

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JOÃO MATHEUS RUGERI MURDIGA

**Efeito do campo elétrico na sinterização de
vidros no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$**

São Carlos
2021

JOÃO MATHEUS RUGERI MURDIGA

**Efeito do campo elétrico na sinterização de
vidros no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$**

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Eduardo Bellini Ferreira

Coorientador(a): Claudio José Magon

**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).

RM974e	<p>Rugeri Murdiga, João Matheus Efeito do campo elétrico na sinterização de vidros no sistema Li₂O-SiO₂ / João Matheus Rugeri Murdiga; orientador Eduardo Bellini Ferreira; coorientador Cláudio José Magon. São Carlos, 2021.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.</p> <p>1. Vidros. 2. Dissilicato de Lítio. 3. Flash Sintering. 4. Sinterização. 5. Modelo de Clusters. 6. Simulação. 7. Análise Computacional. I. Título.</p>
--------	--

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOÃO MATHEUS RUGERI MURDIGA**.

Título da dissertação: "Efeito do campo elétrico na sinterização de vidros no sistema Li₂O-SiO₂".

Data da defesa: 06/12/2021.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<u>Aprovado</u>
Dr. João Gustavo Pereira da Silva (Forschungszentrum Jülich/Alemanha)	<u>Aprovado</u>
Profa. Titular Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/FZEA-USP)	<u>Aprovado</u>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

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 2019/13742-1.

Agradeço à Universidade de São Paulo (USP), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGr-CEM), ao Grupo de Engenharia de Materiais Vítreos (GEMaV) e ao grupo Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos (SIMMaC).

Aos técnicos do Departamento e amigos do laboratório pelo auxílio e cooperação ao longo do projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira, da EESC, e ao meu coorientador Prof. Dr. Claudio José Magon do IFSC, pela orientação e auxílio na pesquisa, além da amizade desenvolvida ao longo dos últimos anos.

Ao aluno de iniciação científica Ícaro Marino Bittencourt pela cooperação no projeto e ao Dr. Marcelo Bacha, pelo auxílio do entendimento do processo.

A minha família, minha mãe Luzia Marli Rugeri Murdiga, meu pai, Mario Eliseu Murdiga e minha irmã, Nicole Rugeri Murdiga pelo apoio e incentivo durante todo o mestrado.

RESUMO

MURDIGA, J. M. R. **Efeito do campo elétrico na sinterização de vidros no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$** , 138 pg. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

As elevadas temperaturas e tempos necessários para a sinterização de materiais cerâmicos têm estimulado a busca por melhores alternativas, como a aceleração do processo pela aplicação de um campo elétrico. Essa técnica vem sendo estudada há alguns anos em materiais cerâmicos policristalinos, mas só recentemente passou a ser testada na sinterização de compactos de vidros em pó. Uma das abordagens é o *Flash Sintering*, que utiliza um forte campo elétrico para promover a rápida sinterização através da passagem de corrente pela amostra, o que gera um aquecimento extremo durante poucos segundos, gerando efeito Joule. No entanto, vários aspectos da aplicação da técnica à compactos de vidros em pó precisam ser melhor entendidos, como a função de cada óxido do vidro no processo, a influência da composição química, a relação entre Flash e cristalização simultânea, entre outros. O presente trabalho foi bem sucedido ao elaborar um software de inteligência artificial baseada nos algoritmos de *Canny* e de Limiarização de Gauss para a detecção do corpo de prova, possibilitando o cálculo *Frame a Frame* da retração do corpo de prova ao longo dos experimentos de *Flash Sintering* de vidros. O modelo de Clusters, também foi programado, esse modelo permite estimar o comportamento da sinterização de materiais vítreos através de fluxo viscoso, e em conjunto com o software anterior permite calcular as taxas de aquecimento do corpo de prova. Um modelo baseado em diversos processos físicos foi desenvolvido para simular o *Flash*, e o resultado comparado a resultados experimentais, apresentando uma similaridade notável com as situações práticas. Por fim, experimentos de sinterização foram realizados com e sem a presença de campo elétrico em duas composições no sistema Lítia-Sílica, tendo como composição principal o dissilicato de lítio, esses experimentos foram utilizados na validação dos resultados computacionais e puderam comprovar a eficiência do software desenvolvido e do modelamento matemático do processo.

Palavras chave: Vidros, Dissilicato de Lítio, *Flash Sintering*, Sinterização, Modelo de *Clusters*, Simulação, Análise Computacional.

ABSTRACT

MURDIGA, J. M. R. **Effect of electric field on glass sintering in the Li₂O-SiO₂ system**, 138 pg. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

The high temperatures and time intervals required for the sintering of ceramic materials have strengthened the research for cheaper alternative processes, such as time reduction by applying an electric field. The application of an electric field during the sintering of polycrystalline ceramic materials has been studied for years, but only recently has it been tested with powdered glass compacts. One approach is called Flash Sintering, which uses a strong electric field to foment rapid sintering by passing current through the sample and overheating by the Joule effect. However, several aspects of applying the technique to powdered glass compacts need to be better understood, such as what is the function of each glass oxide in the process, the influence of chemical composition, the relationship between Flash and simultaneous crystallization... This work was successful by developing an artificial intelligence software based on the Canny and Gaussian Thresholding algorithms for the detection of the specimen, enabling the Frame-to-Frame calculation of the specimen retraction during the Flash Sintering experiments with glasses. The Cluster model was also programmed, this model can estimate the sintering behavior of vitreous materials through viscous flow, and when the results are compared with the previous software, it can calculate the heating rates of the specimen. A model based on several physical processes was developed to simulate Flash, and the result was compared to experimental results, showing a remarkable similarity with the real world. Finally, sintering experiments were executed out with and without an electric field in two compositions in the Lithia-Silica system, with lithium disilicate as the main composition. These experiments were used to validate the computational results and were able to prove the efficiency of the software developed and the mathematical modeling of the process.

Keywords: Glass, Lithium Disilicate, Flash Sintering, Sintering, Cluster Model, Simulation, Computational Analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - SINTERIZAÇÃO POR DIFERENTES TÉCNICAS DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM 3% DE ÍTRIA.	17
FIGURA 2 – RESFRIAMENTOS DE UM LÍQUIDO FORMANDO CRISTAL OU VIDRO.	22
FIGURA 3 – DIAGRAMA DE FASES SÍLICA - LÍTRIA.	24
FIGURA 4 – ESTRUTURA DO DISSILICATO DE LÍTRIO CRISTALINO.	25
FIGURA 5 – CONFIGURAÇÃO DOS OXIGÊNIO NO LS2, INDICANDO OXIGÊNIO PONTEANTES (SETA ROXA) E NÃO PONTEANTES (SETA LARANJA).....	26
FIGURA 6 – MODELO DE SINTERIZAÇÃO PARA DUAS ESFERAS INDIVIDUAIS.	27
FIGURA 7 – SINTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE NÍQUEL COM 32 μM DE DIÂMETRO A 1050 °C.	28
FIGURA 8 – SINTERIZAÇÃO POR FLUXO VISCOSO (A) E POR DIFUSÃO (B).....	29
FIGURA 9 – ESQUEMATIZAÇÃO DO MODELO DE FRENKEL PARA DUAS ESFERAS.	30
FIGURA 10 – ESQUEMATIZAÇÃO DO MODELO DE FRENKEL PARA DUAS ESFERAS.	30
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA SITUAÇÃO TEÓRICA DO MODELO DE MACKENZIE-SHUTTLEWORTH.	33
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DA SITUAÇÃO TEÓRICA DO MODELO DE MACKENZIE-SHUTTLEWORTH.	35
FIGURA 13 – MODELO DE CLUSTERS ESTIMANDO A DENSIDADE PARA DOIS TAMANHOS DE PARTÍCULA E A DENSIDADE DO CONJUNTO.	38
FIGURA 14 – TAXAS DE NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA (EM AZUL) E HETEROGÊNEA (EM VERMELHO) PARA O LS2.....	40
FIGURA 15 – CURVAS DE CRESCIMENTO E NUCLEAÇÃO DE CRISTAIS PARA UM ESMALTE DECORATIVO.	42
FIGURA 16 – RETRAÇÃO LINEAR PARA ZIRCÔNIA EM SINTERIZAÇÃO TRADICIONAL, FAST E <i>FLASH SINTERING</i>	43
FIGURA 17 – PUBLICAÇÕES ANUAIS COM O TERMO ‘FLASH SINTERING’ INDEXADOS NO GOOGLE SCHOLAR.....	44
FIGURA 18 – COMPARATIVO DE TEMPO E TEMPERATURA PARA SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR <i>FLASH</i>	44
FIGURA 19 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O DISSILICATO DE LÍTRIO.....	45
FIGURA 20 – PASSAGEM DE CORRENTE ELÉTRICA POR UM AGLOMERADO DE PARTÍCULAS DE 3YSZ.....	47
FIGURA 21 – CONDUÇÃO TÉRMICA NO CORPO DE PROVA.....	47
FIGURA 22 – FRAÇÃO DE CORES PARA UMA IMAGEM E PARA SUA VERSÃO EQUALIZADA.....	50
FIGURA 23 – A) FOTO DE UM CORPO DE PROVA; B) IMAGEM TRATADA; C) IMAGEM COM DETECÇÃO DE FORMAS.....	51
FIGURA 24 – PICOS DE RADIAÇÃO E ESPECTRO CONTÍNUO DO MOLIBDÊNIO.....	52
FIGURA 25 – AMOSTRA DE NaCl SUBMETIDA AO DRX, GERANDO PICOS CARACTERÍSTICOS (C1, B1, A1...).	53
FIGURA 26 – ESQUEMATIZAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PARA O ENSAIO DE DSC.	54
FIGURA 27 – VIDRO SENDO VERTIDO E POSTERIORMENTE PRESSIONADO PARA RESFRIAR RAPIDAMENTE.	57
FIGURA 28 – SISTEMA DE MOAGEM UTILIZADA PARA A TRITURAÇÃO GROSSEIRA.	58
FIGURA 29 – SISTEMA DE UTILIZADO PARA CONFORMAR O CORPO DE PROVA.....	60
FIGURA 30 – CORPO DE PROVA NO FORMATO ‘DOG BONE’.....	61
FIGURA 31 – TRATAMENTO TÉRMICO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM UMA VITROCERÂMICA POR CRISTALIZAÇÃO VOLUMÉTRICA.	62
FIGURA 32 – SISTEMA ELETRÔNICO PARA MONITORAMENTO DO <i>FLASH SINTERING</i>	63
FIGURA 33 – DADOS DE LEITURA ARMAZENADOS NO ENSAIO DE <i>FLASH SINTERING</i>	64
FIGURA 34 – SUBCOMPONENTES DO MICROCONTROLADOR.	66

FIGURA 35 – SISTEMA DE DILATOMETRIA ÓTICA EM FUNCIONAMENTO. 1) MICROCONTROLADOR. 2) CONTROLADOR DO FORNO. 3) FORNO. 4) CÂMERA. 5) LDR.	70
FIGURA 36 – CÂMERA COM O UM CIRCUITO LRD POSICIONADO EM FRENTE À LUZ DE <i>FLASH</i>	71
FIGURA 37 – CIRCUITO LDR UTILIZADO PARA A DETECÇÃO DE UMA CAPTURA DE IMAGEM PELA CÂMERA.	72
FIGURA 38 – DADOS ARMAZENADOS PELO ARDUINO NO ENSAIO DE DILATOMETRIA ÓTICA.	73
FIGURA 39 – CORPO DE PROVA NO ALTO CONTRASTE DO FORNO (A) SENDO AVALIADO PELO SOFTWARE DE DILATOMETRIA (B).	74
FIGURA 40 – SINTERIZAÇÃO ESTUDADA COM O EQUIPAMENTO ÓTICO DESENVOLVIDO PARA UM CORPO DE PROVA DE LAS ₅ E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN.	75
FIGURA 41 – FILTRO DE DETECÇÃO DE BORDAS APLICADO A UMA IMAGEM EM TONS DE CINZA.	77
FIGURA 42 – A) IMAGEM ORIGINAL, B) BORDAS DETECTADAS, C) BORDAS REAIS.	78
FIGURA 43 – (A) FIGURA GEOMÉTRICA; (B) MESMA FIGURA APÓS UM FILTRO DE DETECÇÃO DE BORDAS; (C) GRÁFICO ACUMULADOR DO <i>HOUGH TRANSFORM</i>	79
FIGURA 44 – IMAGEM DE UM CORPO DE PROVA E A MESMA IMAGEM APÓS O ALGORITMO CANNY.	80
FIGURA 45 – A) BAIXA PROBABILIDADE DE SER CENTRO DE CIRCUNFERÊNCIA, B) MÉDIA PROBABILIDADE, C) ALTA PROBABILIDADE. ...	81
FIGURA 46 – DETECÇÃO DE CÍRCULOS E CÁLCULO DA DISTÂNCIA ENTRE OS CENTROS EM UM CORPO DE PROVA.	82
FIGURA 47 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA.	83
FIGURA 48 – A) CORPO DE PROVA IDENTIFICADO NA ÁREA DELIMITADA; B) FALHA NA IDENTIFICAÇÃO.	84
FIGURA 49 – A) CORPO DE BEM IDENTIFICADO ATRAVÉS DE CONTRASTE; B) FALHA NA IDENTIFICAÇÃO.	85
FIGURA 50 – MATRIZ DE PARTÍCULAS.	91
FIGURA 51 – MATRIZ DE PERCOLAÇÃO.	92
FIGURA 52 – CORTES DE ANÁLISE DO CORPO DE PROVA.	94
FIGURA 53 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA OBTIDA NA AMOSTRA DE LS2.	96
FIGURA 54 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA OBTIDA NA AMOSTRA DE S70L30.	96
FIGURA 55 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, AMOSTRA LS2 SEMI-CRISTALINA.	97
FIGURA 56 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, DE UMA AMOSTRA CRISTALINA DE LS2.	98
FIGURA 57 – DSC DO DISSILICATO DE LÍTIU, CURVA DE AQUECIMENTO.	99
FIGURA 58 – MICROSCOPIA ÓTICA (100x) DO CORPO DE PROVA QUE PASSOU POR <i>FLASH SINTERING</i>	99
FIGURA 59 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O LS2 ATRAVÉS DO MODELO DE CLUSTERS.	100
FIGURA 60 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O LS2 ATRAVÉS DE EXPERIMENTOS.	101
FIGURA 61 – TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS PARA O LS2 POR CLUSTERS.	101
FIGURA 62 – TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS PARA O LS2 POR DADOS EXPERIMENTAIS.	102
FIGURA 63 – VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA O LS2 POR CLUSTERS.	103
FIGURA 64 – VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA O LS2 POR DADOS EXPERIMENTAIS.	103
FIGURA 65 – FRAÇÃO CRISTALIZADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	104
FIGURA 66 – DENSIDADE RELATIVA DO LS2 DURANTE A SINTERIZAÇÃO.	105
FIGURA 67 – DOIS <i>FRAMES</i> DIFERENTES ANALISADAS POR VÁRIOS ALGORITMOS DE LIMARIZAÇÃO.	107
FIGURA 68 – ZOOM EM UMA DAS IMAGENS, MOSTRANDO UMA IMAGEM DIFUSA EM NÍVEL DE PIXELS.	108
FIGURA 69 – FRAME ANALISADA COM DIFERENTES QUADRADOS PARA O CANNY, 3x3, 11x11 E 21x21.	110

