que o aumento desse tempo influenciou no aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio, o que aumentou a condutividade e o tamanho do grão. M'Peko *et al.* (2013) também observaram o aumento do número das vacâncias de oxigênio além da sua influência na espessura do contorno de grão.

Como a FS apresenta diversas variáveis, há uma certa dificuldade em modelar matematicamente suas características finais, tais como campo elétrico, densidade de corrente elétrica, formato da amostra, tempo de espera.

Assim, surgiu o desejo de usar ferramentas de aprendizado de máquina, que reconhecem padrões e podem aperfeiçoar o controle dentro do processo, possibilitando a definição das características finais somente com a utilização das características finais medidas de outras amostras sob as mesmas variáveis. (OLIVEIRA JR et al., 2017; RAMPRASAD et al., 2017; SCHMIDT et al., 2019).

Nesse contexto, a finalidade deste trabalho foi estudar a influência de diferentes tempos de espera na FS em amostras de 3Y-TZP e analisar os resultados obtidos usando ferramentas de aprendizado de máquina como a Rede Neural Artificial, K-ésimo Vizinho mais Próximo, Florestas de Decisão Aleatória e Máquinas de Vetores de Suporte.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar o tempo de espera em amostras de 3Y-TZP sinterizadas por FS e sua influência na densificação e nas características microestruturais, além da análise dos dados com modelos matemáticos e de regressão.

Com essa finalidade, os objetivos específicos são:

- Caracterização física e microestrutural (Densidade aparente, MEV, DRX, microdureza) das amostras 3Y-TZP, sinterizadas em diferentes condições de densidade de corrente e tempo de espera.
- Análise dos dados pelos modelos matemáticos e de regressão Rede Neural Artificial, k-ésimo vizinho mais próximo, Florestas de decisão aleatória e Maquinas de vetores de Suporte.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óxido de zircônio

A zircônia ou óxido de zircônio (ZrO_2) pode ser encontrada na natureza na forma de zircão (ZrSiO_4) e da badeleíta. Suas maiores jazidas ficam situadas na Austrália, África do Sul, Ucrânia, Estados Unidos da América e Brasil. No Brasil, as jazidas se encontram nos estados do Amazonas, Santa Catarina, Paraná e região Nordeste (DA SILVA, 2001).

Alguns dos principais usos do ZrO_2 estão na produção de condutores iônicos, barreiras térmicas e refratários. Seu uso se deve ao alto ponto de fusão, boa resistência mecânica e baixa condutividade térmica que apresenta (BOCH; NIÊPCE, 2007).

3.1.1 Fases cristalográficas do ZrO_2

A estrutura do ZrO_2 é do tipo fluorita cúbica e apresenta três fases polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica.

O ZrO_2 é um material de alto ponto de fusão (1855°C), apresenta fase monoclinica até temperaturas de aproximadamente 1170°C , seguido da fase tetragonal, entre 1170°C a 2370°C , e da fase cúbica a partir de 2370°C , conforme apresentado na figura 3.1 (BOCH, NIÊPCE, 2007).

Figura 3.1 - Fases cristalográficas do ZrO_2 e suas respectivas temperaturas de mudanças de fase

Fonte: Adaptado de: CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics:** principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley and Sons, 1997. p. 522.

No resfriamento, a transição da fase tetragonal para monoclínica é acompanhada de variações dimensionais consideráveis (aumento no volume de $\pm 4\%$), excedendo o limite de tensão e resultando na formação de trincas do material (BOCH, NIÈPCE, 2007).

As propriedades do ZrO_2 foram percebidas quando, em 1975, Garvin e Pascoe (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975) observaram um aumento considerável da resistência mecânica no ZrO_2 quando dopado com magnésia no artigo intitulado “*Ceramic Steel*”, o que aumentou consideravelmente sua aplicabilidade e uso comercial (CARTER; NORTON, 2007).

Isso significa que o ZrO_2 sem dopantes pode ser usado somente em pó (por exemplo, como produto para a fabricação de esmaltes cerâmicos). Em usos que necessitam de consolidação, é necessária a adição de dopantes para manter o material na fase desejada em temperatura ambiente. Esses dopantes podem ser óxidos bivalentes (como CaO e MgO) ou óxidos trivalentes (como Y_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2) (BOCH, NIÈPCE, 2007).

A Figura 3.2 exemplifica o processo de dopagem do ZrO_2 . Nesse caso, um cátion dos óxidos metálicos com maior raio do que o cátion Zr^{4+} , no caso o Y^{3+} , é introduzido para substituir a sua posição, estabilizando assim a formação resultante na temperatura ambiente (LI et al., 2020).

Figura 3.2 – Processo de dopagem do ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3

Fonte: Adaptado de: SIKARWAR, S. et al. Sensors and Actuators B: Chemical Fabrication of nanostructured yttria stabilized zirconia multilayered films and their optical humidity sensing capabilities based on transmission. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 232, p. 283–291, 2016. p. 284.

Quando o ZrO_2 é dopado com baixa concentração de Y_2O_3 (3 a 6%), se estabiliza na fase tetragonal com pequenas quantidades de fase cúbica, onde possui maior tenacidade a fratura. Quando recebe maiores quantidades de Y_2O_3 (em torno de 8%) se estabiliza na fase cúbica, onde aumenta a quantidade de vacância, aumentando sua condutividade iônica na temperatura ambiente (BOCH, NIÈPCE, 2007; BELO et al., 2013; CHEVALIER et al., 2009).

O ZrO_2 dopado cria defeitos em sua estrutura, chamados de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias podem ser advindas de defeitos intrínsecos e extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são nomeados defeitos de Frenkel (cátion e ânion), e defeitos de Schottky (DOWNS, 2013).

Os defeitos extrínsecos são resultado da adição de aliovalentes dopantes no ZrO_2 puro. A lei da neutralidade da carga determina que a dissolução de qualquer dopante deve ser neutralizada por algo que equilibra falta de carga ou carga adicional.

Os defeitos cristalinos podem agir como compensadores de carga dependendo de quantos átomos adicionais foram substituídos na estrutura do ZrO_2 . Há algumas limitações de recolocação do átomo aliovalente devido a características não desejadas, como raio atômico e alta formação de defeitos relacionados à carga (DOWNS, 2013).

A formação de defeitos Frenkel provoca a formação de um par de defeitos, composta por um átomo que se moveu para um local intersticial e uma vacância deixada no local inicial do átomo (DOWNS, 2013).

A desordem de Schottky é formada por átomos em um conjunto estequiométrico que são deslocados de seus locais da rede e colocados em uma superfície livre do sistema, deixando para trás um conjunto de vacâncias (DOWNS, 2013).

O ZrO_2 estabilizado em temperatura ambiente apresenta três formas: zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), os policristais tetragonais de zircônia (TZP) e a zircônia totalmente estabilizada (FSZ). A PSZ consiste em uma dispersão de precipitados tetragonais puros ou dopados. A TZP consiste de uma matriz de ZrO_2 estabilizada na forma tetragonal com a adição de materiais dopantes, como CeO_2 e Y_2O_3 . A FSZ consiste em um material completamente estabilizado na forma cúbica (SCHAKELFORD, DOREMUS, 2008).

3.2 Processamento de materiais cerâmicos

O processamento de materiais cerâmicos pode ser definido como a sequência de operações que mudam a estrutura física e mecânica do material, envolvendo desde o preparo da matéria-prima, conformação, sinterização e produto final.

Basicamente, o processamento de materiais cerâmicos divide-se em etapas conforme apresentados na Figura 3.3. A etapa inicial consiste na preparação dos pós onde são incorporados aditivos como dispersantes, ligantes e outros, seguida da moagem que pode ser a seco ou a úmido. A etapa seguinte, após a secagem dos pós quando preparado em meio líquido, é a compactação, sendo que um dos principais métodos de conformação é a prensagem. Nesse método, pode-se usar a prensagem uniaxial, biaxial ou isostática a frio. Após a conformação, a etapa seguinte é a sinterização, onde o produto conformado é aquecido em forno de alta temperatura por horas, até que ocorra o mecanismo de densificação. Esse aquecimento pode ser realizado em atmosfera oxidante, não oxidante e em vácuo, dependendo do material a ser sinterizado (DANCER, 2016).

Figura 3.3 – Etapas de processamento de materiais cerâmicos.

Fonte: Adaptado de: DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 1–25, 2016. p. 2.

3.3 Sinterização convencional

A sinterização é o processo de queima de um corpo conformado a partir da coalescência das partículas até a sua densificação, envolvendo vários processos que ocorrem simultaneamente, modificando a estrutura do material (CALLISTER *et al.*, 2007).

Existem duas principais vias de sinterização, via fase líquida e via fase sólida. No primeiro processo, os componentes são associados de modo que, de alguma forma, um líquido seja formado, através da fusão de um dos componentes do sistema. No segundo processo, os materiais sinterizam somente na presença da fase sólida. A Figura 3.4 exemplifica esses dois processos (BARSOUM, 2003).

Figura 3.4 - Sinterização via (a) fase líquida e (b) fase sólida.

Fonte: Adaptado de BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor and Francis, 2003.

Nesse trabalho, será dada ênfase a sinterização via fase sólida, pois é o processo que ocorre no material estudado.

Durante a sinterização via fase sólida, a força motriz em escala macroscópica que impulsiona a sinterização é a redução da energia superficial do material (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

As principais motivações para que ocorra a sinterização é a curvatura das superfícies livres e a pressão aplicada sobre ela. A energia superficial livre está relacionada com a área superficial da partícula, já que quanto maior essa área, maior a energia superficial e maior a força motriz de sinterização. Também deve ser

considerada a cinética de difusão dos átomos, íons ou outras espécies de carga (HARAMAN, 2003)

A redução de energia superficial é a força motriz da sinterização e acontece por *coarsening* (redução da área superficial pelo crescimento dos grãos) e/ou criação de contorno de grão com seu crescimento, conforme pode ser observado na Figura 3.5, sendo os dois mecanismos concorrentes entre si (BARSOUM, 2003).

Figura 3.5 – Representação de a) densificação seguida de crescimento de grão e b) coalescimento das partículas.

Fonte: Adaptado de BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor and Francis, 2003. p. 302.

Por outro lado, os mecanismos de transporte de matéria que contribuem no processo de sinterização, podem ocorrer de maneira simultânea ou separadamente, e estão apresentados na Tabela 3.1 e demonstrados na Figura 3.6.

Tabela 3.1 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização.

Nº do mecanismo	Tipo de transporte	Fonte da matéria	Destino da matéria
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

Fonte: Adaptado de CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering** (The MIT Series in Materials Science and Engineering). John Wiley and Sons: New York, 1997.

Figura 3.6 – Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização.

Fonte: Adaptado de RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. N.Y.: Taylor & Francis, 2007. p. 46.

Os mecanismos 1, 2 e 3 são responsáveis apenas pelo crescimento da região do pescoço, não promovendo a densificação. Esses mecanismos reduzem a curvatura do pescoço, diminuindo a força motriz, conforme mostrado na figura 3.7 (RAHAMAN, 2007).

Os mecanismos 4 e 5 contribuem para a retração e densificação do material, que ocorre com o movimento da matéria que estava no interior da partícula para o pescoço (RAHAMAN, 2007; GERMAN, 1996).

Figura 3.7 – Crescimento do pescoço durante o processo de sinterização.

Fonte: Adaptado de RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. N.Y.: Taylor & Francis, 2007. p. 47.

O mecanismo 6 também promove a retração e densificação do material, sendo mais comum em materiais metálicos, porém em materiais cerâmicos sua atuação maior é na fase de aquecimento, pois nessa fase se encontra uma alta densidade de discordâncias (representadas por T), onde ocorre fluxo plástico (RAHAMAN, 2007; GERMAN, 1996).

Durante a etapa de sinterização, ocorre a eliminação dos poros do material e, conseqüentemente, o aumento da sua densidade. Quando os mecanismos de sinterização que são impulsionados por difusão atômica predominam, o produto será um material mais denso, pois esse mecanismo favorece a densificação. Caso os mecanismos que favorecem o aumento do tamanho de grão se sobressaíam, o material tende a ser mais poroso (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

3.3.1 Estágios da sinterização

A sinterização no estado sólido é composta basicamente por três estágios, conforme apresentado na Figura 3.8. No primeiro estágio, Figura 3.8-II, pode ser observado que o contato entre as partículas aumenta pelo início da criação do pescoço, que pode ocorrer por transporte de vapor e difusão, como apresentado na Tabela 3.1, modificando o formato da partícula. Durante esse processo, a densificação relativa chega a aproximadamente 60 a 65% da densidade teórica (DT). O estágio intermediário, Figura 3.8-III, é o mais importante para a densificação e ocorre concomitantemente ao crescimento de grãos e arredondamento dos poros. Nesse estágio a densificação relativa apresenta um aumento de aproximadamente 65% para aproximadamente 90% DT. No estágio final, Figura 3.8-IV, os poros se isolam e há

maior crescimento dos grãos (RAHAMAN, 2003). Esse crescimento pode ocorrer de forma rápida, dificultando a densificação. Nesse estágio, a microestrutura final pode progredir de muitas formas. Os poros podem retrair continuamente até desaparecerem e o compacto pode chegar a uma densidade muito próxima da teórica. Por outro lado, os poros podem retrair até um determinado ponto, porém não ser eliminados, o que impede o material de alcançar alta densificação (RAHAMAN, 2003).

Figura 3.8 – Estágios de sinterização: (I) – Antes da sinterização, o pó está somente aglomerado. (II) – Primeiro estágio, início da sinterização. (III) – estágio intermediário. (IV) – estágio final.

Fonte: Adaptado de: LEE, W. E; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures:** property, control by processing. London, UK: Chapman and Hall, 1994.

3.4 Sinterização não convencional

A sinterização convencional é um processo muito demorado e muito custoso, além disso o crescimento de grãos, que é inerente ao processo, muitas vezes é indesejado. Nesse sentido, diversos processos de sinterização vêm sendo estudados. Dentre esses processos tem-se a sinterização não convencional, onde se visa diminuir custos, tempo de sinterização, densificação e controle das propriedades microestruturais, como porosidade e tamanho de grãos (BIESUZ; SGLAVO, 2019b).

Dentre os métodos de sinterização não convencionais, os que empregam o uso de um campo elétrico durante a sinterização são conhecidos como técnicas de sinterização assistida por campo elétrico. Um dos métodos mais comuns é o processo de sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS) (GUILLON et al., 2014). Nesse método, o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite, mantido sob vácuo (aproximadamente 10^{-2} mbar) e pulsos de tensão elétrica onde altas correntes (na ordem de 1000 A) e baixo campo (2 – 7 V/cm) são aplicados diretamente no molde e no pó. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente que passa através do molde de grafite. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e purificadas e um fenômeno de alto aquecimento é gerado entre as partículas, favorecendo a transferência de calor e de massa que ocorrem rapidamente. Esse processo é caracterizado pela alta eficiência térmica, devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser densificado pela passagem de altas correntes alternadas (MAMEDOV, 2002; MUNIR et al., 2006).

A sinterização por micro-ondas é outra técnica de sinterização assistida por campo elétrico. Esta técnica envolve o aquecimento das amostras em um forno seguido por micro-ondas. Da mesma forma que observado na SPS, e quando comparado com a sinterização convencional, observa-se que a densificação das amostras sinterizadas por micro-ondas ocorre muito mais rapidamente e a temperaturas mais baixas (ABOTHU et al., 1999; CHEN, WANG, 2000; AGRAWAL, 1998). A temperatura de sinterização pode ser reduzida em várias centenas de graus, pois as fontes de microondas são geralmente fixadas em 2,45 GHz; a eficácia do acoplamento depende muito das propriedades do material a ser sinterizado.

Em 2010, um novo processo de sinterização assistida por campo elétrico foi relatado por Cologna et al., 2010. Esse processo envolve a aplicação de um campo elétrico usando CC ou CA, através da amostra, concomitantemente com aquecimento do forno. Como resultado, têm-se uma taxa de sinterização significativamente acelerada e uma redução no crescimento de grão da cerâmica (NARAYAN, 2013; COLOGNA et al., 2011; GRASSO et al., 2009; FRANCIS et al., 2012; MUCCILLO, MUCCILLO, 2014). A Figura 3.9 apresenta um esquema de um forno usado para realizar a FS.

No forno usado na FS, o campo elétrico é aplicado através dos eletrodos, o que melhora significativamente a densificação do material sinterizado; além disso, tanto o tempo de sinterização (para atingir uma alta densidade) e a temperatura requerida

são reduzidos substancialmente. Estas modificações permitem, por exemplo, a sinterização do ZrO_2 em temperaturas menores que 850°C em escala de tempo de segundos (COLOGNA et al., 2011; GRASSO et al., 2011; BARAKI et al., 2012; MUCCILLO, MUCCILLO, 2013).

Figura 3.9 – Representação de forno de sinterização *flash*.

Fonte: DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 1–25, 2016. p. 5.

Os primeiros experimentos realizados por Cologna *et al.* em 2010, em que campos elétricos foram aplicados diretamente numa amostra de 3Y-TZP, revelaram dois tipos de curvas de sinterização, chamadas de *FAST* e *FLASH*, conforme apresentado na Figura 3.10. Para as curvas de sinterização *FAST*, a taxa de sinterização é significativamente melhorada, em comparação com a sinterização convencional, quando baixos valores de campo elétrico são aplicados (valores menores que 40 V/cm). Esse comportamento tem sido atribuído à redução no crescimento do grão sob um campo elétrico aplicado durante a sinterização (COLOGNA et al., 2011; FRANCIS et al., 2012). No entanto, quando é aplicado um campo elétrico com valores maiores que 60 V/cm , um novo fenômeno é observado: sinterização quase que instantânea, como se fosse um *FLASH*; ressalta-se também que a temperatura de sinterização decresce significativamente à medida que o campo elétrico aplicado é aumentado (NARAYAN, 2013; GRASSO et al., 2009).