FIGURA 70 – PROGRESSÃO DE FRAMES ANALISADAS COM QUADRADOS DE 11X11 E 21X21.....	111
FIGURA 71 – ANÁLISE DO FRAME DO CORPO DE PROVA (DS02).....	111
FIGURA 72 – ANÁLISE DO CORPO DE PROVA DURANTE O FLASH SINTERING.	112
FIGURA 73 – CORPO DE PROVA COM UM PONTO DE DETECÇÃO ERRADA NO MOMENTO DO FLASH	113
FIGURA 74 – TAXAS DE ERRO NA DETECÇÃO DAS IMAGENS DOS CORPOS DE PROVA.	114
FIGURA 75 – DADOS ORIGINAIS (EM VERMELHO) E SUAVIZADOS (EM AZUL E LARANJA).....	115
FIGURA 76 – RETRAÇÃO LINEAR DO VIDRO DE JANELA COMERCIAL E CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	116
FIGURA 77 – CORRENTE ELÉTRICA, TENSÃO E POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O LS2.	117
FIGURA 78 – RETRAÇÃO LINEAR DO LS2 E CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	118
FIGURA 79 – CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O LS2.	119
FIGURA 80 – CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O 7030.	120
FIGURA 81 – INÍCIO DO AQUECIMENTO POR PASSAGEM DE CORRENTE ELÉTRICA.	121
FIGURA 82 – REGIÃO DO CORPO UNIFORMEMENTE AQUECIDO.	121
FIGURA 83 – CORPO DE PROVA COM FORMAÇÃO DE BOLHAS DEVIDO AO SUPERAQUECIMENTO.	122
FIGURA 84 – COMPARAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE <i>FLASH SINTERING</i> PARA O LS2 E O S70L30.....	123
FIGURA 85 – RETRAÇÃO NO <i>FLASH SINTERING</i> COMPARADO COM O MODELO DE CLUSTERS.....	124
FIGURA 86 – AMPLIAÇÃO DA RETRAÇÃO NO <i>FLASH SINTERING</i> COMPARADO COM O MODELO DE CLUSTERS.....	125
FIGURA 87 – COMPARATIVO DE RETRAÇÃO PARA SINTERIZAÇÃO COMUM E DIFERENTES CAMPOS ELÉTRICOS.....	128
FIGURA 88 – CONTINUAÇÃO DO PROCESSO EM UM CORPO DE PROVA COM 250 V/CM APÓS O FLASH SINTERING.....	129
FIGURA 89 – RETRAÇÃO NO <i>FLASH SINTERING</i> COMPARADO COM O MODELO DE CLUSTERS.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS

FAST	Field Applied in Sintering Technique
LS2	Dissilicato de lítio
S70L30	Vidro com 70% de SiO ₂ e 30% de Li ₂ O (mol)
Li ₂ O	Óxido de lítio
SiO ₂	Óxido de silício
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m ou T _f	Temperatura de Fusão
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor
LAS ₅	Lítio aluminossilicato

LISTA DE SIMBOLOS

°C	Temperatura - Celsius
K	Temperatura - Kelvin
min	Tempo - Minutos
V	Diferença de Potencial - Volts
A	Corrente - Ampere
J	Energia - Joule

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1.	Vidros	20
2.2.	Vitrocerâmicas	22
2.3.	Sistema Lítia-Sílica	24
2.4.	Sinterização	26
2.5.	Sinterização de vidros por fluxo viscoso.....	28
2.5.1.	Modelo de sinterização viscosa de Frenkel.....	29
2.5.2.	Modelo de sinterização de Mackenzie-Shuttleworth.....	33
2.6.	Sinterização de vidros com cristalização concorrente	34
2.7.	Modelo de Clusters	37
2.8.	Processos reais observados durante a sinterização	39
2.8.1.	Desvio das suposições ideais de Frenkel.....	39
2.8.2.	Nucleação.....	39
2.8.3.	Velocidade de crescimento de cristais	41
2.9.	<i>Flash Sintering</i>	42
2.9.1.	Resistividade Elétrica.....	46
2.9.2.	Condução Térmica.....	47
2.10.	Processamento digital de imagens.....	48
2.10.1.	Armazenamento de vídeos e imagens	48
2.10.2.	Algoritmos de processamento de imagens.....	49
2.11.	Detecção de imagens	50
2.12.	Caracterização.....	51
2.12.1.	Difratometria de Raios X (DRX)	51
2.12.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
3.	OBJETIVOS.....	55
3.1.	Objetivo geral.....	55
3.2.	Objetivos detalhados.....	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1.	Preparação do Material.....	56
4.1.1.	Obtenção do vidro.....	56
4.1.2.	Obtenção dos corpos de prova	59
4.2.	Sinterização	61
4.2.1.	<i>Flash Sintering</i>	62
4.2.1.1.	Sistema de <i>Flash Sintering</i>	62
4.2.1.2.	Computador	64
4.2.1.3.	Fonte	64
4.2.1.4.	Controlador de temperatura	65
4.2.1.5.	Forno	65
4.2.1.6.	Microcontrolador	66
4.2.1.7.	Câmera	67
4.2.2.	Procedimento para o <i>Flash Sintering</i>	67
4.2.2.1.	Problemas e soluções na limitação de corrente	68
4.2.2.2.	Problemas e soluções de armazenamento de dados	69
4.2.3.	Sinterização tradicional	70
4.2.3.1.	Câmera	71
4.2.3.2.	Circuito LDR	72
4.2.3.3.	Controlador de temperatura	72
4.2.4.	Combinação de resultados	73
4.3.	Software de processamento de imagem	73
4.3.1.	Verificação de viabilidade	73

4.3.2.	Extração de Imagem	75
4.3.3.	Detecção de bordas	76
4.3.4.	Algoritmo Canny	77
4.3.5.	Detecção de linhas.....	78
4.3.6.	Detecção de circunferências	80
4.3.7.	Análise da sinterização	83
4.4.	Modelo de Clusters	86
4.4.1.	Parâmetros do modelo de Clusters	86
4.4.2.	Cálculos com o modelo de Clusters	86
4.5.	Simulação	90
4.6.	Caracterização.....	93
4.6.1.	Difratometria de Raios X (DRX)	93
4.6.2.	Microscopia.....	93
4.6.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	94
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1.	Caracterização.....	95
5.1.1.	Granulometria	95
5.1.2.	Difratometria de Raios X	97
5.1.3.	DSC	98
5.1.4.	Microscopia.....	99
5.2.	Modelo de Clusters	100
5.2.1.	Viscosidade.....	100
5.2.2.	Taxa de Crescimento de Cristais	101
5.2.3.	Energia Livre.....	102
5.2.4.	Fração cristalizada	104
5.2.5.	Densidade.....	104
5.3.	Software – Algoritmo de limiarização	105
5.4.	Software – Identificação do corpo de prova.....	108
5.5.	Software – Validação dos resultados	112
5.6.	Comportamento elétrico	115
5.7.	Mecanismo de condução elétrica	120
5.8.	LS2 e S70L30	122
5.9.	Taxas de aquecimento	124
5.10.	Sinterização	127
5.11.	Modelo de Simulação do processo	129
6.	CONCLUSÃO	131
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
8.	REFERÊNCIAS	134
ANEXO 1	Parâmetros do LS2 e constantes do modelo de clusters.....	138
ANEXO 2	Histórico Escolar	139

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos estão presentes em nosso cotidiano em aplicações que abrangem desde artigos de baixo valor agregado e tradicionalmente avaliados por sua massa, como cerâmicas vermelhas, revestimentos e itens de construção civil, até materiais cujo processamento e pureza das matérias-primas agregam forte valor, como blocos refratários de naves espaciais. Vidros também são materiais com forte relevância no mercado cerâmico há muito tempo. As características mais desejadas nos vidros são a beleza e o desempenho advindos de suas propriedades ópticas. O desenvolvimento da ciência e tecnologia estendeu seu uso a telecomunicações, aviação, oftalmologia, displays, e vários outros. [1]

Pesquisas em vidros evoluíram rapidamente nas últimas décadas e desde os anos 50 passaram a envolver também as vitrocerâmicas, uma classe de materiais obtida pela cristalização controlada de vidros e, portanto, a meio caminho entre vidros e cerâmicas policristalinas. Vitrocerâmicas frequentemente apresentam propriedades superiores aos materiais obtidos pelos processos vítreos ou cerâmicos convencionais. [1][2]

Projetar novas vitrocerâmicas é complexo. Há duas rotas de fabricação principais: i) a cristalização no volume de artigos vítreos, e ii) a sinterização e simultânea ou posterior cristalização de compactos de vidros particulados. [3]

A sinterização é responsável por consolidar a geometria da peça pela coalescência das partículas inicialmente vítreas, resultando em forte aumento da resistência mecânica. Essa etapa ocorre acima da transição vítrea e vários fenômenos podem ser observados, tais como escoamento viscoso, redução de poros, aumento da densidade aparente e redução da área superficial. [4][5][6]

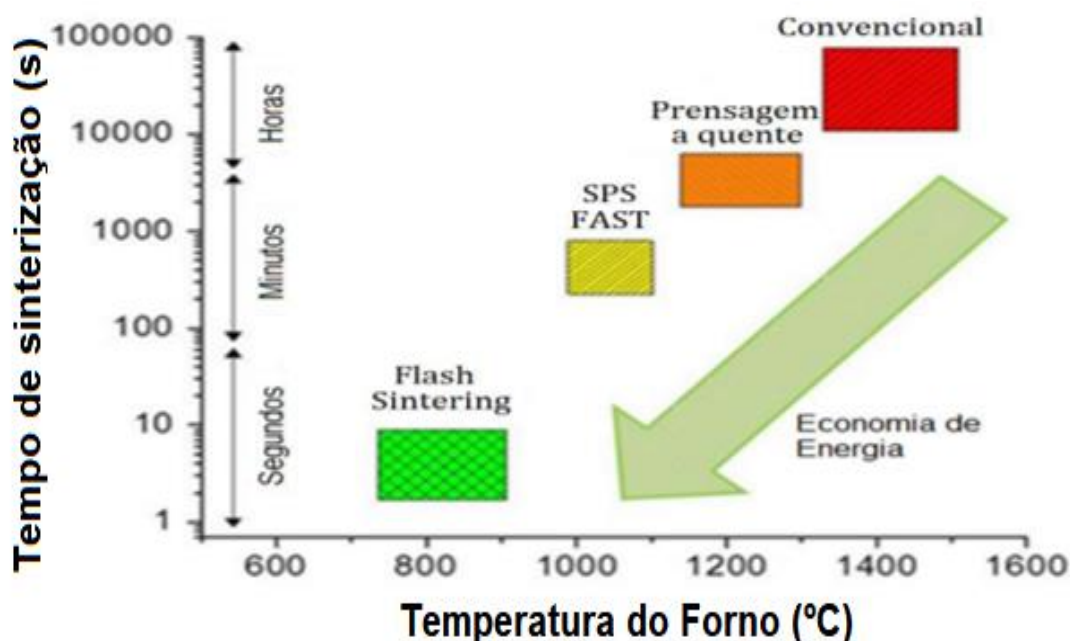
A grande diferença entre os processos de fabricação por fusão seguida de conformação e de sinterização está em suas temperaturas. Embora a sinterização ocorra em temperaturas relativamente elevadas, elas são inferiores às necessárias para produzir materiais vítreos pela fusão total das matérias-primas, homogeneização e conformação no estado líquido. Devido a isso, a mobilidade atômica durante a sinterização é reduzida, o que afeta a duração do processo, que pode ser de várias horas a temperaturas que frequentemente ultrapassam os 1000 °C. A consequência disso é o elevado gasto energético, que resulta em um processo

prejudicial ao meio ambiente e custoso do ponto de vista econômico. [7][8]

A tendência termodinâmica à sinterização é diretamente proporcional ao aumento de temperatura e tempo de tratamento térmico. No entanto, além de aumentar impactos ambientais e custos energéticos, o aumento da temperatura ou do tempo de tratamento promove crescimento de grão em cerâmicas policristalinas, que por sua vez causa redução da resistência mecânica. Para solucionar tais problemas, pesquisas procuram acelerar o processo de sinterização, promovendo a densificação, mas minimizando o consumo de energia e o crescimento de grão.

O processo de sinterização convencional necessita de altas temperaturas e tempos que podem alcançar algumas horas para obter o resultado desejado. A prensagem a quente do material permite reduzir levemente a temperatura e o tempo para algumas dezenas de minutos. Técnicas avançadas como o *FAST*, ou *Field Assisted Sintering Technique* fazem uso de micro-ondas, ou *Spark Plasma*, um processo que utiliza compressão uniaxial e corrente passando por uma matriz condutora, reduzindo a temperatura e o tempo para poucos minutos. Por fim, a técnica de *Flash Sintering*, envolve a aplicação de campo elétrico e propicia uma redução ainda maior na temperatura e uma redução busca no tempo, permitindo a sinterização em segundos, conforme esquematizado na Figura 1. [7][8][9][10]

Figura 1 - Sinterização por diferentes técnicas da Zircônia estabilizada com 3% de Ítria.



Alguns estudos obtiveram grande sucesso na sinterização de materiais como a zircônia, reduzindo a temperatura para patamares tão baixos quanto 390 °C, ou seja, mais de 1000 °C abaixo da temperatura convencional de sinterização, ou mesmo a 850 °C, mas com redução drástica do tempo, finalizando a sinterização em menos de 5 segundos. [7][8]

Por mais promissora que a técnica aparente ser, a aplicação em materiais vítreos sempre é limitada pelo escoamento viscoso do vidro durante a sinterização. A viscosidade da massa vítrea decresce rapidamente com a temperatura, de modo que o processo de *Flash Sintering* frequentemente culmina no amolecimento do material, alterando sua geometria e inviabilizando sua aplicação. [11]

Tais problemas foram recentemente mitigados através de duas linhas de pesquisa diferentes, mas que obtiveram bons resultados ao estabelecer diretrizes para a pesquisa do *Flash Sintering* em materiais vítreos. Bacha [11] realizou uma pesquisa detalhada sobre as condições elétricas em que a sinterização de um vidro pode ocorrer, mas o material utilizado, um vidro de janela comercial, não permitiu uma avaliação mais precisa do ponto de vista químico. Prado et al. [12], por sua vez, efetuaram um trabalho semelhante, mas o material utilizado foi a sílica vítrea. Ambos notaram a necessidade de um controle preciso do limite de corrente, enquanto Downs et al. [8] cita densidades de corrente variando entre 17,8 mA/mm² e 87 mA/mm² ao sinterizar a zircônia a 390 °C, Prado et al. estabeleceram o limite de 2 mA/mm² para sua sílica vítrea

O modelo de Clusters, proposto por Prado et al. [13], é um modelo matemático que pode prever com boa precisão o comportamento do material durante o processo de sinterização de vidros com cristalização concorrente.