Figura 3.10 – Comparação entre sinterização *FLASH* e *FAST* em 3Y-TZP.

Fonte: Adaptada de COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010, p. 3557.

A Figura 3.11 compara o tempo e temperatura de sinterização usados na FS, SPS e sinterização convencional, onde se observa que a FS apresenta menor tempo e menor consumo energético (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Figura 3.11 – Relação entre a temperatura do forno e o tempo de sinterização da FS, SPS e a sinterização convencional.

Fonte: Adaptado de GUIRE, E. D. *Ceram building first comercial-scale flash kiln?* Disponível em: <<http://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceram-building-first-commercial-scale-flash-sintering-kiln>>. Acesso em: 30 março 2020.

3.4.1 Sinterização *Flash*

O processo de FS pode ser dividido em três estágios em função do tempo, conforme proposto por Jha *et al.* em 2016, usando 3Y-TZP e apresentado na Figura 3.13.

O primeiro estágio, descrito como etapa inicial, é caracterizado pelo aumento da condutividade do material, junto com a temperatura do forno, para que haja a passagem de corrente elétrica. O tempo necessário para que ocorra esse aumento da condutividade, chamado de tempo de incubação, é dependente de alguns fatores como intensidade do campo elétrico e temperatura do forno (JHA et al., 2016).

O segundo estágio é caracterizado por um aumento não-linear da corrente elétrica. A fonte usada passa do modo de controle de tensão para controle de corrente elétrica, de maneira a impedir o aumento descontrolado da densidade de corrente elétrica. Nesse momento a amostra reluz. Neste estágio acontece a maior retração linear da amostra e, conseqüentemente, maior densificação (JHA et al., 2016). É nesse momento que ocorre o fenômeno flash, conforme pode ser observado na figura 3.12.

Figura 3.12 – Momento em que a amostra retrai e reluz.

Fonte: <https://www.nims.go.jp/eng/research/group/field-assisted-sintering/>

No terceiro estágio, denominado etapa de controle de corrente, a amostra está sob corrente elétrica constante, por tempo determinado, conhecido como tempo de espera, em um estado estacionário. Durante essa etapa ocorre ligeiro crescimento de grãos e densificação (JHA et al., 2016).

Em 2018, Ren *et al.* pesquisaram a cinética de densificação da 3Y-TZP durante a FS. Os resultados mostraram que a migração de vacâncias de oxigênio durante a etapa de incubação (primeiro estágio), influenciaram diretamente na densificação, controlando o processo de FS. (REN et al., 2018)

Figura 3.13 –Estágios de sinterização durante FS em 3Y-TZP.

Fonte: Adaptado de: JHA, S. K.; TERAUDS, K.; LEBRUN, J.M.; RAJ, R. Beyond flash sintering in 3mol.% yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramics Society of Japan**. v. 124, n. 4, 2016. p. 283.

Porém, a FS apresenta algumas desvantagens como crescimento heterogêneo de grãos. Em 2016, Qin *et al.* observaram que o crescimento de grãos foi aproximadamente 400 vezes maior perto do cátodo em amostras sinterizadas usando CC (QIN *et al.*, 2016). Esse efeito foi causado pela diminuição da energia de ativação pela migração de cátions, o que limita a taxa de crescimento dos grãos. Durante a FS usando CA, Steil *et al.* observaram que não houve crescimento preferencial de grãos, porém apresentaram heterogeneidade microestrutural. Nesse caso, a amostra apresentou grãos menores na borda e grãos maiores no centro, confirmando a teoria do gradiente de temperatura e do efeito Joule, já que a energia fornecida a amostra é dissipada principalmente na borda por indução e condução (STEIL *et al.*, 2013).

Khalil *et al.* (2012) afirmaram que a homogeneidade dos grãos está ligada à taxa de aquecimento da amostra: perceberam que baixas taxas de aquecimento (maior tempo) tornam os grãos mais homogêneos e altas taxas de aquecimento (menor tempo) tornam os grãos heterogêneos (KHALIL, 2012).

3.4.2 Sinterização *flash* com diferentes tempos de espera

Em 2013, Francis e Raj estudaram a influência da densidade de corrente e do tempo de espera sobre a densificação da 3Y-TZP em FS isotérmica, ou seja, quando o *flash* ocorre sob temperatura constante, com campo elétrico em DC.

Os autores perceberam que a densificação ainda ocorre durante o tempo de espera pois é caracterizada por ser um processo contínuo enquanto a amostra está sob efeito do fenômeno *flash*. Assim, pode acontecer pequena densificação durante o tempo de espera, devido ao aumento da temperatura na amostra, como pode ser visto na Figura 3.14 (a) (FRANCIS; RAJ, 2013).

Os autores também verificaram a influência da densidade de corrente na densificação da amostra. Quanto maior a densidade de corrente, maior a densificação alcançada durante a FS, conforme pode ser observado na Figura 3. 13 (b) (FRANCIS; RAJ, 2013).

Figura 3.14 – (a) Densidade relativa das amostras em função do tempo de espera (b) Densidade aparente relativa das amostras usando diferentes densidades de corrente em função do tempo.

Fonte: FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2754–2758, 2013. p. 2756.

Os autores também perceberam que o aumento do tempo de espera, juntamente com o aumento da densidade de corrente, proporcionou aumento no tamanho de grão da amostra, conforme apresentado na Figura 3.15 (FRANCIS; RAJ, 2013).

Figura 3.15 – Tamanho de grão das amostras em função da densidade de corrente com diferentes tempos de espera.

Fonte: FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2754–2758, 2013. p. 2756.

Liu *et al*, em 2016, estudaram a FS em amostras de 3Y-TZP, usando DC e tempos de espera de 10 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min e 20 min. Observaram aumento da densificação com o aumento do tempo de espera. Já o tamanho de grãos não apresentou variação significativa, conforme pode ser observado na Figura 3.16 (LIU *et al.*, 2016).

Figura 3.16 - Amostra de FS com tempo de espera de 5 min, 10 min e 20 min.

Fonte: Adaptado de LIU, D. *et al.* Effect of holding time on the microstructure and properties of flash-sintered Y2O3-doped ZrO2. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17442–17446, 2016. p. 17444.

M'Peko *et al* (2013) realizaram um estudo de comparação entre a sinterização convencional e a FS com tempo de espera de 30 s e 60 s nas amostras de 3Y-TZP em formato *dog bone*. Foi observado que essa variação de tempo de espera influenciou no aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Também foi percebido que houve diferença no tamanho dos grãos, sendo que as amostras sinterizadas usando tempo de espera de 30 s e 60 s apresentaram tamanho de grãos de 372 nm e 526 nm, respectivamente (M'PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013).

Ren *et al*, estudaram o crescimento de grãos em amostras de 3Y-TZP com variações de tempo de espera entre 0 e 3000 s usando densidade de corrente constante de 125 mA/mm². Observaram aumento no tamanho de grãos com o aumento no tempo de espera, conforme pode ser observado na Figura 3.17 (REN *et al.*, 2018). Os autores também observaram crescimento do grão relacionado ao tempo de espera de 5 e 10 h, conforme apresentado na figura 3.18. Além disso, também concluíram que o aumento da densidade de corrente influencia diretamente no tamanho de grão, como pode ser observado na Figura 3.19.

Figura 3.17 – Tamanho de grão em função da FS com tempo de espera de 0, 600, 1200, 1800, 2400 e 3000 s com densidade de corrente de 375 mA/mm².

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

Figura 3.18 – Tamanho de grão em função do tempo de sinterização convencional de 0, 5 e 10 h.

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

Figura 3.19 – Tamanho de grão em relação a densidade de corrente de 0, 100, 200, 300, 400 e 500 mA/mm² com tempo de espera de 900 s.

Fonte: Adaptado de REN, K.; XIA, J.; WANG, Y. Grain growth kinetics of 3 mol% yttria-stabilized zirconia during flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 1366–1373, 2019. p. 5.

3.4.3 Modelagem em FS

Os estudos da FS buscam aperfeiçoar o controle das características microestruturais do material sinterizado. Apesar das suas vantagens, o fenômeno *flash* envolve um grande número de variáveis (composição do pó, geometria da amostra, configuração do campo elétrico e do aquecimento) e ainda tem questões não explicadas que não permitem a construção de modelos preditivos que viabilizem o controle das características para aplicação em escala industrial (DONG, et al., 2016; CARVALHO, MUCCILLO, MUCCILLO, 2018; CAMPOS et al., 2018). Essa diversidade de variáveis e as interações complexas entre elas introduzem um grande número de condições que resultam em modelos matemáticos bastante complexos.

Segundo Yu *et al.*, (2017) diversos autores têm estudado a criação de um modelo que se aplique à FS desde a escala macroscópica (tamanho da amostra) até a microscópica (contorno do grão), porém as análises são limitadas e/ou só funcionam para momentos específicos do processo. Alguns desses modelos que podem ser citados são: a análise da distribuição da temperatura pela modelagem FEM (Método dos elementos finitos) – esse modelo prediz a distribuição de temperatura dentro da amostra, porém não leva em consideração a mudança de tamanho da amostra. Outro

exemplo é a solução analítica, onde o balanço energético da equação é utilizado. Essa análise prediz a distribuição da temperatura na amostra, porém só pode ser aplicada em amostras cilíndricas (YU et al., 2017).

Para superar desafios como este, a pesquisa de métodos computacionais baseados em técnicas de inteligência artificial (IA) e aprendizado supervisionado de máquina tem alcançado resultados promissores para geração de modelos preditivos para ciência e engenharia de materiais (OLIVEIRA JR et al., 2017; RAMPRASAD et al., 2017; SCHMIDT et al., 2019).

Alguns métodos de aprendizagem de máquina são: rede neural artificial (RNA), k-ésimo vizinho próximo (KVP), floresta de decisão aleatória (FDA), máquina de Vetor de Suporte (MVS).

Os algoritmos que programam estes métodos no *software* utilizado para analisar esses modelos, são:

- IBK (implementação para o método KVP) baseia-se na medida de similaridade de uma nova observação em relação a k instâncias de uma base de treinamento. Portanto, o algoritmo básico do KVP não aprende o modelo explicitamente durante o treinamento e usa as instâncias de treinamento como um conhecimento para fins de previsão, exigindo a utilização de todas as observações como parte do modelo. Os k pontos mais próximos são usados para calcular a probabilidade de pertencimento à classe condicional, seguido pela atribuição da observação à classe com maior probabilidade (WITTEN et al., 2020).
- LibSVM (implementação para o método MVS) gera um modelo classificador binário que melhor separa duas classes de predição. O modelo construído é composto pelo melhor hiperplano (superfície em espaço de n dimensões) obtido pelo treinamento supervisionado a partir de instâncias da base de dados pré-selecionadas para esse fim. O MVS pode ser empregado em aplicações multiclases através de métodos de votação tipo um-contra-todos ou todos-contra-todos. O classificador MVS também pode ser usado para classificar dados que não são linearmente separáveis através de funções denominadas *kernel* que são aplicadas para transformação adequada no espaço de dados (WITTEN et al., 2020).
- *Multilayer Perceptron* (implementação para o método RNA) utiliza algoritmo *back propagation* para treinamento de modelos com arquitetura *Multilayer*

Perceptron (MLP). Uma MLP é uma rede neural artificial composta por mais de uma *Perceptron*, que é um neurônio matemático construído como uma simplificação dos neurônios biológicos. Um MLP é composto por uma camada de entradas que depende do número de atributos, uma camada de saída que apresenta o valor de predição sobre o conjunto de entradas, e entre essas duas camadas, um número arbitrário de camadas ocultas que são o verdadeiro mecanismo computacional do MLP. O treinamento do MLP possui diversos parâmetros de treinamento como, por exemplo, número de camadas, número de neurônios, função de ativação dos neurônios, taxa de aprendizagem e momento (WITTEN et al.,2020).

- Floresta de Decisão Aleatória (FDA) gera e agrega a resposta de modelos baseados em árvores de decisão gerados pelo treinamento supervisionado a partir de instâncias da base de dados pré-selecionadas para esse fim. A Árvore de Decisão estabelece regras para tomada de decisão a partir de uma estrutura hierárquica, onde cada nó possui uma condição para ser verificada, e se atendida, o fluxo segue por um ramo, caso contrário, por outro, sempre levando ao próximo nó, até a finalização da árvore (folha). O algoritmo de treinamento busca as melhores condições para gerar a estrutura hierárquica de cada árvore, sendo que em problemas de predição o resultado final será obtido pela média dos valores previstos de cada árvore componente da floresta (WITTEN et al.,2020).

O desempenho dos modelos matemáticos foi avaliado pela comparação entre a resposta predita com a resposta medida com base nos parâmetros da análise de regressão (Coeficiente de correlação de Pearson (r), Erro Absoluto Médio (EAM) e Erro Quadrático Médio (EQM) (WITTEN et al.,2020)

Em função dos destes estudos, o objetivo desse trabalho é analisar diferentes tempos de espera durante a FS usando 3Y-TZP, visando contribuir para o entendimento dos mecanismos envolvidos, além de criar modelos matemáticos computacionais baseados em técnicas de aprendizado supervisionado de máquina que possam prever com maior exatidão o processo da FS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta, de forma resumida, as etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.

Figura 4.1– Fluxograma das etapas experimentais realizadas durante o desenvolvimento do projeto.

Fonte: Elaboração Própria.

4.1 Preparação do pó e conformação das amostras de 3Y-TZP

Na preparação das amostras foi utilizado ZrO_2 estabilizado com 3% de Ítria (3Y-TZP), da TOSOH, com tamanho médio de partícula de 40 nm e área superficial específica de $16 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$. Para isso, em um frasco de polipropileno, foi preparada uma suspensão de 3Y-TZP em meio alcóolico (álcool etílico) com 0,5% massa do

dispersante orgânico ácido 4-aminobenzóico (Vetec LTDA). A suspensão foi levada ao moinho de bolas durante 22 h. Após esse período, foi adicionado na suspensão 0,5% em massa de ácido oléico (Vetec LTDA) e levada novamente ao moinho por mais 2 h. Em seguida, para remoção do álcool, a suspensão foi seca sob fluxo contínuo de ar. O pó seco foi passado em peneira de malha 80 *mesh*.

As amostras foram então conformadas no formato cilíndrico com aproximadamente 6 mm de diâmetro e 4 mm de altura, usando prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a frio a 200 MPa (prensa isostática AIP, modelo CP-360).

4.1.1 Calcinação das amostras de 3Y-TZP

Para eliminar os materiais orgânicos utilizados no preparo dos pós e aumentar sua resistência mecânica a verde, as amostras foram calcinadas a 800°C por 1 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min (mufla EDG 3PS, modelo 7000).

4.2 Sinterização *flash* e sinterização convencional

Para realizar as FS e convencional, foi utilizado um forno tipo tubular bipartido vertical de aço inoxidável adaptado, apresentado na Figura 4.2, onde mostra o esquema do forno e seus componentes mecânicos, indicados e numerados.

O forno dispõe de sistema pneumático e sensor de deslocamento (1) que são responsáveis pelo acompanhamento da retração da amostra ao ser aplicado o campo elétrico.

A saída de gases está localizada na flange de alumínio superior (2), que é constituída pelo suporte do pistão pneumático, o sensor de deslocamento e as conexões do termopar para monitoramento da temperatura da amostra.

O tubo de alumina vazado (99,9% de pureza) (3) se encaixa nas flanges de alumínio superior e inferior (vista do forno fechado) (4), envolvendo todo o conjunto de sensor de temperatura, hastes de alumina e flange superior e inferior de alumínio (5), nos eletrodos, são ligados os fios de platina, permitindo a criação de campo elétrico através da amostra, como pode ser visto no eletrodo inferior (6). A haste de alumina (7) e o eletrodo inferior são movidos para o interior do tubo através do

elevador (8). Este tubo está inserido no meio das resistências (9) que são responsáveis pelo sistema de aquecimento.

Figura 4.2 - Ilustração do forno tubular adaptado para executar a FS.

Fonte: Elaboração própria.

O painel de controle (10) foi montado para comportar o CLP (Computador lógico programável) (DVP20SX211T – Delta), IHM (Interface homem-maquina), (DOPB07E515 – Delta), controladores de temperatura e pressão, suporte de unidades de potência e segurança, configuração elétrica e comando dos sensores, gases, atuadores e sistema elétrico.

A bomba de vácuo (11) da marca VP 260WD está ligada ao painel de controle, podendo ser controlada pela interface homem maquina (IHM) para expurgar o ar dentro do tubo caso haja uso de atmosfera controlada.

Durante a sinterização, o sistema pneumático aplica pressão entre os eletrodos e a amostra a fim de manter o contato durante do o procedimento, visto que há a retração da amostra como foi visto anteriormente, na revisão bibliográfica, conforme pode ser observado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Exemplificação da pressão aplicada durante a sinterização *flash*.

Fonte: Elaboração Própria.