Assim, esse trabalho tem como objetivo aplicar a técnica de *Flash Sintering* em amostras vítreas de outras composições, verificando o efeito de diferentes cinéticas de cristalização no processo. O trabalho utilizou vidros no sistema lítia-sílica (Li₂O-SiO₂), cujo comportamento viscoso e de cristalização está bem descrito na literatura. Além da relevância científica, esse sistema possui grande valor industrial, com aplicações em odontologia. Devido às boas propriedades mecânicas e estéticas, vidros nesse sistema podem ser utilizados em próteses dentárias, garantindo maior qualidade de vida e autoestima em pacientes com perda de

dentos. Espera-se que os íons de lítio nesse sistema vítreo sejam responsáveis pelo aumento na condutividade elétrica, alterando o comportamento do processo. Somado a isso, um problema notável a todos os estudos envolvendo *Flash Sintering* de materiais vítreos é a análise da retração. Tal processo é extremamente rápido e seu controle bastante complexo, havendo espaço para aplicações avançadas de análise de imagens. Por fim, as equações do modelo de Clusters deverão ser utilizadas para avaliar se as amostras analisadas estão de acordo com comportamento esperado do material, validando assim a pesquisa e o método de determinação da cinética de sinterização por Flash via análise de imagens. [11][12][14]

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Vidros

Vidros são materiais de elevada importância no desenvolvimento humano. Pesquisas indicam que vidros naturais como obsidianas são utilizados desde a idade da pedra. Desde a antiguidade, técnicas de processamento de vidro são consideradas de extrema importância para uma empresa ou nação. Algumas fontes atribuem o isolamento de indústrias vidreiras na ilha de Murano, uma comunidade italiana famosa por seus belos vidros, à necessidade de ocultar segredos industriais. [15][16]

Em tempos modernos, o conhecimento sobre esse material e suas técnicas de processamento ainda é valioso, levando diversas empresas do ramo a compor os principais rankings de ações de seus respectivos países. Por exemplo, a Pilkington, responsável pelo desenvolvimento do processo *Float*, integrou o índice FTSE 100, um ranking englobando as 100 empresas da bolsa de Londres com maior capitalização de mercado, até ser adquirida por uma companhia Japonesa. Outras empresas como a germânica Schott, a norte-americana Corning, e a francesa Saint-Gobain são gigantes multinacionais, com vendas superando alguns bilhões de dólares anualmente. [17]

Embora seja fácil dizer que o vidro é um material de alta importância, definir o que é vidro é bastante complexo. Diversos pesquisadores dão definições diferentes. Uma definição recente foi dada por Zanotto e Mauro, que descreveram o vidro não como um material, mas como um estado. Segundo eles, vidro é um estado não cristalino da matéria, fora do equilíbrio, que aparenta ser sólido em uma escala de tempo curta, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido super-resfriado de equilíbrio metaestável à temperatura em que se encontra ou o sólido de equilíbrio, em tempos infinitos. [18]

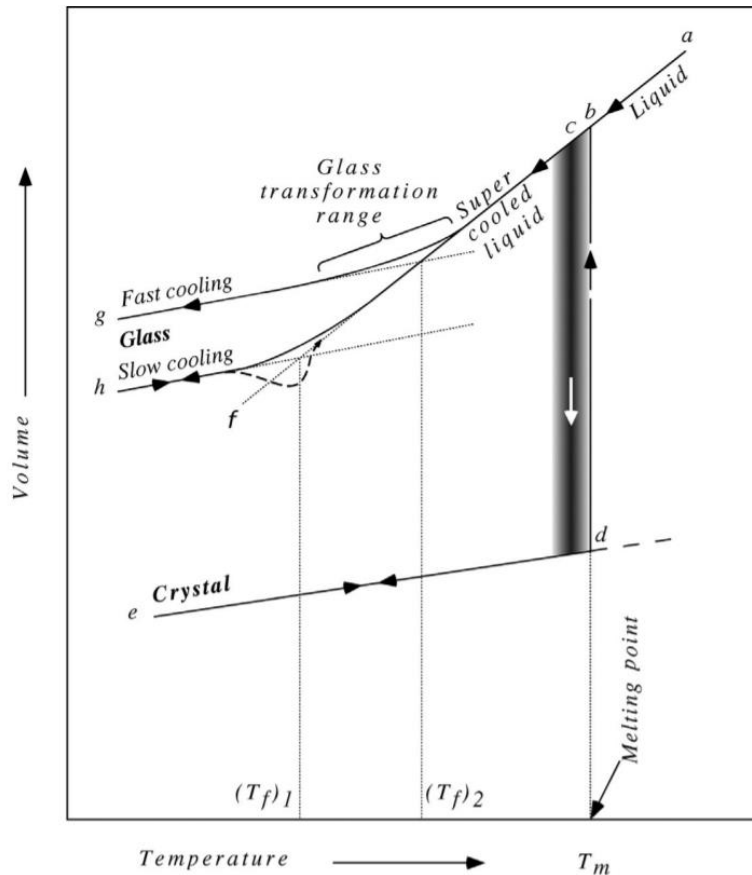
A técnica de obtenção de vidros mais popular é pelo resfriamento do material fundido a uma taxa adequada. Algumas composições com altas concentrações de sílica permitem resfriamentos relativamente lentos sem a formação de cristais. Por outro lado, vidros metálicos como o *Metglas* necessitam de taxas de resfriamento da ordem de 10^5 a 10^8 °C/s para a obtenção do material na forma vítrea. [4][15][19]

Durante o resfriamento no estado líquido, há tendência de redução volumétrica. Embora em alguns casos o aumento do volume é constatado, esses são considerados exceções, e o comportamento mais comum é o da contração com a diminuição da temperatura, como visualizada na Figura 2 entre os pontos 'a' e 'b'.

No equilíbrio, o comportamento mais comum é a queda rápida de volume no resfriamento, quando a temperatura de fusão (T_f ou T_m) é ultrapassada, conforme demonstrado pela linha entre os pontos 'b' e 'd' na Figura 2. Essa queda indica uma transformação de fase no material, que se solidifica devido à maior estabilidade termodinâmica do sólido cristalino para as condições de temperatura e pressão correspondente. Em seguida o material sólido continua a retração, como pode ser visto pela linha ligando os pontos 'd' e 'e' na Figura 2.

Materiais vítreos, por outro lado, não apresentam essa queda rápida de volume devido à transformação de fase no resfriamento a partir do líquido. Ao invés disso, o material mantém-se líquido em temperaturas abaixo do ponto de fusão, quando passa a ser chamado de líquido super-resfriado. O material continua a retração, até um intervalo de temperaturas chamado de transição vítrea, caracterizado pela temperatura limite T_g , quando a curva muda sua inclinação. A transição vítrea pode ocorrer mais próxima da temperatura de fusão, no caso de um resfriamento rápido, ou mais distante, no caso de resfriamento lento. A partir da transição vítrea, a elevada viscosidade do material impede a continuação da relaxação estrutural em níveis observáveis, mantendo o material no estado vítreo indefinidamente.

Figura 2 – Resfriamentos de um líquido formando cristal ou vidro.



Autor: Varshneya. [15]

2.2. Vitrocerâmicas

Em 1953, Stookey trabalhava com dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou LS_2) e aqueceu um pedaço de vidro a $900\text{ }^\circ\text{C}$, quando na verdade ele desejava atingir $600\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, acidentalmente, ele descobriu a primeira vitrocerâmica, um material obtido pela cristalização controlada de produtos vítreos previamente fabricados. Ao notar o erro e abrir o forno, Stookey percebeu que ao invés da massa vítrea ter se espalhado por todo o forno devido à diminuição da viscosidade, o material se tornou uma peça densa de coloração esbranquiçada. Stookey logo notou que seu novo material possuía propriedades mecânicas bastante interessantes, como maior resistência à fratura quando comparado ao vidro original. [20]

A grande variação e controle de propriedades que esse material apresenta chamou a atenção de pesquisadores e empresas do mundo todo, levando ao rápido

desenvolvimento da tecnologia. Já em 1958 os primeiros produtos de uso doméstico foram lançados: uma linha de assadeiras resistentes a choque térmico. Atualmente o material está presente em equipamentos de extrema complexidade, como espelhos para telescópios. Um grande destaque para essa classe de materiais está em sua versatilidade, podendo ser duros, ter alta resistência a choque térmico, e alta tenacidade à fratura. [2][20][21][22][23][24]

Desde sua descoberta, diversos modos de fabricação de vitrocerâmicas foram desenvolvidos. Como regra geral, sua produção ocorre através da cristalização controlada de precursores vítreos, gerando um material policristalino. Seus componentes são próximos aos utilizados para a produção de vidros tradicionais, sendo bastante comum o uso de óxidos de silício, lítio, sódio, cálcio e alumínio. [2][25]

Uma estratégia de alta importância na fabricação de vitrocerâmicas a partir do produto conformado no estado líquido é a adição prévia de agentes nucleantes à composição. Como a maioria dos vidros apresenta apenas nucleação heterogênea na superfície, os agentes nucleantes servem para induzir a cristalização no volume, com uma distribuição regular e em número de cristais e tamanho controlável pela concentração de núcleos volumétricos. A grande desvantagem desse método consiste que tais agentes não são fáceis de serem encontrados e são específicos para cada composição. Além disso, muitas vezes os agentes são tóxicos, como P_2O_5 e Cr_2O_3 , podem prejudicar as propriedades, como o Fe_2O_3 , que escurece vidros à base de diopsídio, ou ainda necessitam de elevadas concentrações, como alguns vidros que necessitam de até 21% de TiO_2 em massa. [1][2]

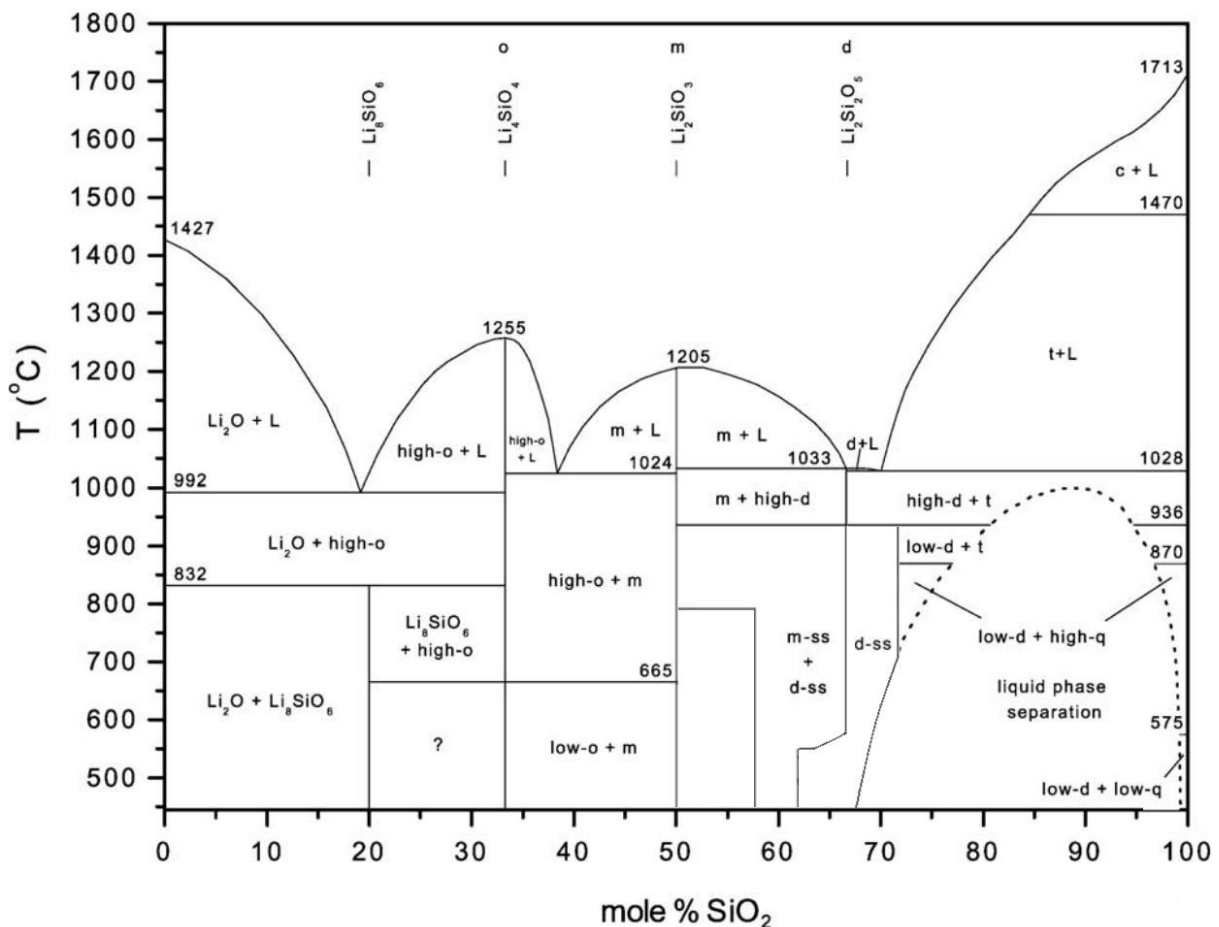
Uma alternativa adequada para evitar a adição de agentes nucleantes é a sinter-cristalização, ou seja, sinterizar compactos de vidros particulados e posteriormente cristalizá-los. Para isso, é necessário fundir, resfriar e moer previamente o vidro, de modo a obter o material na forma de pó. A redução do tamanho das partículas vítreas aumenta sua área superficial, e a superfície catalisa a formação heterogênea de cristais. Em um compacto, a superfície das partículas se espalha por todo o volume de material, permitindo a cristalização volumétrica do artigo sinterizado. [11][26][27]

2.3. Sistema Lítia-Sílica

Um sistema de grande relevância no estudo de vitrocerâmicas é o lítia-sílica ou $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, por diversas razões. Por exemplo, é o sistema da primeira vitrocerâmicas desenvolvida por Stookey e apresenta uma grande variação na tendência de cristalização com a composição. As composições com mais alto teor sílica, como no dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou LS2) ou maiores, apresentam relativamente boa capacidade de formação de vidros. Por outro lado, o metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) apresenta grande tendência à cristalização, sendo necessário um resfriamento muito rápido para a obtenção de vidro com essa composição. [28][29]

Tais composições podem ser observadas no diagrama de fases da Figura 3, onde o metassilicato de lítio é indicado pela letra 'm' e possui 50% molar de SiO_2 , e o dissilicato de lítio é indicado pela letra 'd' e possui 66,7% molar de SiO_2 .