As amostras de 3Y-TZP sinterizadas através da FS foi utilizado patamar de 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min (as taxas de aquecimento da sinterização convencional e *flash* foram diferentes pois a potência do forno utilizado não é suficiente para manter a taxa de aquecimento acima de 1000°C) e campo elétrico AC, ligado durante todo o processo, variando o tempo de espera e a densidade de corrente.

Parâmetros como altura da amostra (4 mm), campo elétrico (90V/cm) e frequência (1000 Hz) foram mantidos constantes em todos os experimentos (CAMPOS et al., 2018).

O valor de 90V/cm foi escolhido de acordo com os outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo, já que, com esse valor de campo o *flash* demora mais para acontecer e apresenta tamanhos de grão mais homogêneos (CAMPOS et al., 2018).

A frequência de 1000 Hz foi escolhida pois é desejado que o aquecimento ocorra no contorno de grão. Segundo Muccillo *et al.* (2012), valores menores favorecem o aquecimento do núcleo do grão. Portanto, foi usado o maior valor permitido pela fonte elétrica (MUCCILLO; MUCCILLO; KLEITZ, 2012).

A Tabela 4.1 apresenta de forma resumida as condições usadas na FS, onde foram variados a densidade de corrente: 80, 100 e 200 mA/mm², e o tempo de espera de 60 s, 120 s e 180 s. Para cada condição foram feitas três repetições.

A sinterização convencional das amostras de 3Y-TZP foi realizada no mesmo forno, visando manter as mesmas condições da FS, somente o campo elétrico foi

desativado, sendo utilizado temperatura de sinterização de 1550 °C, patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10°C/min (OJAIMI, 2019).

Tabela 4.1 – Condições de densidade de corrente e tempo de espera utilizados na FS.

Condições Exp.	Densidade de corrente (mA/mm ²)	Tempo de patamar (s)
FS	80	60
FS	100	60
FS	200	60
FS	80	120
FS	100	120
FS	200	120
FS	80	180
FS	100	180
FS	200	180
Convencional	x	x

Fonte: Elaboração Própria.

As combinações das variáveis utilizadas durante a FS foram escolhidas em função de trabalhos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa onde esse projeto está inserido (CAMPOS et al., 2018).

4.3 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas quanto à densidade a verde e aparente, análise microestrutural, tamanho de grãos, difração de raios-X (DRX) e microdureza.

4.3.1 Densidade a verde (DV)

Para as medidas de densidade a verde (δ), as amostras foram secas em estufa (EL1.1 da Odontobras) à 150 °C durante 1 h. Depois disso, foram pesadas em uma balança analítica de precisão e seus diâmetros e alturas medidos. A equação 4.1 foi usada para determinar a densidade a verde das amostras.

$$\delta = \frac{m_s}{h \times \pi \times \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2} \times 100 \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, m_s representa a massa das amostras secas [g], h a altura das amostras [cm], Φ o diâmetro [cm], e δ a densidade a verde [g/cm³].

Em seguida, os valores de porcentagem de densidade teórica (%DT) foram calculados como percentual da densidade teórica usando densidade de 6,05 g/cm³, de acordo com dados do fabricante do pó 3Y-TZP, usando a equação 4.2.

$$\%DT = \frac{\delta}{\delta_t} \times 100 \quad (4.2)$$

Na equação 4.2, δ representa a densidade a verde [g/cm³] e δ_t a densidade teórica.

4.3.2 Densidade aparente (DA)

A densidade aparente (DA) foi calculada a partir da norma ASTM C373-88, segundo o princípio de Arquimedes, conforme a equação 4.3. Para isso, as amostras foram secas por 1 h a 150 °C e pesadas para as medidas de massa seca. Em seguida foram imersas em água destilada, por 24 h a temperatura ambiente, e as medidas da massa imersa e massa úmida foram realizadas.

$$DA = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_a \quad (4.3)$$

Onde: M_s = massa seca das amostras (g); M_u = massa úmida das amostras após permanência em água durante 24 h (g); M_i = massa das amostras imersas em água (g); ρ_a = densidade da água na temperatura de trabalho (considerado 1g/cm³).

Os valores de DA também foram apresentados como percentual da densidade teórica (%DT).

$$\%DT = \frac{DA}{\delta_t} \times 100 \quad (4.4)$$

Sendo DA = densidade aparente [g/cm^3], δ_t = densidade teórica

4.3.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural da superfície polida e de fratura das amostras foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEG-XL30 da marca Philips. Para obtenção das superfícies polidas, as amostras foram cortadas radialmente, lixadas até obter uma superfície lisa e embutidas em resina epóxi. O polimento foi realizado em politriz automática marca Buehler, modelo minimet1000, usando pasta de diamante em granulometria decrescente de 9, 6, 3 e $1\mu\text{m}$. Depois de polidas foi realizado o ataque térmico em temperatura de 1450°C , tempo de patamar de 15 min e taxa de aquecimento de 10°C/min para a revelação do contorno dos grãos. As superfícies para análise foram recobertas com uma camada de ouro-paládio, equipamento SCD 004 da Balzers, para prevenir acúmulo de cargas durante a análise, que foi feita nas bordas, nas bordas dos eletrodos e no centro. A Figura 4.4 apresenta a localização das regiões onde foram feitas as caracterizações microestruturais.

Figura 4.4 – Corte radial e localização das regiões de caracterização microestrutural.

Fonte: Elaboração Própria.

4.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Para analisar as fases cristalográficas das amostras de 3Y-TZP sinterizadas nas diferentes condições, foi utilizada a técnica de difração de raios-x (DRX) na faixa de

análise de 20 a 90° com velocidade de 1°/min. O difratômetro de raios-x utilizado foi o MiniFlex da marca Rigaku.

4.3.5 Microdureza

As amostras foram caracterizadas quanto a microdureza seguindo a norma ASTM C1327 (1999) nos lugares identificados pela Figura 4.3 (bordas, bordas dos eletrodos e centro). O microdurômetro utilizado foi do modelo MicroMet da marca Buehler com carga de 1 Kgf por 15s.

4.3.6 Modelagem

Com dados obtidos durante as caracterizações, foram criados bancos de dados que relacionavam todas as variáveis de cada amostra. Os resultados foram analisados em métodos de aprendizado supervisionado realizado com o *software* Weka 3.8 (*Waikato Environment for Knowledge Analysis, New Zealand*). Para construção e teste de comparação dos modelos foi aplicado protocolo de validação cruzada *k-fold* com dados selecionados de forma aleatória. Foram construídos modelos para predição de DA do material sinterizado a partir de T_E aplicando-se quatro métodos entre os mais empregados em técnicas de aprendizado de máquina: Rede Neural Artificial (RNA), K-ésimo vizinho próximo (KVP), floresta de decisão aleatória (FDA), Máquina de Vetor de Suporte (MVS). Para comparar esses modelos, foram usados alguns parâmetros de análise de regressão, como a correlação de Pearson (r), o erro absoluto médio (EAM), Equação 4.5 e a raiz do erro médio quadrático (EQM), Equação 4.6.

$$EAM = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |x^{(n)} - y^{(n)}| \quad (4.5)$$

$$EQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x^{(n)} - y^{(n)})^2} \quad (4.6)$$

Onde: N é igual é o número de observações, x é o valor medido e y é o valor real.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5.1 apresenta valores de densidade aparente relativa (% DT) das amostras de 3Y-TZP sinterizadas por FS, usando frequência de 1000 Hz, campo elétrico de 90 V/cm, e diferentes valores de densidade de corrente elétrica e de tempo de espera. Nessa tabela também está apresentada a densidade aparente (%DT) das amostras sinterizadas convencionalmente (SC).

Tabela 5.1 – Valores de densidade aparente relativa (%DT) das amostras de 3Y-TZP sinterizadas convencionalmente (SC) e por *flash* (FS) usando diferentes condições de densidade de corrente elétrica e tempo de espera.

Condições Experimentais	Densidade de corrente (mA/mm ²)	Tempo de espera (s)	Densidade Aparente (%DT)
FS	80	60	89,03 ± 0,08
FS		120	91,82 ± 0,62
FS		180	94,16 ± 0,25
FS	100	60	88,97 ± 0,01
FS		120	92,88 ± 0,69
FS		180	94,93 ± 0,18
FS	200	60	91,93 ± 0,94
FS		120	93,47 ± 0,50
FS		180	94,14 ± 0,06
SC			95,32 ± 0,45

Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com o observado na Tabela 5.1, o aumento do tempo de espera e da densidade de corrente influenciaram no aumento da densidade aparente nas amostras sinterizadas por FS. Esse mesmo comportamento relacionado ao tempo de espera foi observado por Liu *et al.* (2016) e por Francis e Raj (2013). Segundo Liu *et al.* (2016), o processo de densificação ocorreu concomitantemente com o aumento do tempo de espera. Segundo Francis e Raj (2013), o crescimento dos grãos ocorre ainda durante o tempo de espera, caso a amostra ainda não tenha sido completamente sinterizada.

O comportamento relacionado a densidade de corrente foi observado também por Francis e Raj (2013) e Ren (2018), ambos estudaram a 3Y-TZP, onde foi observado que o aumento da densidade de corrente aumentou diretamente a densidade aparente das amostras.

As Figuras 5.1, 5.2, e 5.3 apresentam os gráficos de retração linear específica (dL/L_0); campo elétrico (E) e de densidade de corrente (J) usando 80, 100, e 200 mA/mm², respectivamente, em função do tempo de sinterização (60, 120 e 180s) das amostras usando FS.

Figura 5.1 – Resultados de FS obtidos *in situ* da retração linear específica (dL/L_0), do campo elétrico (E), e densidade de corrente elétrica (J), em função do tempo (s), nas sinterizações com densidade de corrente elétrica de 80 mA/mm².

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.2 - Resultados de FS obtidos *in situ* da retração linear específica (dL/L_0), do campo elétrico (E), e densidade de corrente elétrica (J), em função do tempo (s), nas sinterizações com densidade de corrente elétrica de 100 mA/mm².

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.3 - Resultados de FS obtidos *in situ* da retração linear específica (dL/L_0), do campo elétrico (E), e densidade de corrente elétrica (J), em função do tempo (s), nas sinterizações com densidade de corrente elétrica de 200 mA/mm².

Fonte: Elaboração Própria.

Como pode ser observado, as amostras apresentaram curvas definidas de densidade de corrente elétrica e de campo elétrico, em tempos de espera de 60, 120, e 180 s e densidades de corrente de 80, 100 e 200 mA/mm².

De maneira geral, as curvas de campo elétrico, densidade de corrente e retração linear específica, apresentadas nas Figuras 5.1, 5.2, e 5.3, foram muito similares às encontradas na literatura em experimentos de FS (FRANCIS; RAJ, 2013; CAMPOS et al., 2018).

Deve-se destacar os valores de campo elétrico após o *flash* nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3. Para as três condições de tempo de espera usados, os valores de campo elétrico convergiam para ~60, ~61, e ~73 V/cm para os valores de densidade de corrente elétrica usados de 80, 100, e 200 mA/mm², respectivamente. Durante o *flash*, a amostra é submetida a aplicação de campo elétrico através de dois eletrodos. Como a amostra é NTC (*Negative thermal coefficient*), sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Desta forma, com o aquecimento do forno, o campo elétrico é mantido constante para que ocorra uma indução de corrente elétrica. Quando isso ocorre, a corrente elétrica aumenta subitamente. Para controlar essa corrente, o campo elétrico não é mais controlado e usa-se uma fonte geradora para essa tarefa (CAMPOS et al., 2018; JHA et al., 2016).

De maneira geral, as curvas de retração linear específica (medidas pelo sensor de deslocamento acoplado no forno *flash*) dos experimentos foram bastante similares. E os valores de retração linear média estão apresentados na Tabela 5.2, onde a retração na amostra linear ficou em torno de 21,25%.

Tabela 5.2 – Retração linear média (%) medida em relação ao tempo de espera (s) e a densidade de corrente (mA/mm²).

Retração linear (%)			
Tempo de Espera (s)	Densidade de corrente (mA/mm ²)		
	80	100	200
60	26,52	31,59	29,48
120	23,91	28,75	26,1
180	26,85	25,78	29,93

Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 5.4 apresenta a relação entre densidade aparente (%DT) e densidade de corrente elétrica (J) em função do tempo de espera (s). De maneira geral,

independentemente da densidade de corrente elétrica usada, as densidades relativas são maiores usando tempo de espera maiores. O aumento nas densidades relativas para maior tempo de aplicação de densidade de corrente elétrica sugere maior densificação da amostra. De acordo com Liu (2016), o tempo de espera é responsável pelo aumento da densidade relativa, independentemente da corrente elétrica aplicada. Sugere-se que esse comportamento está relacionado com a maior energia fornecida à amostra devido ao maior tempo de aplicação da densidade de corrente elétrica (LIU et al., 2016).

Figura 5.4 – Relação entre densidade aparente (%DT) e densidade de corrente elétrica (J) em função do tempo de espera (s).

Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas de raios-x do pó de 3Y-TZP e das amostras de 3Y-TZP usando densidade de corrente elétrica de 80, 100, e 200 mA/mm² e tempo de espera de 120 s. Foi observado que as fases presentes, independentemente da densidade de corrente elétrica usada e do tempo de espera, são as mesmas. Esse mesmo comportamento foi observado para as demais condições usadas nesse trabalho e, em função disso, os difratogramas não foram apresentados. As fases encontradas foram identificadas a partir do uso da base de dados da PDF (*Power Diffraction File* – ficha PDF- 78-1808 e ficha PDF- 83-

0943)(OJAIMI, 2019). As fases identificadas foram somente zircônia monoclinica e tetragonal, o que já era esperado devido ao pó de partida.

Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X do pó de 3Y-TZP e das amostras FS usando diferentes densidades de corrente elétrica e tempo de espera.

Fonte: Elaboração Própria.

As Figuras 5.6, 5.7, e 5.8 apresentam as micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas em FS sob as condições de 80, 100 e 200 mA/mm², respectivamente, em diferentes regiões. De maneira geral, e dependendo da região analisada, borda (Figuras 5.6 (a), 5.7 (a) e 5.8 (a)), centro (Figuras 5.6 (b), 5.7 (b) e 5.8 (b)), e próximos ao eletrodo (Figuras 5.6 (c), 5.7 (c) e 5.8 (c)) as microestruturas das amostras sinterizadas por FS apresentaram significativa heterogeneidade no tamanho de grãos. Observa-se que os tamanhos de grãos presentes na borda das

amostras são menores do que os encontrados na região do centro da amostra. Essa heterogeneidade no tamanho dos grãos também foi observada nos trabalhos encontrados na literatura para diferentes materiais usando a FS (STEIL et al., 2013; REN et al., 2018; LAVAGNINI et al., 2020). Também pode ser observado na Figura 5.6 uma região de fusão, o que pode ser explicado pelo aquecimento joule.

Essa diferença de tamanho de grãos pode ser explicada pela teoria do gradiente de temperatura e do efeito Joule. De acordo com essa teoria, a energia é dissipada pela superfície da amostra. Isso cria um fluxo de calor do centro para a superfície da amostra, criando um gradiente de temperatura, o que pode explicar a heterogeneidade. (STEIL et al., 2013; LAVAGNINI et al., 2020).

Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da amostra sinterizada em FS a 80 mA/mm² por 60 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.7 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da amostra sinterizada em FS a 100 mA/mm² por 120 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da amostra sinterizada em FS a 200 mA/mm² por 60 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam as micrografias das superfícies polidas das amostras sinterizadas em FS sob as condições de 200 mA/mm² com tempos de espera de 60, 120, e 180 s respectivamente, em diferentes regiões. Da mesma forma que observado anteriormente, e dependendo da região analisada, borda (Figuras 5.9 (a), 5.10 (a) e 5.11 (a)), centro (Figuras 5.9 (b) e 5.10 (b) e 5.11 (b)), e próximos ao eletrodo (Figuras 5.10 (c), 5.11 (c) e 5.12 (c)), as microestruturas das amostras usando FS apresentaram significativa heterogeneidade no tamanho de grãos, principalmente para valores maiores de tempo de espera. De maneira geral, os tamanhos de grãos presentes na borda e na região perto dos eletrodos das amostras são menores do que os encontrados na região do centro da amostra.

Por outro lado, quando são comparadas as micrografias nas regiões próximas ao eletrodo das amostras nos diferentes tempos de espera, nas Figuras 5.9 (c), 5.10 (c) e 5.11 (c), observa-se que os tamanhos de grãos presentes na borda e na região próxima ao eletrodo diminuem na medida em que o tempo de espera aumenta. Já os tamanhos dos grãos no centro das amostras aumentam à medida que o tempo de espera aumenta. Esse comportamento também foi visto por Francis e Raj (2013) e Ren *et al.*(2018). Francis e Raj (2013) perceberam que a maior parte da retração ocorre durante o *flash*, porém, a retração continua durante o tempo de espera, terminando de sinterizar a amostra. Ren *et al* (2018) observaram que o tamanho do grão aumentou com o aumento do tempo de espera.

Figura 5.9 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida da amostra sinterizada em FS a 200 mA/mm² por 60 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.10 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida da amostra sinterizada em FS a 200 mA/mm² por 120 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.11 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida da amostra sinterizada em FS a 200 mA/mm² por 180 s nas regiões: (a) borda, (b) centro, e (c) próxima ao eletrodo.

Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 5.12 e Tabela 5.3 apresentam os valores de microdureza realizados nas regiões das amostras próximas aos eletrodos, nas bordas e no centro.

Tabela 5.3 – Valores de microdureza realizados nas amostras de 3Y-TZP.