Figura 3 – Diagrama de fases Sílica - Lítia.

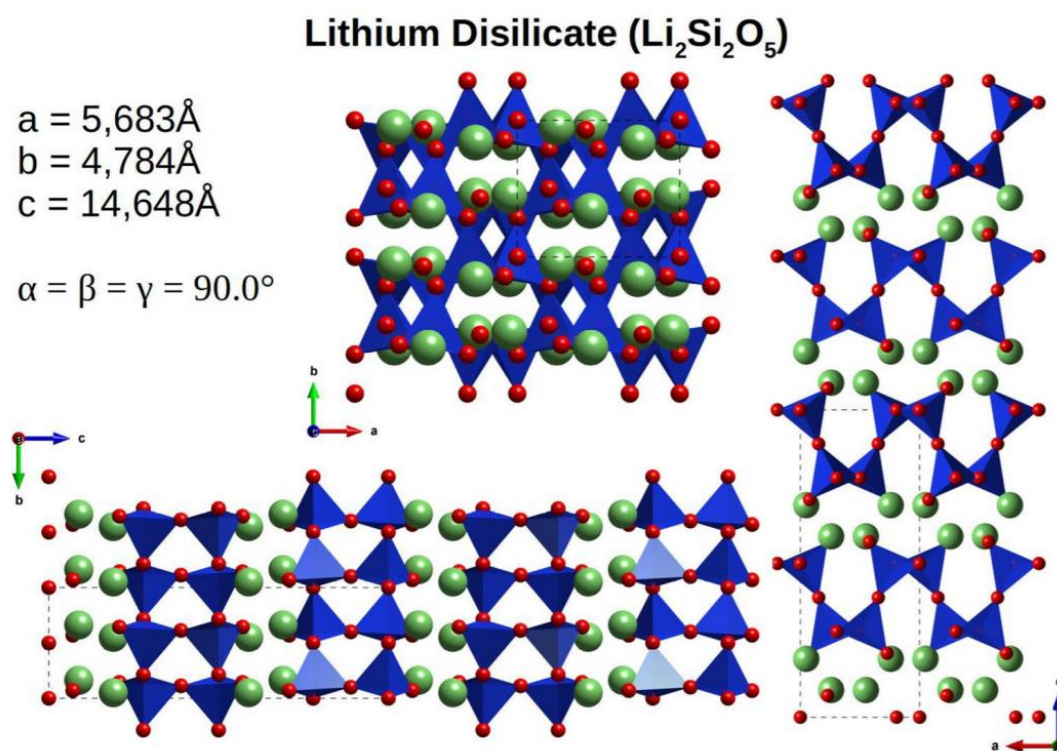


Autor: Soares [Adaptado] [30]

Neste trabalho, vidros de composições próximas a do dissilicato de lítio foram usados devido a sua relevância e aplicabilidade, e à relativa facilidade de formar tanto fase vítrea, quanto fases cristalinas. Além disso, o dissilicato de lítio é popular em pesquisas científicas e tecnológicas, o que torna possível comparar resultados experimentais obtidos por vários pesquisadores. [31][32][33]

A estrutura cristalina do LS_2 pode ser compreendida como uma sequência lamelar, como mostrado na Figura 4, onde as lamelas formadas por tetraedros de sílica, ou seja, de oxigênio nos vértices de um tetraedro e silício no interstício tetraédrico, conectados pelos vértices, se empilham com lítio entre as mesmas. [34][35]

Figura 4 – Estrutura do dissilicato de lítio cristalino.

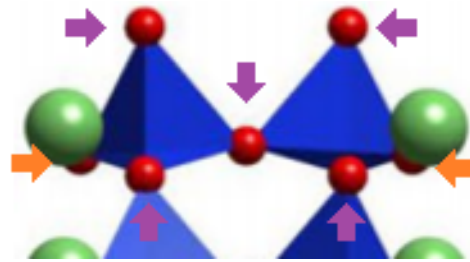


Autor: Lodesani [34]

Para o estudo da condutividade iônica e da habilidade de formação de vidros, o comportamento do oxigênio é relevante. No LS_2 , a razão entre os oxigênios não ponteantes, ou *non-bridging oxygen* (NBO) e os oxigênios ponteantes, ou *bridging oxygen* (BO) é 2:3. Isso significa que o LS_2 apresenta 2 oxigênios não ponteantes

para cada 3 oxigênios ponteantes, como pode ser visto na Figura 5, na qual os átomos de oxigênio estão representados na cor vermelha, os de lítio em verde e os tetraedros de sílica em azul.

Figura 5 – Configuração dos oxigênios no LS2, indicando oxigênios ponteantes (seta roxa) e não ponteantes (seta laranja)



Autor: Lodesani [Adaptado][34]

Os BOs são oxigênios compartilhados pelos tetraedros de sílica, formando ‘pontes’ pelos vértices dos mesmos, o que limita sua movimentação, afetando a viscosidade do material. Por outro lado, os NBOs estão conectados a apenas um tetraedro. No caso do LS2, esses oxigênios são ligados ionicamente aos lítios. [36]

Outra informação relevante para o presente estudo diz respeito ao comportamento elétrico do LS2. Pesquisas indicam que a fase cristalina do dissilicato de lítio apresenta resistividade ao menos 1000 vezes superior à resistividade da fase cristalina. [37]

2.4. Sinterização

A sinterização é um fenômeno em que partículas de um material se unem fisicamente através da formação de ligações químicas fortes, tendo a redução da energia superficial como força motriz. Para materiais cerâmicos, o processo ocorre em altas temperaturas, necessárias para promover a difusão atômica, a qual pode ocorrer tanto no estado sólido como por fluxo viscoso, dependendo da natureza do material. No processamento de materiais cerâmicos, a temperatura não pode ser elevada a ponto de promover formação de fase líquida em excesso, colapsando o produto ou deteriorando suas propriedades. Nesse aspecto, os vidros são exceção, pois sua sinterização ocorre por fluxo viscoso tanto em baixas temperaturas, nas quais a alta viscosidade preserva o formato de um compacto de partículas, como em

altas temperaturas, como no caso de vidrados em superfícies cerâmicas. [1]

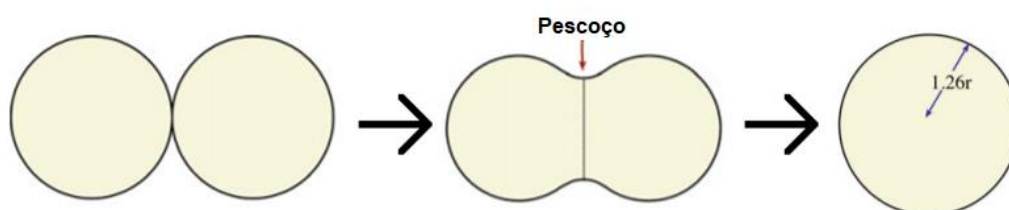
Durante a sinterização, o calor fornece a energia necessária para vencer a barreira termodinâmica para difusão atômica. Com isso, ocorre a coalescência das partículas, reduzindo a área superficial específica do sistema, o que pode ou não levar à densificação do material, dependendo do mecanismo de sinterização. [1][4]

A sinterização é de elevada relevância na produção de materiais cerâmicos, que muitas vezes só fundem a temperaturas extremamente elevadas ou são frágeis demais para serem processados como um monólito no estado sólido. Por exemplo, o óxido de magnésio, MgO, funde a aproximadamente 2800 °C, o que exige fornos, resistências, cadinho, suportes e outros equipamentos com ponto de fusão ainda superiores para processá-lo no estado líquido. A sinterização é, portanto, uma alternativa viável. Por esse método, o material na forma de pó compactado é 'queimado' durante alguns minutos ou horas, a uma temperatura inferior ao ponto de fusão. No caso do MgO é possível reduzir a temperatura máxima de processamento para algo entre 1450 e 1650 °C. [38][39]

A tendência termodinâmica de redução de energia livre superficial do conjunto de partículas é a força motriz da sinterização, podendo ocorrer em estado sólido, com formação de fase líquida, ou mesmo formação de vapor. [40]

Em estado sólido ocorre uma lenta difusão de material, capaz de unir as partículas e promover a redução da área superficial. Sucintamente, é possível esquematizar o processo através da Figura 6, partindo de duas esferas inicialmente separadas. Com o aquecimento e a difusão atômica, um pequeno pescoço é formado no contato entre as esferas. Com o tempo, esse pescoço cresce, e a união das duas esferas tende a formar o sólido geométrico com menor relação possível entre superfície e volume, ou seja, uma esfera final englobando todos os átomos inicialmente separados nas duas esferas iniciais. [1][41]

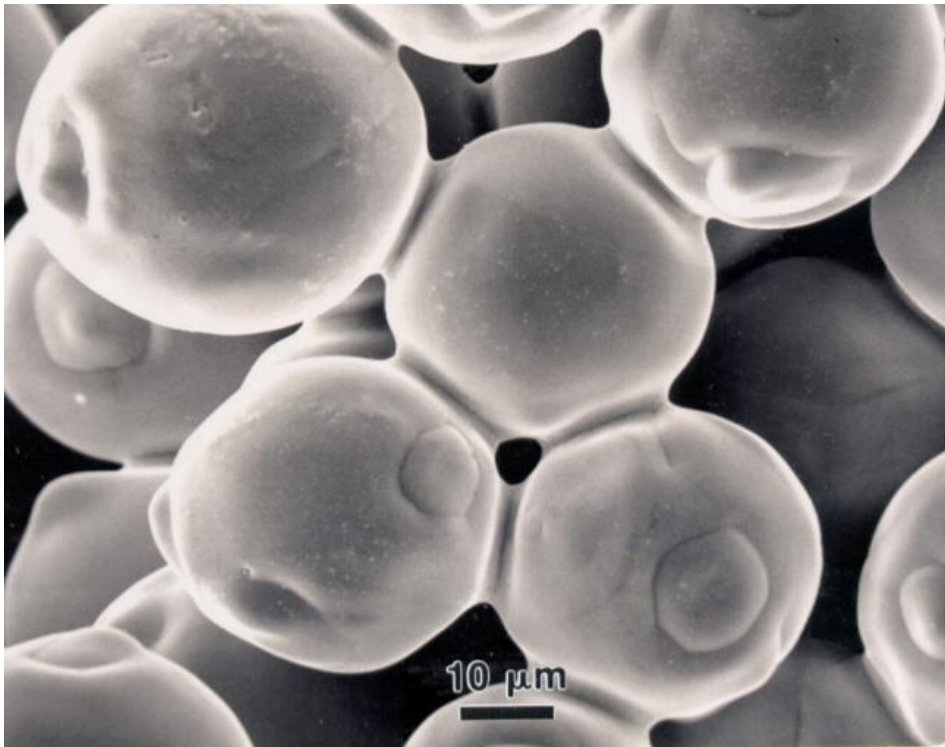
Figura 6 – Modelo de sinterização para duas esferas individuais.



Autor: Carter, Norton. [Adaptado] [1]

Em um processo de sinterização real, o número de partículas é muito maior, elas não têm necessariamente um mesmo tamanho, e estão dispostas em três dimensões. Entretanto, a formação de pescoço ocorre da mesma maneira, conectando as partículas, conforme mostra a Figura 7. [40][41]

Figura 7 – Sinterização de esferas de níquel com 32 μm de diâmetro a 1050 $^{\circ}\text{C}$.



Autor: German. [41]

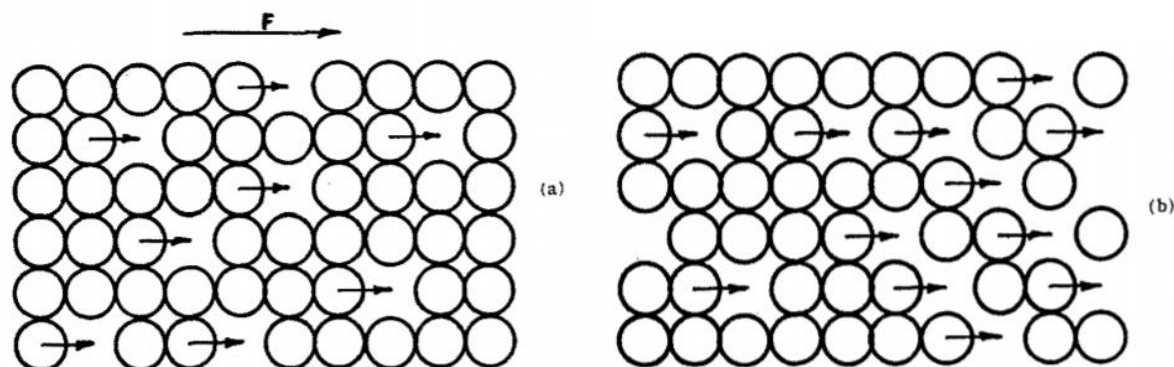
2.5. Sinterização de vidros por fluxo viscoso

A sinterização por fluxo viscoso é o principal mecanismo de sinterização de materiais vítreos e ocorre em temperaturas pouco acima da transição vítrea (T_g), ou seja, em temperaturas muito mais baixas que as necessárias para a sinterização de fases cristalinas de mesma composição. [42]

Diferente da difusão tradicional, nesse mecanismo não se observa um movimento atômico individualizado, por exemplo, através das lacunas de uma rede cristalina. O fluxo viscoso ocorre no estado líquido devido à tensão superficial que surge com a formação de pescoço no contato entre as partículas. O fluxo envolve um grande volume de material, que se desloca em conjunto, em contraste à difusão no estado sólido. A Figura 8(a) demonstra o fluxo viscoso através de um vetor 'F' na

região superior da imagem, indicando um deslocamento em conjunto, enquanto a difusão individual é esquematizada na Figura 8(b), na qual pequenos vetores indicam o movimento individual de alguns átomos. [6][43]

Figura 8 – Sinterização por fluxo viscoso (a) e por difusão (b).