Sinterização Flash											Convencional
Densidade de corrente (mA/mm ²)		80	100	200	80	100	200	80	100	200	
Tempo de espera (s)		60			120			180			
Região	borda do eletrodo (GPa)	5,37 ± 0,25	5,98 ± 0,26	6,69 ± 0,17	5,81 ± 0,23	6,38 ± 0,23	6,53 ± 0,20	6,70 ± 0,19	6,50 ± 0,21	5,35 ± 0,12	6,64 ± 0,12
	borda da amostra (GPa)	6,83 ± 0,33	6,66 ± 0,33	6,81 ± 0,16	6,89 ± 0,09	6,88 ± 0,14	6,61 ± 0,19	6,79 ± 0,19	6,83 ± 0,07	5,40 ± 0,12	6,63 ± 0,13
	centro (GPa)	6,49 ± 0,30	6,59 ± 0,14	6,29 ± 0,13	6,50 ± 0,16	6,61 ± 0,19	6,11 ± 0,17	6,77 ± 0,13	6,67 ± 0,10	5,09 ± 0,17	6,68 ± 0,13

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 5.12 – Microdureza Vickers (GPa) em função da densidade de corrente elétrica para diferentes regiões das amostras de 3Y-TZP: região próxima ao eletrodo, região borda da amostra e região centro da amostra.

Fonte: Elaboração Própria.

De um modo geral, os valores da microdureza ficaram baixos em relação a literatura (cerca de 11 GPa) e praticamente constantes, tanto para as amostras sinterizadas convencionalmente quanto para amostras sinterizadas por SF. Isso pode ser devido a porosidade presente nas amostras e também pelo crescimento de grão em determinadas regiões.

Os valores de microdureza para as regiões próximas aos eletrodos foram mais afetadas pelo tempo de espera, independentemente da densidade de corrente elétrica aplicada. Nessa região, observou-se aumento dos valores de microdureza em função do tempo de espera para as densidades de corrente elétrica de 80 e 100 mA/mm². Por outro lado, quando se aplicou densidade de corrente elétrica de 200 mA/mm², os valores de microdureza diminuíram conforme o tempo de espera aumentou.

Para as demais regiões da amostra (borda e centro), os valores de microdureza não foram afetados pelas densidades de corrente elétrica de 80 e 100 mA/mm², independentemente do tempo de espera usado. Somente quando se aplicou densidade de corrente elétrica de 200 mA/mm², os valores de microdureza diminuíram em função do aumento do tempo.

Trunec (2008) estudou as propriedades mecânicas da 3Y-TZP e concluiu que a dureza diminui com o aumento do tamanho do grão. A dureza foi ainda menor em cerâmicas com grãos nanométricos comparada com grãos submicrométricos, (TRUNEC, 2008).

A porosidade também é uma das causas da diminuição da dureza (LUO; STEVENS, 1999), portanto, grãos grandes e alta porosidade diminuem o valor da dureza do material.

Cottom e Mayo (1996) estudaram as características mecânicas da 3Y-TZP, e observaram que existe uma relação entre a densidade e a dureza nesse material, porém não observaram relação direta com o tamanho do grão (COTTOM; MAYO, 1996).

Assim, esperava-se que as amostras obtivessem maiores diferenças entre si quanto aos valores da microdureza, já que os grãos do centro da amostra estão maiores e os grãos próximos a superfície, um pouco menores. Porém não foi isso que foi observado. De maneira geral, os valores de microdureza usando FS e sinterização convencional foram parecidos.

5.1 Resultados da modelagem

Inicialmente foram desenvolvidos três modelos de regressão (Linear, Exponencial e Polinomial) relacionando o atributo de densidade aparente com os atributos de densidade de corrente e tempo de espera. Pode ser observado pelos valores de R^2 da Tabela 5.4 que a qualidade de ajuste da associação entre o atributo de densidade de corrente em relação ao atributo de densidade aparente (densidade aparente é praticamente nula (0.0002 e 0.0000 para os ajustes linear e exponencial) ou muito fraca (0.1994 para o ajuste quadrático).

Tabela 5.4 - Coeficiente de determinação (R^2) da análise de regressão entre a densidade de corrente (DC) e tempo de espera (T_E) em relação do atributo densidade aparente (DA).

Análise de Regressão	Coeficiente de determinação (R^2) relacionado ao DC	Coeficiente de determinação (R^2) relacionado ao T_E
Linear	0.0002	0.0467
Exponencial	0.0000	0.0486
Polinomial	0.1994	0.3045

Fonte: Elaboração Própria.

Esse fato evidencia que a faixa de variação de densidade de corrente proposta para o trabalho não influencia o valor final de densidade aparente. Alguns trabalhos mostram que para faixas maiores de densidade de corrente (100 mA/mm² até 1000 mA/mm²) podem gerar alguma associação com a DA (FRANCIS; RAJ, 2013).

Entretanto, é possível observar pela Tabela 5.4 que a qualidade do ajuste da associação entre os atributos densidade de corrente e tempo de espera é moderada tendo em vista a análise por regressão com ajuste polinomial, que evidencia que 30,45% da variância de densidade aparente pode ser explicada por tempo de espera. Este valor de R^2 mostra uma certa associação não linear entre tempo de espera e densidade aparente dentro da faixa de valores propostos para este trabalho, como ilustrado na Figura 5.13.

A regressão com ajuste polinomial entre tempo de espera e densidade aparente indica o potencial para geração de modelos preditivos baseados em métodos de

aprendizado de máquina utilizando tempo de espera como atributo previsor para predição de densidade aparente (atributo meta).

Figura 5.13 - Análise de regressão com ajuste polinomial entre o tempo de espera (T_E) e a densidade aparente (DA)

Fonte: Elaboração Própria.

Os modelos baseados nos diferentes algoritmos foram simulados e ajustados determinando-se a melhor configuração dos hiperparâmetros que produzem os melhores modelos. Os hiperparâmetros e o parâmetros para avaliação comparativa entre os modelos é apresentada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Sistematização dos hiperparâmetros ajustados e avaliação dos parâmetros dos modelos; O coeficiente de correlação de Pearson (r) erro absoluto médio (EAM) e erro quadrático médio (EQM)

Algoritmo Weka	r	EAM (%)	EQM (%)
IBK	0.56	1.08	1.46
LibSVM	0.62	0.95	1.37
<i>MultilayerPerceptron</i>	0.60	1.09	1.44
Floresta de decisão aleatória	0.56	1.10	1.47

Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se pela Tabela 5.5 que o método baseado em Máquina de Vetor de Suporte (algoritmo LibSVM) permitiu construir o melhor modelo de predição de DA com r igual a 0.62, EAM igual a 0.95 e EQM igual a 1.37. O método baseado em Rede Neural Artificial (*algoritmo Multilayer Perceptron*) gerou o modelo com segundo melhor desempenho com r igual a 0.60, EAM igual a 1.09 e EQM igual a 1.44. Os modelos construídos a partir dos métodos K-ésimo Vizinho mais Próximo (algoritmo IBK) e Floresta de Decisão Aleatória (algoritmo *Random Forest*) ficaram colocados na terceira posição com os parâmetros de comparação com valores similares. A Figura 5.14 apresenta a relação entre a densidade aparente medida e a densidade predita pelo modelo de vetor de suporte. Cada ponto representa a medição individual, a linha sólida representa a regressão linear e o “ r ” o coeficiente de correlação.

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 e na Figura 5.14 mostram uma correlação moderada (>0.5) entre os valores medidos e preditos pelos diferentes modelos, que apresentaram comportamento semelhante. Esses resultados indicam o potencial da aplicação dos métodos empregados para construção de modelos preditos de característica de material sinterizado a partir de atributos de configuração do processo, especificamente o valor de tempo de espera para definição densidade aparente, porém, há a necessidade de um banco de dados maior e da ampliação da faixa dos valores dos atributos previsores para que possam ser tiradas conclusões mais específicas.

Figura 5.14 – Correspondência entre a densidade medida e a pretendida (DA) pelo modelo vetor de suporte

Fonte: Elaboração Própria.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos nesse trabalho realizando usando amostras de 3Y-TZP, pode se concluir que:

- ✓ O aumento do tempo de espera durante a FS influenciou, independentemente do valor da densidade de corrente, no aumento da densidade aparente e consequentemente na densificação das amostras.
- ✓ A análise microestrutural das amostras sinterizadas por FS mostrou significativa heterogeneidade no tamanho dos grãos, principalmente quando foram utilizados maiores tempos de espera. De maneira qualitativa, o tamanho de grãos na região da borda e na região próxima aos eletrodos são menores do que os grãos encontrados na região do centro da amostra.
- ✓ Em relação aos valores de microdureza, independente da densidade de corrente elétrica aplicada, a região das amostras próximas ao eletrodo, apresentaram aumento dos valores de microdureza em função do tempo de espera para as densidades de corrente elétrica de 80 e 100 mA/mm². Para densidade de corrente elétrica de 200 mA/mm², os valores de microdureza diminuíram conforme o tempo de espera aumentou. Em geral, a FS apresentou amostras porosas.
- ✓ Na modelagem, observou-se que os métodos baseados em algoritmos de máquina de vetor de suporte e rede neural artificial apresentaram melhor correlação entre tempo de espera e densidade aparente, comparado com os demais, apresentando correlação de r igual a 0.62 e 0.60, EAM 0.95 e 1.08 e EQM 1.37 e 1.44, respectivamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do tempo de espera na MSFS para diferentes rampas de subida de corrente elétrica.
- Correlacionar a influência de diferentes tempos de espera com as propriedades mecânicas da 3Y-TZP.
- Verificar se o uso de compósitos ajuda a reduzir o crescimento de grãos durante a FS.
- Aumentar significativamente o tempo de espera com a intenção de homogeneizar o crescimento de grãos.
- Aumentar o banco de dados afim de melhorar a correlação entre os dados medidos e os modelos gerados. Além disso, o aumento do banco também poderia ser feito com a ampliação de valores dos atributos previsores, principalmente de densidade de corrente.

REFERENCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1327-03**: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C373-88**: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. v.3, n.5, p. 480-485, 1998.
- ABOTHU, I.R.; LIU, S.F.; KOMARNENI, S.; LI, Q.H. Processing of Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p.1411-1419, 1999.
- BARAKI, R.; SCHWARZ, S.; GUILLON, O. Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 75-78, 2012.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor and Francis, 2003.
- BELO, Y. D. et al. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 633–639, 2013.
- BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Microstructural temperature gradient-driven densification: Possible densification mechanism for flash sintering of zirconia? **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1227–1236, 2019a.
- BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 115–143, 2019b.
- BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**. 1 Ed. Londres: ISTE Ltd, 2007.
- CALLISTER W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7 Ed. New York: John Wiley and sons Inc, 2007.
- CAMPOS, J. V. et al. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitoring and parameter control. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 531–538, 2018.
- CARTER, B. C.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York: Springer, 2007.
- CARVALHO, S.; MUCCILLO, E.; MUCCILLO, R.; Electrical behavior and microstructural features of electric field-assisted and conventionally sintered 3 mol% yttria-stabilized zirconia. **Ceramics**, 1 (2018), n. 2, p p. 1–10.
- CARVALHO, S.G.M.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. AC Electric field assisted pressureless sintering zirconia: 3 mol% yttria solid electrolyte. **Phys. Status Solidi A**, 215 (2018) 1700647, p. 1-5.
- CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**. v. 404, p, 168 – 171, 2000.
- CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART B, p. 14669–14676, 2014.
- COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010.

COTTOM, B. A.; MAYO, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO_2 - 3mol% Y_2O_3 determined by vickers indentation. **Scripta Materialia** v. 34, n. 5, p. 809–814, 1996.

DA SILVA, M. B. F. Zircônio. **Balanco Mineral Brasileiro**, p. 1–19, 2001.

DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 1–25, 2016.

DONG, Y.; CHEN, W., Predicting the onset of flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, 98 (2015), n.12, p. 3624-3627.

DONG, Y.; WANG, H.; CHEN I.; Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study **Journal of the American Ceramic Society**, 100 (2016) n.3, pp. 876-886.

DONG, Y.; CHEN, I. Oxygen potential transition in mixed conducting oxide electrolyte **Acta Materialia** 156 (2018), p. 399-410.

DONG, Y.; CHEN, I. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: II. Mapping electrode polarization and vacancy condensation in YSZ. **Journal of the American Ceramic Society**, 101 (2018), n.3, p p.1058-1073.

DOWNS, J. **Mechanisms of Flash Sintering in Cubic Zirconia**. 2013. 150 f. Tese (doutorado) – Universidade de Trento, Trento, 2013.

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

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2754–2758, 2013.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975.

GAUR, A.; SGLAVO V.M. Flash sintering of MnCo_2O_4 and its relation to phase stability. **Journal of the European Ceramic Society**, 34 (2014). p. 2391–2400.

GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 550p

GUILLON, B. O. et al. Field-Assisted Sintering Technology / Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials and Technology Developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, p. 830–849, 2014.

HEWITT, I.J.; LACEY, A.A.; TODD, R.I. A mathematical model for flash sintering. **Math. Model. Nat. Phenom.** 10 (2015), n. 6, p. 77-89.

JHA, S. K. et al. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 4, p. 283–288, 2016.

KHALIL, K. A. Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials. In: INTECH (Ed.). **Ceramic Materials: Progress in Modern Ceramics**. Rijeka, Croatia: [s.n.]. p. 65–82.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1976.

KUMAR, M. K. P; YADAV, D.; LEBRUN, J.M.; RAJ, R. Flash sintering with current rate: A different approach **Journal of the American Ceramic Society**, 102 (2019), n. 2, p. 823-835.

LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E. M. J. A.; Microstructural evolution

of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 1 July 2019, p. 1–7, 2020.

LI, K. et al. The controlled preparation and stability mechanism of partially stabilized zirconia by microwave intensification. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 7523–7530, 2020.

LIU, D. et al. Effect of holding time on the microstructure and properties of flash. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17442–17446, 2016.

LIU, J.; Li, X.; Wang, X.; Huang R.; Jia, Z. Mechanism of flash sintering with high electric field: in the view of electric discharge and breakdown **Scripta Materialia** 176, p. 28-31, 2020.

LUO, J.; STEVENS, R. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics. **Ceramics International**, v. 25, 1999.

MAMEDOV, V. Spark Plasma Sintering as Advanced PM sintering Method. **Powder Metallurgy**, v.45, n. 4, p. 322-328, 2002.

M'PEKO, J. C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 3767, p. 3760–3767, 2013.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2311–2316, 2012.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: Application to yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 3, p. 515–520, 2013.

MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Electric field-assisted sintering of tin dioxide with manganese dioxide addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3699–3706, 2014.

MUNIR, Z. A; ANSELM-TAMBURINI, U; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**. V. 41, p. 763-777, 2006.

NARAYAN, J. A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 2, p. 107–111, 2013.

NIE J.; Zhang Y.; Chan J.M.; Huang R., Luo J. Water assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~98% density in seconds **Scripta Materialia** , 142 (2018). p. 79–82.

OJAIMI, C. L. **Comportamento de compósitos ZrO₂/Al₂O₃ usando os processos de flash sintering e sinterização convencional**. 152 f. Tese (doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2019.

OLIVEIRA JR, O ; RODRIGUES-JR., JOSE F. ; OLIVEIRA, C. F. . Shaping the Future of Materials Science with Machine Learning. **Elsevier**, 2017 (Editorial for the Elsevier Materials Sciences Journal - Virtual Special Issue).

PEREIRA, J. G. P.; AL QURESHI, H. A.; KEIL, F.; JANSSEN, R.; A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flashsintering of ceramics **Journal of the European Ceramic Society**, 36 (2016), n. 5, pp.1261-1267.

QIN, W. et al. Electrode Effects on Microstructure Formation During Flash Sintering of Yttrium-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 2259, p. 2253–2259, 2016.

RAMPRASAD, R. et al. Machine learning in materials informatics : recent applications and prospects. **npj Computational Materials**, n. July, 2017.

- RAFTERY, A.M.; Pereira J.G.S.; Byler, D.D.; Andersson, D.A.; Uberuaga, B.P.; Stanek C.R.; McClellan, K.J.; Onset conditions for flash sintering of UO₂. **J. Nuc I. Mater**, 493 (2017), p . 264–270.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- RAHAMAN, M. N. . **Sintering of Ceramics**. 1 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007.
- REN, K. et al. Densification kinetics of flash sintered 3mol% Y₂O₃stabilized zirconia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 1073–1077, 2018.
- SCHMIDT, J.; MARQUES, M.R.G.; BOTTI, S.; Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. **npj Comput Mater** v. 5, p. 83, 2019.
- SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. New York: Springer, 2008.
- STEIL, M. C. et al. From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2093–2101, 2013.
- TODD, R.I.; ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, R.S.; SNEDDON, T.; Wilshaw, P.R.; Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society**. 35 (2015), n. 6, p. 1865-1877.
- THOMPSON, D.P.; DICKINS A.M.; THORP, J. S. The dielectric properties of zirconia **Journal of Materials Science**. 27 (1992), pp. 2267-2271.
- TRUNEC, M. Effect of grain size on mechanical properties of 3y-tzp **Ceramics**. p. 165–171, 2008.
- YU, M. et al. Review of flash sintering : materials , mechanisms and modelling. **Advances in applied ceramics** v. 6753, 2017.
- WITTEN, I. H.; FRANK, E.; HALL, A. M.; PALL C. J. **DATA MINING: Practical Machine Learning Tools and Techniques**. 4 ed. Burlington: Morgan Kaufmann, 2020.