Autor: Kuczynski [6]

O conhecimento da distribuição granulométrica do material particulado é de extrema relevância ao estudo de sinterização por fluxo viscoso, uma vez que o fluxo viscoso é inversamente proporcional ao raio das partículas. Assim, partículas menores tendem a apresentar maiores taxas de fluxo viscoso e concluir a sinterização em temperaturas inferiores. [43]

Dada à complexidade do processo de sinterização por fluxo viscoso, sua análise pode ser dividida em duas etapas. No início do processo, a coalescência das partículas pode ser aproximadamente explicada pelo modelo de Frenkel. Próximo ao fim do processo, em que a coalescência de partículas já ocorreu, o sistema pode ser descrito como uma matriz contínua com poros esféricos, e a contração desses poros descrita pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. [6][42][43]

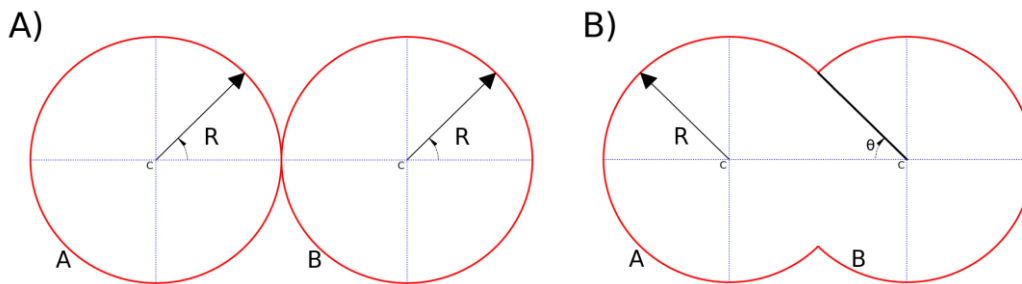
2.5.1. Modelo de sinterização viscosa de Frenkel

Em 1945, Frenkel propôs um modelo para descrever os estágios iniciais da sinterização por fluxo viscoso sob a ação de tensão superficial. Posteriormente, Eshelby propôs algumas correções ao modelo de Frenkel e, devido a isso, também é possível encontrar referências ao modelo como Frenkel-Eshelby. [44][45]

O modelo descreve a sinterização isotrópica através da coalescência de

partículas com mesmos raios arranjadas em um empacotamento cúbico simples, conforme mostra a Figura 9. Devido a essas características, os cálculos são adequados para descrever o início do processo de sinterização, entretanto em etapas mais avançadas do processo a ideia de Frenkel perde o sentido prático, tendo em vista que as partículas coalescem formando uma matriz contínua, e o restante da sinterização evolui apenas pela contração de poros. [42][44]

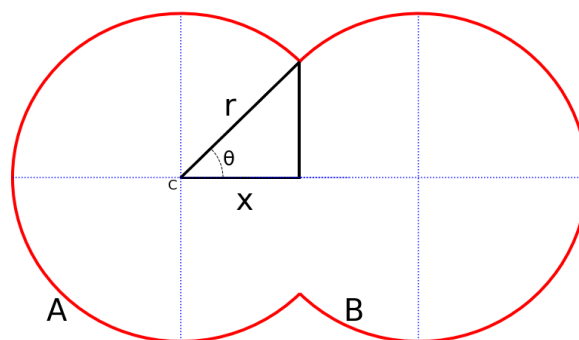
Figura 9 – Esquematização do Modelo de Frenkel para duas esferas.



Autor: Próprio

Para a obtenção da equação, assumimos uma etapa inicial onde o ângulo θ formado entre a linha que une os centros das partículas e a que une o centro de uma partícula com o perímetro do pescoço, indicado na Figura 10, é pequeno.

Figura 10 – Esquematização do Modelo de Frenkel para duas esferas.



Autor: Próprio

O cosseno de ângulos muito pequenos é aproximadamente unitário, ou seja, uma aproximação grosseira pode ser dada pela Eq. 1:

$$\cos(\theta) \cong 1 \quad (1)$$

Entretanto, uma melhor aproximação é dada pela Eq. 2:

$$\cos(\theta) \cong 1 - \left(\frac{\theta^2}{2}\right) \quad (2)$$

Através do triângulo retângulo formado na Figura 10, podemos aplicar uma relação trigonométrica dada pela definição do cosseno de um ângulo para correlacionar os valores de x , r e θ , como mostra a Eq. 3:

$$\cos(\theta) \cong 1 - \left(\frac{\theta^2}{2}\right) = \frac{x}{r} \quad (3)$$

Pode-se definir a variável ΔL como a variação da distância entre os centros das duas esferas durante a sinterização, cujo valor é dado pela Eq. 4:

$$\Delta L = 2r - 2x \quad (4)$$

Sendo assim, ao adicionar o comprimento inicial do conjunto, L_0 , na equação, obtemos a variação relativa do comprimento, como mostra a Eq. 5:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{2r - 2x}{2r} = 1 - \frac{x}{r} \quad (5)$$

Considerando que o ângulo formado é pequeno, podemos utilizar a aproximação descrita na Eq. 3 e combinar com a Eq. 5, chegando a Eq. 6:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 1 - \cos(\theta) \quad (6)$$

Por fim, Frenkel propôs uma equação capaz de correlacionar a variação do ângulo ' θ ' em função do tempo ' t ', em função da tensão superficial entre o vidro e o ar (γ), a viscosidade (η), a temperatura (T) e o raio das partículas (r), resultando na Eq. 7: [42]

$$\theta^2(t) = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) r} t \quad (7)$$

Combinando as equações descritas, podemos encontrar a variação relativa

do comprimento em função da equação de Frenkel, expressa pela Eq. 8:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta L}{L_0} &= 1 - \cos(\theta) \cong 1 - 1 + \left(\frac{\theta^2}{2}\right) \\ \frac{\Delta L(t)}{L_0} &= \left(\frac{\frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) r} t}{2}\right) = \frac{3}{4} \frac{\gamma}{\eta(T) r} t\end{aligned}\tag{8}$$

A constante de $\frac{3}{4}$ na Eq. 8 é questionada por alguns pesquisadores devido ao modelo não respeitar a incompressibilidade do fluido. Nesse caso, uma possível correção considera o valor de $\frac{1}{2}$ para essa constante. [42]

Outra correção possível, realizada por Exner e Petzow [46] leva em conta o raio formado durante o empescoçamento. Dessa forma, a constante utilizada é a multiplicação das duas constantes já apresentadas, ou seja, o produto entre $\frac{3}{4}$ e $\frac{1}{2}$. [42]

É possível relacionar a retração linear e a densidade aparente, considerando a sinterização isotrópica, isto é, igual em todas as direções e, portanto, a retração volumétrica se relaciona com o cubo da retração linear, conforme mostra a Eq. 9:

$$\rho_F(t) = \rho_0 \left(1 - \frac{\Delta L(t)}{L_0}\right)^{-3}\tag{9}$$

Com isso, chega-se à uma equação capaz de prever o valor de densidade em função do tempo, $\rho_F(t)$, da densidade a verde ρ_0 , a tensão superficial vidro-ar, γ , da viscosidade em função da temperatura, $\eta(T)$, e do raio da partícula, r , a Eq. 10:

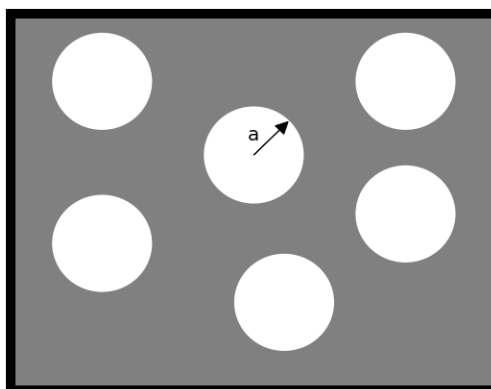
$$\rho_F(t) = \rho_0 \left(1 - \frac{3\gamma}{8 \eta(T) r} t\right)^{-3}\tag{10}$$

2.5.2. Modelo de sinterização de Mackenzie-Shuttleworth

Quatro anos após Frenkel, Mackenzie e Shuttleworth publicaram uma abordagem matemática diferente, com foco na etapa final de sinterização, em que os poros presentes em uma matriz contínua contraem por fluxo viscoso, devido à tensão superficial, resultando na densificação do material. [47]

O modelo de Mackenzie e Shuttleworth tem por base os mesmos preceitos de Frenkel, isto é, esferas regulares e de mesmos raios, entretanto o material troca de lugar com os poros. Enquanto Frenkel tratava de esferas de material em um 'meio poroso' contínuo, Mackenzie e Shuttleworth modelaram o problema como uma matriz contínua de material com poros esféricos. Esses poros possuem raio 'a' e estão dispersos na matriz, conforme esquematizados na Figura 11. [42][47]

Figura 11 – Representação da situação teórica do Modelo de Mackenzie-Shuttleworth.



Autor: Próprio.

Uma das grandes inovações que o modelo trouxe foi calcular a densidade através do limite de densidade teórico removendo o volume ocupado pelos poros. Assim como o modelo de Frenkel, o modelo de Mackenzie e Shuttleworth também permite estabelecer uma previsão matemática do valor de densidade, $\rho_{MS}(t)$, em função do tempo t , da densidade relativa verde ρ_0 , da tensão superficial vidro-ar γ , da viscosidade em função da temperatura $\eta(T)$, e do raio inicial dos poros, a_0 , considerados todos iguais. [5]

De início, pode-se estimar a densidade em um determinado momento como função do raio das partículas, a viscosidade, a densidade inicial e a tensão superficial vidro/ar, conforme a Eq. 11:

$$\frac{d\rho_{MS}}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0 \eta(T)} (1 - \rho) \quad (11)$$

Integrando-se a Eq. 11, é possível chegar à Eq. 12, que expressa diretamente a dependência de $\rho_{MS}(t)$.

$$\rho_{MS}(t) = 1 - (1 - \rho_0) \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\gamma}{a_0 \eta(T)} t\right) \quad (12)$$

Na Eq. (12), o raio dos poros é tomado como aproximadamente constante e igual ao seu valor inicial. Dessa forma, a Eq. 12 subestima a retração real, mas essa consideração facilita os cálculos. [5]

2.6. Sinterização de vidros com cristalização concorrente

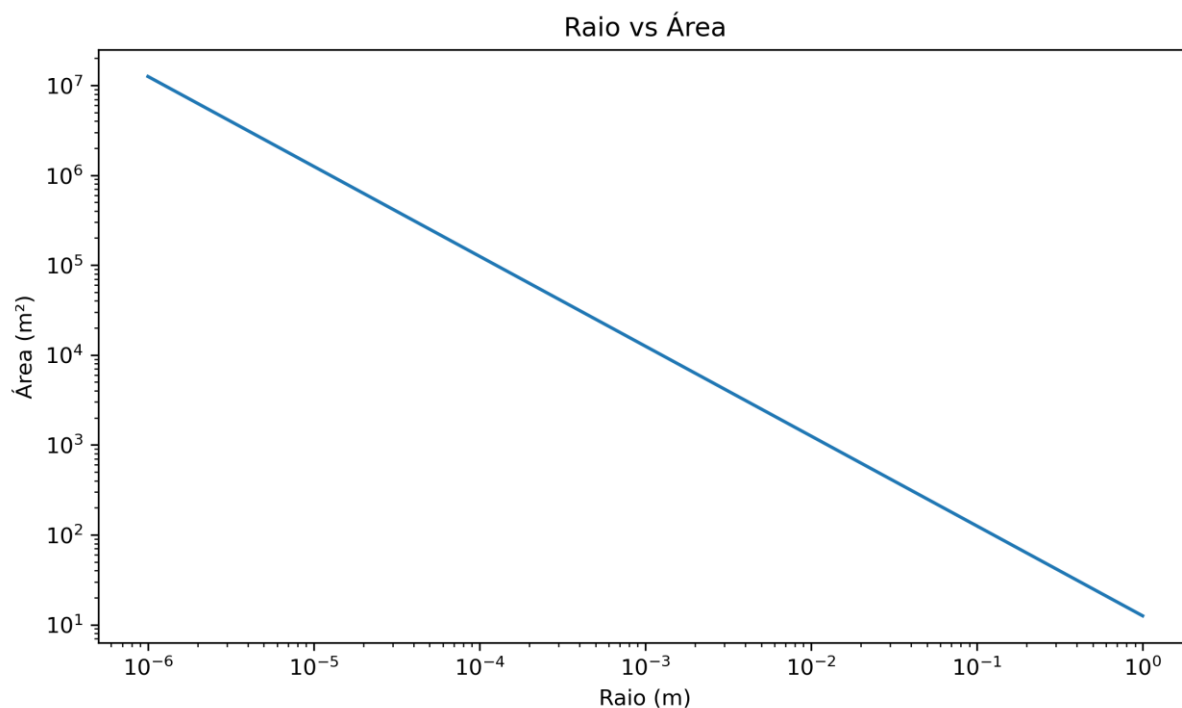
Diversos processos visam à obtenção de vitrocerâmicas a partir da cristalização controlada de vidros. Um dos mais relevantes é a sinterização de compactos de material particulado. Esse método permite promover a cristalização em todo o volume de material, com a vantagem de evitar a adição de agentes nucleantes, que muitas vezes degradam propriedades, como a cor, ou adicionam toxidade ao material, além de serem difíceis de serem encontrados para diferentes composições de vidro. [5][48]

A ideia básica por trás da sinterização para obtenção de vitrocerâmicas é a maior tendência termodinâmica de cristalização a partir da superfície em vidros que só apresentam nucleação heterogênea superficial. A abordagem consiste em obter o vidro de modo tradicional e posteriormente aplicar processos mecânicos de cominuição, como britagem e moagem, obtendo assim um particulado fino, processo que aumenta a área superficial. [5]

Partindo de uma situação teórica de volume constante de $4,18 \text{ m}^3$ de material, teríamos uma única esfera com 1 metro de raio e $12,5 \text{ m}^2$ de área superficial. Se ao invés de uma partícula, tivéssemos um milhão de partículas, mantendo o volume, os raios seriam de 1 centímetro, mas a área superficial sobe para 1255 m^2 . Na Figura

12, um gráfico em escala log-log demonstra o crescimento da área em função da redução do raio da partícula.

Figura 12 – Representação da situação teórica do Modelo de Mackenzie-Shuttleworth.



Autor: Próprio.

Ao manter o volume total das partículas constante, a Eq. 13 permite calcular o raio de um determinado número de partículas esféricas de raios iguais, $N^{\circ}Part$. Com isso, é possível calcular a área total de superfície de um conjunto de partículas esféricas de mesmo raio através da Eq. 14.

$$raio = \left(\frac{3 \text{ volume}}{4 N^{\circ}Part \pi} \right) \quad (13)$$

$$area = (4 \pi r^2) N^{\circ}Part \quad (14)$$

Como demonstrado, ao manter o volume constante e reduzir o raio em n vezes, a somatória de áreas superficiais também aumenta n vezes. Assim, o controle e o conhecimento da granulometria das partículas em um pó é relevante para o estudo da sinterização de vidros com cristalização concorrente.

Uma dificuldade apresentada pelo método de obtenção de vitrocerâmicas por sinterização é a simultânea e, portanto, concorrente cristalização superficial das partículas. É necessário determinar o tratamento térmico ideal para a densificação e eliminação de poros, assim como a obtenção de proporções adequadas de fase vítrea e fase cristalina. A sinterização é decorrente do fluxo viscoso e sua tendência termodinâmica natural é a de sinterizar todo o material até eliminação de toda superfície interna dos poros, resultando em densificação total ou até 100% da densidade teórica do material. Por outro lado, a cristalização é uma barreira que reduz a possibilidade da superfície das partículas escoar no regime viscoso, levando à redução da taxa de sinterização por esse mecanismo e, conseqüentemente, a uma menor densificação. [5][49]

Müller propôs uma relação entre a densidade de um compacto em função do tempo, $\rho_c(t)$, considerando a sinterização de partículas de vidro com cristalização superficial concorrente, e a cinética de cristalização superficial. Nesse caso, a cinética de densificação por fluxo viscoso, $\rho(t)$, dada pelo modelo de Frenkel ou Mackenzie & Shuttleworth, é limitada pela fração cristalizada na superfície das partículas, $\alpha_s(t)$. Alguns parâmetros característicos do material e do processamento são necessários, tais como o número de sítios de nucleação por unidade de superfície, N_s , e a velocidade de crescimento dos cristais em dada temperatura, $U(T)$, com isso é possível chegar a Eq. 15. [42][49]

$$\frac{d\rho_c(t)}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} (1 - \alpha_s(t)) = \frac{d\rho(t)}{dt} \left(1 - \left(1 - \exp \left(-(N_s \pi U(T)^2 t^2) \right) \right) \right) \quad (15)$$

Com o controle adequado das cinéticas de sinterização por fluxo viscoso e cristalização superficial das partículas, é possível obter vitrocerâmicas com cristalização no volume a partir de materiais vítreos que apresentam apenas cristalização superficial, já que a superfície das partículas no interior do compacto tenderão a formar cristais. Esse método permite acompanhar com precisão a formação de fases cristalinas e projetar a proporção de fase vítrea através de modelos matemáticos, dos quais um dos mais relevantes é o chamado de modelo de Clusters. [5][13]

2.7. Modelo de Clusters

Os modelos de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth descrevem bem as etapas iniciais e finais, respectivamente, da sinterização por fluxo viscoso, mas individualmente apresentam grandes limitações, que impedem seu uso para descrever corretamente todo o processo aplicado a materiais vítreos. [44][47][50]

Prado et al. propuseram então um novo modelo para o processo de sinterização de vidros, desde o início da coalescência das partículas, passando pelas etapas intermediárias, onde a sinterização ocorre com maior velocidade, até o final, com o fechamento dos poros em uma matriz. [13]

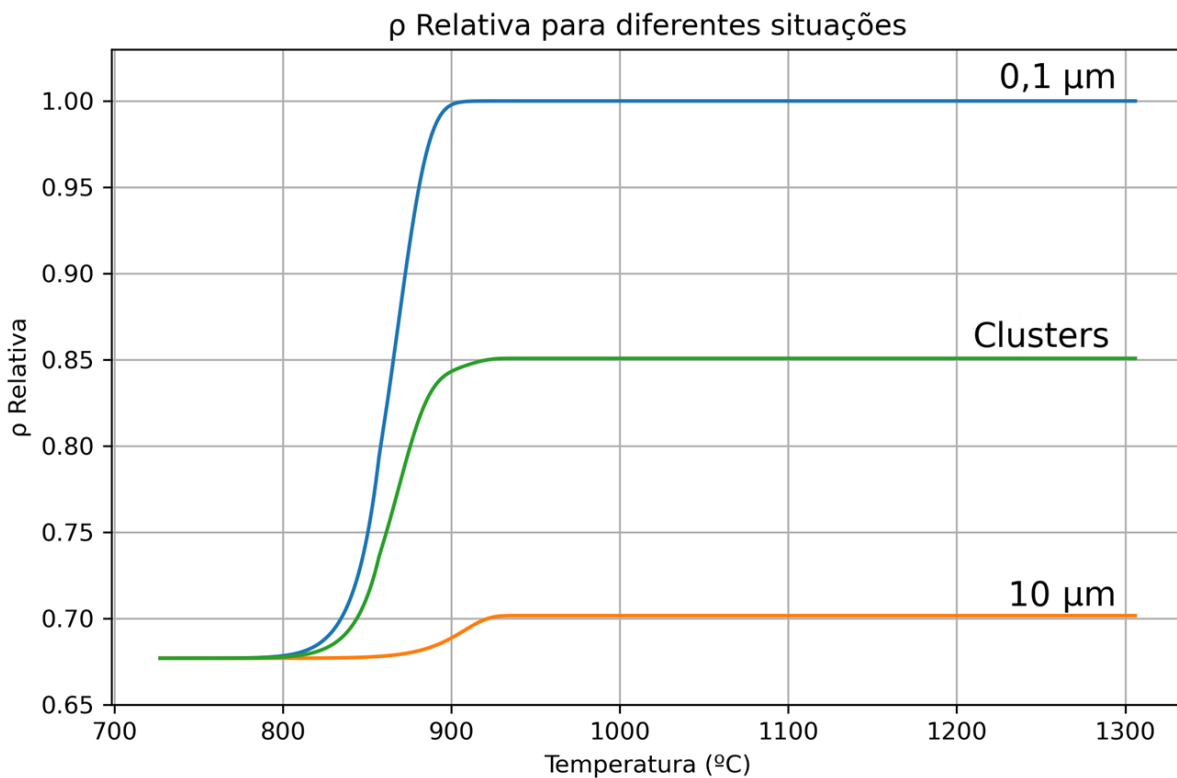
O aprimoramento do modelo de Clusters permitiu o cálculo da cinética de densificação de um conjunto de partículas com uma distribuição de tamanhos. Para isso, considerou-se que partículas de mesmos tamanhos se agrupam em clusters (daí seu nome) e sinterizam entre si, contribuindo para a densidade final na proporção de sua fração volumétrica. Embora tal comportamento seja apenas teórico, os resultados do modelo são bastante precisos na comparação com dados experimentais de sinterização. [44][47]

Por fim, o modelo de Clusters ainda considera o efeito, bastante relevante em alguns materiais, da cristalização superficial das partículas. Diversos materiais vítreos, como o LS2, possuem cristalização superficial, e essa cristalização concorre com a sinterização, barrando o fluxo viscoso do material. O modelo de Clusters adicionou esse efeito aos cálculos da densificação, tornando-se relevante para o estudo de materiais vitrocerâmicos. [49]

Para suprir todos os efeitos descritos acima em um único modelo, Prado et al. considerou a retração da amostra como a soma da retração dos diversos conjuntos de partículas de mesmos tamanhos agrupados em clusters, sendo as partículas menores agrupados nos espaços do empacotamento das partículas maiores, e seguem diferentes comportamentos de acordo com os estágios de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth. A Figura 13 mostra os resultados do modelo de Clusters para um corpo de prova hipotético com apenas 2 distribuições de tamanhos de partículas diferentes. No gráfico, é possível notar a curva que atingiu uma densidade relativa de 1, essa curva corresponde a um particulado fino, de 0,1 μm , outra curva chegou a apenas 0,7 de densidade relativa, essa corresponde a uma partícula com

10 μm , a curva calculada pelo modelo de clusters é a intermediária, atingindo 0,85, essa curva leva em consideração 50% de fração (em massa), para cada um dos tamanhos de partícula. [13]

Figura 13 – Modelo de Clusters estimando a densidade para dois tamanhos de partícula e a densidade do conjunto.



Autor: Próprio.

Para o cálculo com o modelo de clusters, algumas informações características do material e do processo devem ser fornecidas, como a distribuição granulométrica e a taxa de crescimento de cristais, entre outras. Com isso, o modelo calcula diversas propriedades em função da temperatura ou tempo, tais como a densidade, a retração e a fração cristalizada. [5][11][13][42] [51]

Devido ao modelo de Frenkel descrever bem apenas a etapa inicial da sinterização, o modelo de Clusters limita sua aplicação a situações em que a densidade relativa do material está abaixo de 0,8. Após atingir esse valor, o modelo de Mackenzie-Shuttleworth é utilizado para descrever o processo. [13][42]

A Eq. 16 permite o cálculo da densidade do material $\rho(t)$ em função do

tempo, segundo o modelo de Clusters. Considerando as densidades nas etapas de Frenkel, $\rho_F(t)$, e Mackenzie-Shuttleworth, $\rho_{MS}(t)$, a equação utiliza dois parâmetros ou *step functions*, θ_F e θ_{MS} , que assumem os valores 0 ou 1 para argumentos positivos ou negativos das funções, respectivamente, de acordo com o tempo $t_{0,8}$ para que o cluster de partículas de raio r atinja densidade relativa igual a 0,8. ξ_r é um parâmetro relacionado à probabilidade de formação de pescoço entre partículas de raios diferentes, e v_r representando a fração volumétrica das partículas de raio r .

$$\rho(t) = \sum_r (\rho_F(r, t) * \xi_r * \theta_c(t_{0,8} - t) + \rho_{MS}(r, t) * \xi_r * \theta_{MS}(t - t_{0,8}) * v_r) \quad (16)$$

2.8. Processos reais observados durante a sinterização

Diversos processos ocorrem durante a sinterização de materiais vítreos. Para entender melhor os fenômenos que ocorrem durante a fabricação de vitrocerâmicas sinterizadas, é necessário entender cada processo e quais seus efeitos.

2.8.1. Desvio das suposições ideais de Frenkel

Os poros presentes tendem a contrair devido a tensão superficial. A situação teórica utilizada por Frenkel faz uso de duas esferas de mesmos raios coalescendo. No entanto, em situações práticas, o número de partículas é consideravelmente maior, as partículas podem ter diferentes tamanhos, desviar do formato esférico, além da compactação irregular, entre outras variações possíveis.

2.8.2. Nucleação

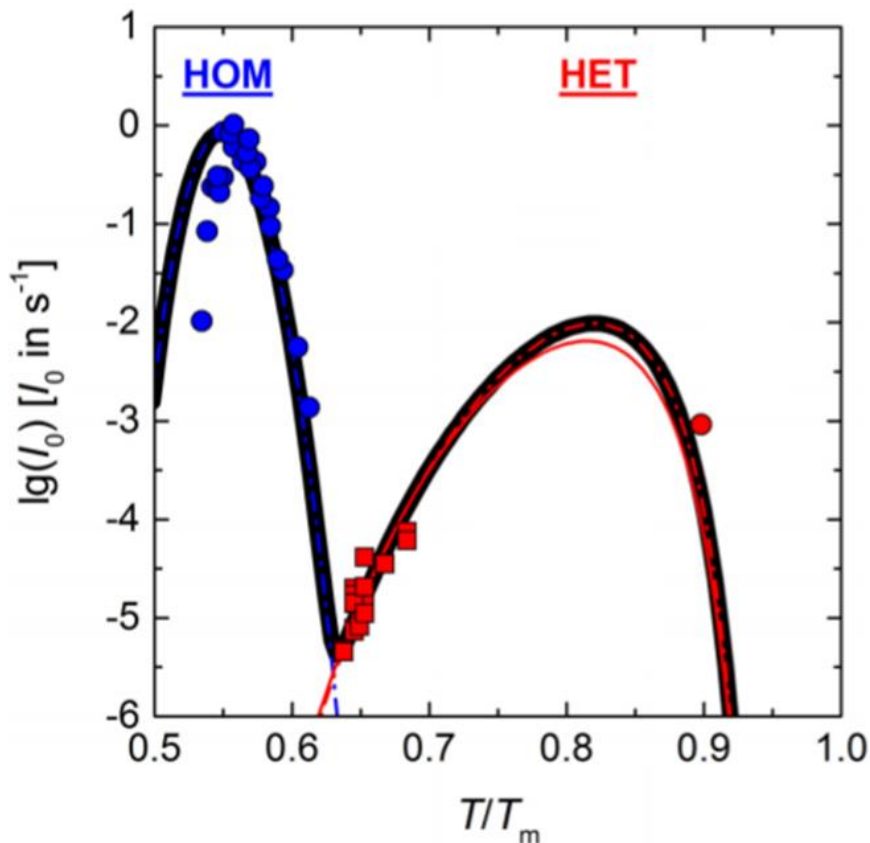
Entender o processo de nucleação é de extrema relevância na produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Nesse processo, pequenos grupos atômicos cristalinos são formados, os quais podem ser precursores das fases cristalinas. A depender das condições do meio, durante um resfriamento pode existir a tendência termodinâmica desses precursores cristalinos crescerem e formar uma fase sólida cristalina, ou desaparecerem, retornando ao estado líquido anterior.

Quanto às características do início da nucleação, duas possibilidades são

observáveis: um material pode apresentar nucleação homogênea, isto é, igualmente provável em todo o seu volume, ou heterogênea, onde a cristalização ocorre majoritariamente em regiões de maior energia livre, como a superfície.

Também existe a possibilidade de ambas as nucleações ocorrerem simultaneamente, no caso do LS2. Na Figura 14, nota-se que em intervalos próximos a 55% da temperatura de fusão, ocorre nucleação homogênea, e em intervalos próximos a 80% da temperatura de fusão a nucleação predominante é a heterogênea. O conhecimento das taxas de nucleação é de grande relevância no estudo do material e serve de parâmetro para a elaboração de um programa de tratamento térmico a fim de obter determinadas microestruturas e propriedades.

Figura 14 – Taxas de nucleação homogênea (em azul) e heterogênea (em vermelho) para o LS2



Autor: Deubener [Adaptado] [25].

O dissilicato de lítio vítreo é interessante do ponto de vista de cristalização. Apresenta nucleação homogênea, de modo uniforme ao longo do volume do material. [31]

A taxa de nucleação homogênea pode ser calculada através da Eq. 17:

$$I_n = \frac{N_v * k_b * T}{\lambda * \eta} * \exp\left(-\frac{16 * \pi * \sigma * V_m^2}{3 * k_b * \Delta G^2 * T}\right) \quad (17)$$

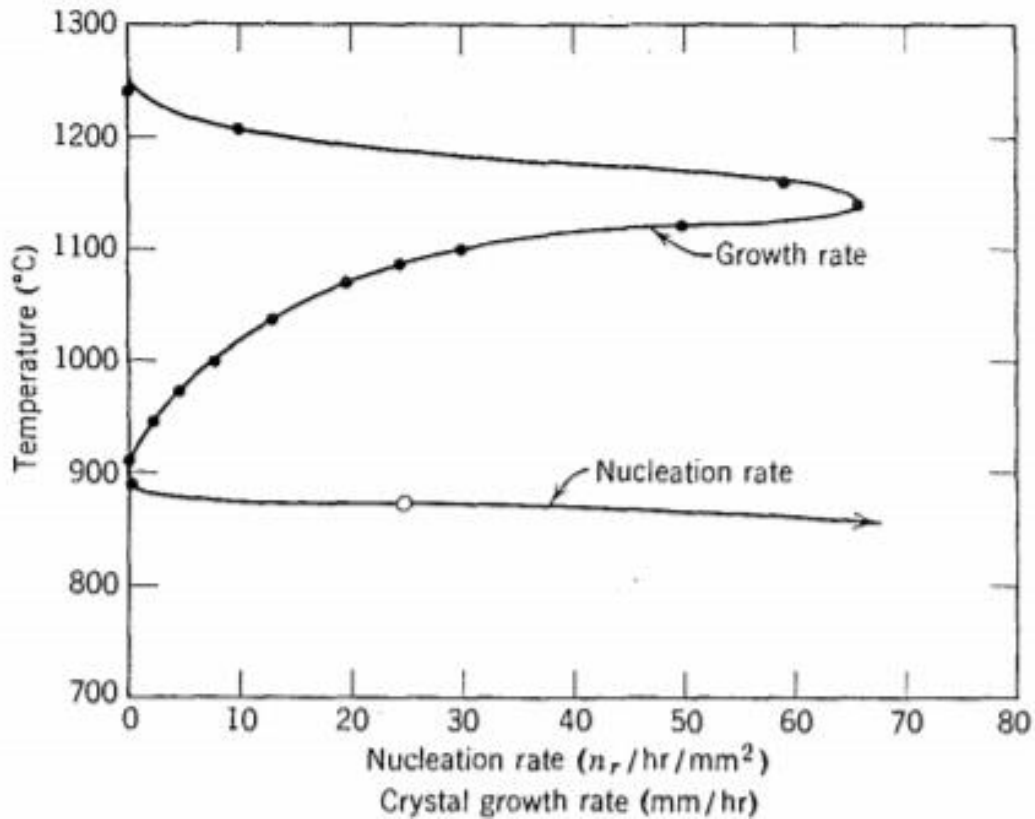
Onde I_n indica a taxa de nucleação.
 N_v é o número de cristais por unidade de volume.
 k_b é a constante de Boltzmann.
 T é a temperatura.
 λ é a distância de salto atômico ou molecular na direção da interface líquido-cristal.
 η é a viscosidade.
 σ é a energia livre superficial.
 V_m é o volume molar do material.
 ΔG é a variação de energia livre de Gibbs devido à transformação de fase pela cristalização

2.8.3. Velocidade de crescimento de cristais

Um fator que também influencia na sinterização é a taxa de crescimento dos cristais no material. A nucleação é uma condição necessária, mas não suficiente para a cristalização do material. Além de ocorrer a nucleação, também é necessário que os núcleos formados apresentem crescimento.

Para a obtenção de uma fração cristalina adequada, é necessário entender qual o comportamento da taxa de nucleação e da taxa de crescimento de cristais. O material descrito na Figura 15 apresenta taxa máxima de nucleação próxima de 870 °C e taxa de crescimento de cristais máxima próxima a 1050 °C. Dessa forma, um resfriamento a uma taxa constante partindo de 1300 °C não produzirá núcleos no intervalo de temperatura em que os mesmos podem crescer, e resultará em um material vítreo. Por outro lado, um aquecimento partindo de 800 °C e a uma taxa suficientemente lenta permitirá a nucleação e o crescimento dos cristais.

Figura 15 – Curvas de crescimento e nucleação de cristais para um esmalte decorativo.



Autor: Kingery. [52]

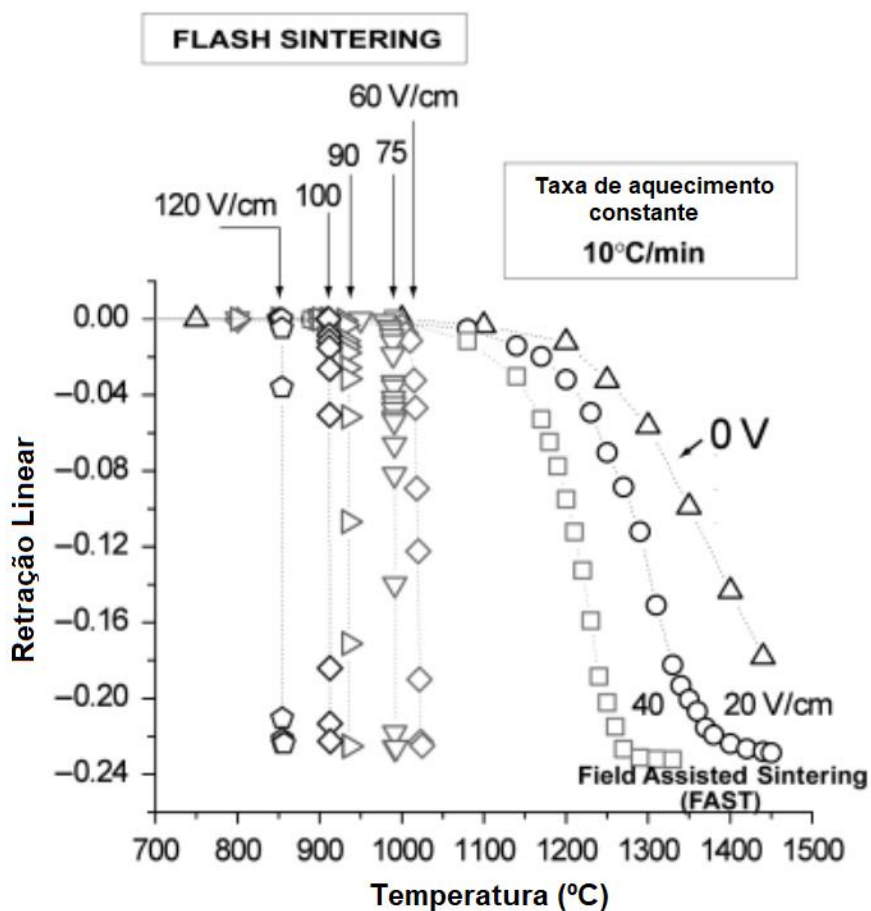
Do ponto de vista termodinâmico, o crescimento de grãos é outra consequência do aquecimento de sólidos policristalinos em altas temperaturas. Esse fenômeno também ocorre devido à diminuição da energia de superfície e tem comportamento análogo ao de poros, podendo haver crescimento, retração ou estabilidade do tamanho dos grãos na microestrutura do material.

2.9. Flash Sintering

Diversas técnicas de aceleração da sinterização são pesquisadas há décadas, e uma das técnicas mais recentes consiste em aplicar campo elétrico entre as extremidades da peça durante sua fabricação. A aplicação em cerâmicas cristalinas se mostrou muito eficaz não só na redução do tempo, como também da temperatura. Além disso, diversas outras vantagens foram observadas, tais como o aumento na taxa de sinterização, melhor controle no tamanho dos cristais e possibilidade de maior expulsão da porosidade. [7][11]

Em 2010, uma publicação pioneira e das mais relevantes sobre o assunto foi produzida por um grupo de pesquisadores, descrevendo pela primeira vez o fenômeno de sinterização com aplicação de campo elétrico de zircônia a 850 °C e em menos de 5 segundos, como demonstra a Figura 16. O processo tradicional, sem a aplicação de campo elétrico, leva algumas horas à 1450 °C. [7]

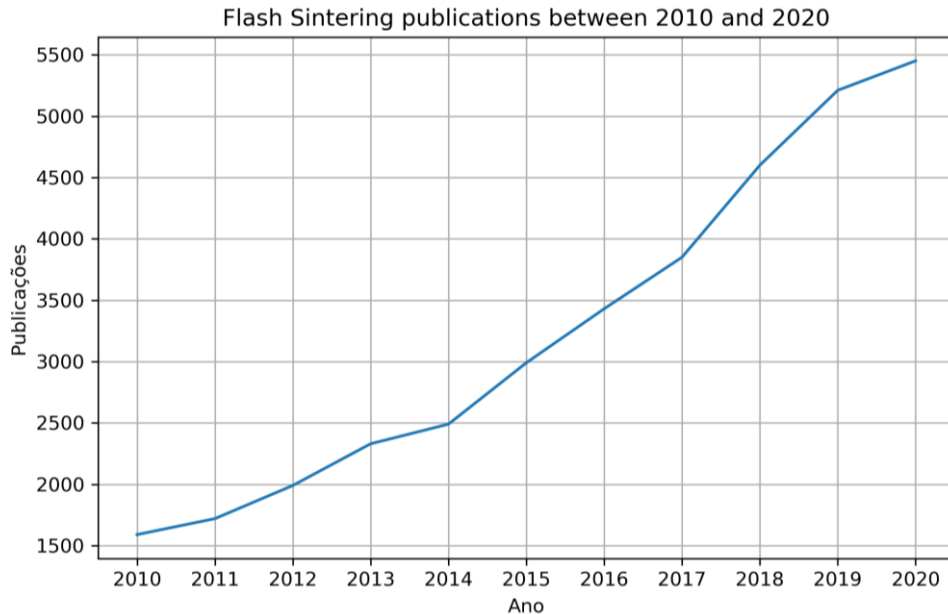
Figura 16 – Retração linear para zircônia em sinterização tradicional, FAST e *Flash Sintering*



Autor: Cologna. [Adaptado][7]

Desde a descoberta do processo, o número de publicações relacionadas aos termos '*Flash Sintering*' indexados ao Google Acadêmico (*Scholar Google*) só aumenta, conforme indicado pela Figura 17, demonstrando o interesse da comunidade científica no tema.

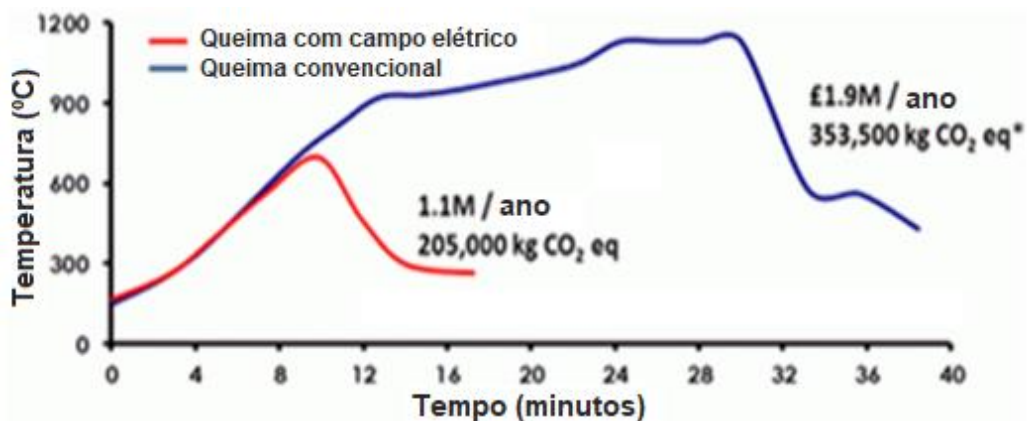
Figura 17 – Publicações anuais com o termo ‘Flash Sintering’ indexados no Google Scholar



Autor: Próprio. [53]

As promessas de aumento de produtividade, economia de energia e de redução de emissões de dióxido de carbono, em uma época onde diversos governos e entidades estabelecem legislações para o combate às mudanças climáticas, fizeram com que a indústria rapidamente se interessasse pelo processo. A Lucideon é uma das pioneiras na aplicação industrial da tecnologia; suas estimativas dão conta de que, para uma fábrica de ladrilhos com produção diárias de 15 mil m², o custo de operação e as emissões de dióxido de carbono, com o sistema de *Flash Sintering*, são mais de 40% menores quando comparados ao método convencional, conforme indica a Figura 18. [54]

Figura 18 – Comparativo de tempo e temperatura para sinterização convencional e por *Flash*

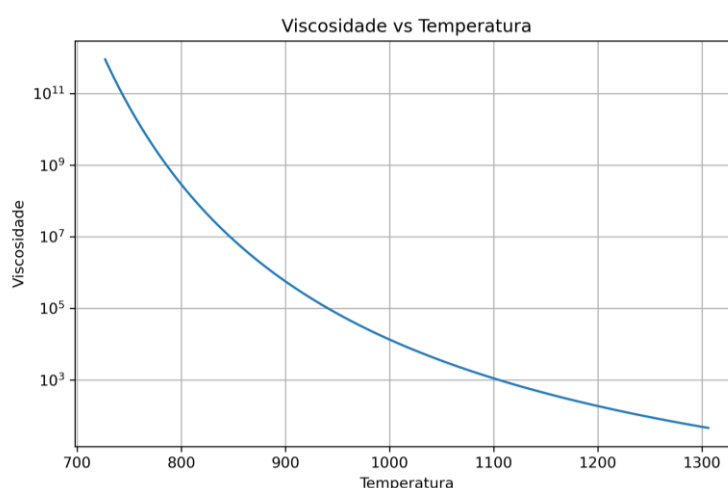


Autor: Lucideon [Adaptado][54]

Recentemente surgiram as primeiras publicações relacionadas à energia nuclear. Para a sinterização de óxido de urânio, os resultados ainda não são satisfatórios, apresentando defeitos na estrutura do material sinterizado, mas o estudo destaca a segurança do método, um fator importante para a indústria, e primordial para a área nuclear. [7][11][55][56][57]

Embora a aplicação da técnica em cerâmicas cristalinas tenha sido bem sucedida, em vidros o processo não se mostrou eficaz devido a diversos problemas, tais como o mecanismo de sinterização por fluxo viscoso, onde a viscosidade é fortemente dependente da temperatura, conforme mostra a Figura 19, de modo que um aquecimento rápido resulta em maior fluidez o que leva o material a perder o formato. Outro problema notável é a formação de espuma, devido ao superaquecimento.

Figura 19 – Viscosidade em função da temperatura para o Dissilicato de Lítio.



Autor: Próprio.

Os avanços mais recentes mudaram essa ideia e passaram a permitir a aplicação em materiais vítreos, recentemente uma pesquisa realizada na USP foi bem-sucedida em acelerar a sinterização de um vidro de janela comercial através da aplicação de campo elétrico em corrente contínua. Concomitantemente, Prado et al. [12] também encontrou condições adequadas utilizando sílica vítrea. Ambos notaram que o controle do limite de corrente elétrica é crucial para o sucesso do processo ao mitigar a redução da viscosidade. Enquanto algumas cerâmicas cristalinas, tais como a zircônia, podem ser sinterizadas entre aproximadamente 18 e 87 mA/mm², o

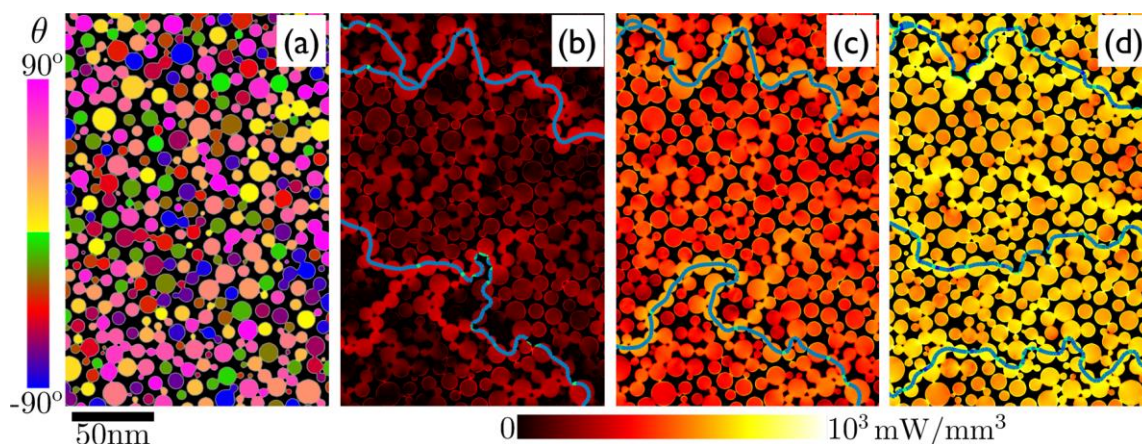
limite aplicado ao vidro deve ser muito inferior, já que ambas as pesquisas adotaram valores próximos a 2 mA/mm². [8][11]

A aplicação de campo elétrico promove diversos efeitos, tais como aquecimento por efeito Joule, redução da temperatura de cristalização e orientação de crescimento de cristais em vitrocerâmicas. Efeitos ainda pouco entendidos também são observados, como o aumento da impedância das amostras durante o ensaio. Alguns pesquisadores atribuem tais efeitos a depleção química e buscam entender melhor o mecanismo. Pesquisadores como Bacha e Prado dão diretrizes sobre os rumos da aplicação de *Flash Sintering* em materiais vítreos, mas o entendimento do processo de *Flash Sintering* em vidros ainda possui muitas lacunas a serem preenchidas, como a influência do formato do corpo de prova, diferenças de tamanhos de grão entre diferentes amostras, entre outras. [58][59]

2.9.1. Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica em um material em pó é dependente do contato entre as partículas. Embora o corpo de prova seja prensado antes de passar por sinterização através do *Flash Sintering*, o contato entre as partículas é pobre, como mostra a Figura 20a. O início da condução ocorre através de algum caminho de percolação específico que oferece contato entre os polos do circuito. Esse caminho não é necessariamente o mais curto, mas o menos resistente, Figura 20b. Com o início da condução, calor é transferido para a região por efeito Joule, um fenômeno de natureza física decorrente da passagem de corrente elétrica por um meio que apresenta resistividade elétrica, e promove uma maior sinterização de partículas, gerando novos contatos, Figura 20c. Com o decorrer do tempo, o calor continua a se distribuir pelo interior do material, e outros caminhos de percolação se formam, estendendo a transferência de calor através de toda a seção transversal do corpo de prova. Esse aumento de caminhos de percolação da corrente elétrica promove o aumento de carga transportada, o que aumenta ainda mais o aquecimento por efeito Joule, alimentando positivamente o fenômeno, Figura 20d. [60][61][62]

Figura 20 – Passagem de corrente elétrica por um aglomerado de partículas de 3YSZ.



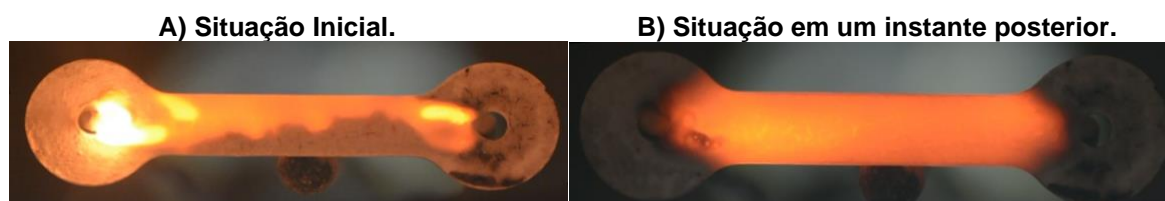
Autor: Vikrant [62]

A passagem de corrente é um importante mecanismo para o aquecimento do material. Devido ao caráter heterogêneo da condutividade elétrica, o aquecimento não ocorre de modo uniforme no corpo de prova, gerando variações de temperatura na amostra. Tais variações tendem a ser reduzidas com o passar do tempo, devido a mecanismos de troca de calor, como a condução, a convecção e a radiação.

2.9.2. Condução Térmica

A condução térmica ocorre de três formas distintas, são elas, condução, convecção e radiação. A condução ocorre pela propagação de fônons através da estrutura atômica do material. Esse é o mecanismo mais fácil de ser observado no processo de Flash Sintering. A Figura 21 exemplifica o processo. Devido às peculiaridades da resistividade elétrica mencionadas, o aquecimento inicial não é uniforme no corpo de prova, como mostra a Figura 21a. Após alguns centésimos de segundo a condução térmica reduz a heterogeneidade de temperatura no corpo de provas, mostrado pela Figura 21b.

Figura 21 – Condução térmica no corpo de prova.



Autor: Próprio.

Outros dois mecanismos relevantes de condução térmica podem ser observados. A convecção ocorre através do deslocamento de massa com diferentes temperaturas. Em materiais cerâmicos, o deslocamento de massas de ar pode ocorrer no interior dos poros e interfaces material-ar. Por fim, a radiação ocorre segundo a lei de Stefan–Boltzmann, que estabelece que qualquer corpo com temperatura diferente de 0 K emite radiação. Essa lei define o fluxo de calor por radiação como diretamente proporcional à temperatura a quarta potência. Portanto, em experimentos com temperaturas elevadas, a radiação ganha maior importância. [60][61]

2.10. Processamento digital de imagens

Técnicas de análise de imagens ganharam destaque nos últimos anos, o rápido aumento de poder computacional somado a novos algoritmos capazes de identificar cores e formatos com maior precisão, e o desenvolvimento contínuo de técnicas de inteligência artificial e *Machine Learning*, permitiram o aumento expressivo de estudos na área. No Brasil, essas técnicas se destacam na aplicação agrícola, permitindo a análise de sementes, plantas e frutos. Um aspecto positivo da aplicação de tais técnicas é a possibilidade de utilização de metodologias não destrutivas, permitindo uma melhor seleção e a melhoria da qualidade da produção. [63][64]

2.10.1. Armazenamento de vídeos e imagens

Uma imagem pode ser interpretada como uma matriz bidimensional de pontos, onde cada ponto recebe ao menos um valor, também chamado de canal. Imagens em tons de cinza, popularmente conhecidas como imagem em preto e branco possuem um único canal indicando a tonalidade. Imagens em cores tradicionalmente obtidas em câmeras e *smartphones* possuem três canais, conhecidos como RGB (*Red, Blue, Green*). Alguns formatos minimizam a quantidade de informação salva em cada imagem através de algoritmos, entretanto a ideia de subdivisão em pixels ainda é válida.

Um vídeo, por sua vez, é uma sequência de imagens de modo a gerar ilusão

de movimento. Embora o número de imagens em um determinado intervalo possa ser variável, é bastante comum para câmeras que esse valor seja fixo. O número de imagens, também chamadas de frames, é dividido pelo intervalo de filmagem (em segundos), obtendo assim o número de frames por segundo, também conhecido como *fps*.

2.10.2. Algoritmos de processamento de imagens

O método de armazenamento de imagens e vídeos permite facilitar a análise dos dados. Um vídeo pode ser dividido em frames e esses frames podem ser tratados como imagens. Em cada imagem podemos executar diversos algoritmos de análise. Alguns deles buscam e tratam de diferenças entre os canais de cor, por exemplo, alterando a fração de cada cor, resultando em uma imagem semelhante, mas com cores diferentes. Um exemplo é o efeito sépia, que consiste em gerar novas cores para cada pixel, tendo por base a imagem original. O mesmo ocorre com o efeito *Black and White* (B&W), que iguala os canais RGB, removendo a cor da imagem.

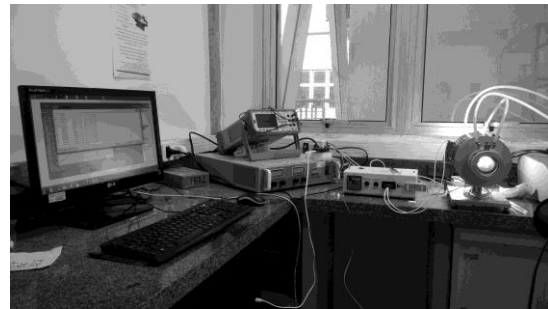
Nesses efeitos, para cada pixel, novos valores são calculados para cada canal. No sépia, o novo vermelho ou nR é calculado através de uma fração de 0,393 de vermelho (R), 0,769 de verde (G) e 0,189 de azul (B). Devido ao cálculo realizado, é possível que alguns pixels superem o valor de 1 ou 100%, exigindo uma etapa posterior consiste na normalização dos resultados. Já no B&W, cada cor representa um terço da somatória de cores dos pixels. Esses exemplos são mostrados na Figura 22.

Figura 22 – Fração de cores para uma imagem e para sua versão equalizada



$$\begin{aligned} nR &= 0.393R + 0.769G + 0.189B \\ nG &= 0.349R + 0.686G + 0.168B \\ nB &= 0.272R + 0.534G + 0.131B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} nR &= 0.333R + 0.333G + 0.333B \\ nG &= 0.333R + 0.333G + 0.333B \\ nB &= 0.333R + 0.333G + 0.333B \end{aligned}$$



Autor: Próprio

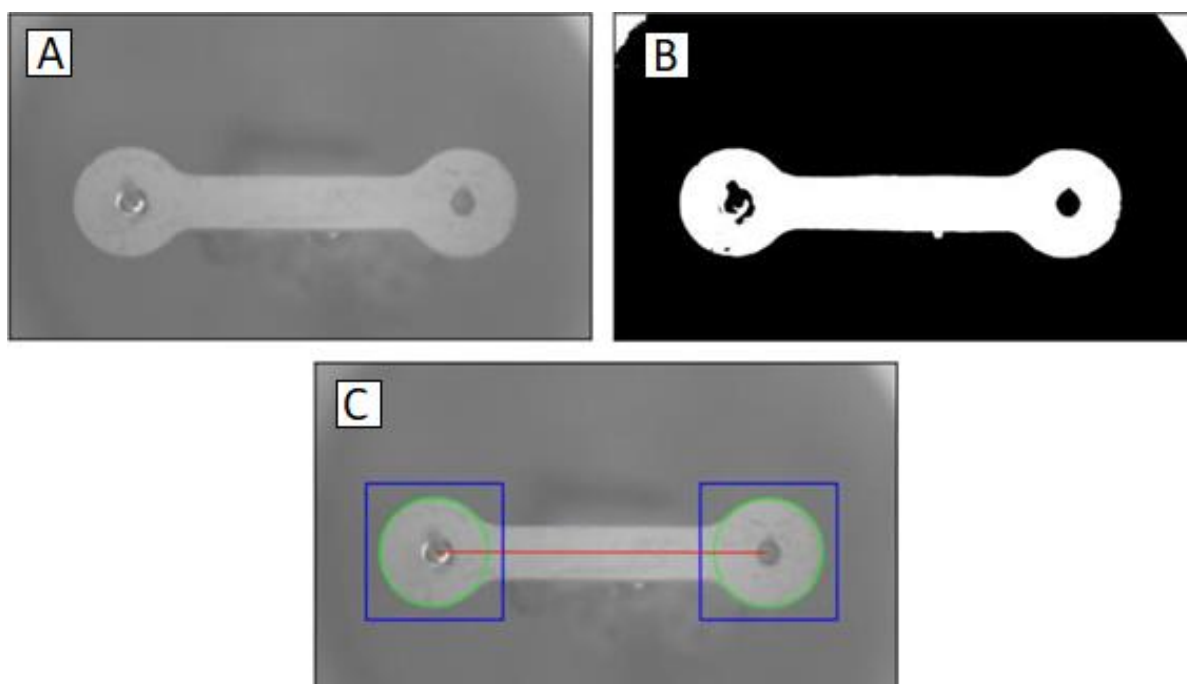
2.11. Detecção de imagens

A detecção de formatos e figuras em imagens é um tema de alta relevância há décadas. Nos últimos anos, os temas de inteligência artificial, *machine learning* e *deep learning* ganharam grande destaque, impulsionando o desenvolvimento de diversos temas relacionados ao processamento e detecção de padrões em imagens.

Diferentes algoritmos conseguem realizar a detecção de figuras e formatos, tais como a detecção de linhas, retângulos, circunferências, ou mesmo de texto. O desejo de automatização da frota automotiva foi um dos responsáveis pelos avanços mais recentes no assunto, devido à necessidade de identificação de placas, pessoas e objetos.

Algoritmos como esses podem ser programados e aplicados em situações de análise laboratorial, permitindo a avaliação computacional de imagens reais, como mostra a Figura 23.

Figura 23 – a) Foto de um corpo de prova; b) Imagem tratada; c) Imagem com detecção de formas



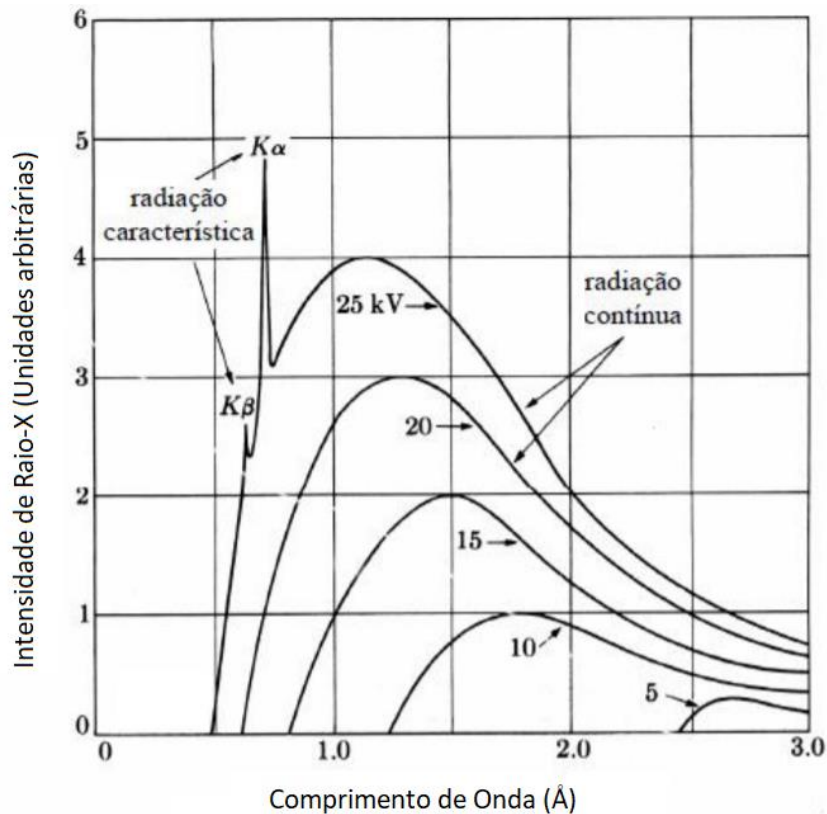
Autor: Próprio

2.12. Caracterização

2.12.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X utiliza uma amostra pulverizada, isso é, antes de colocar o corpo de prova na máquina, é necessário transformar o material em um pó fino. Essa amostra de material moído é submetida a uma radiação no comprimento de onda dos raios X. A fonte de emissão de raios X determina o comprimento de onda de emissão. Dois tipos de radiação são observados, a radiação contínua, gerada pela emissão devido à desaceleração dos elétrons do material, conhecida como *Bremsstrahlung*, termo em alemão para radiação de frenagem. A outra radiação é uma radiação característica do material, na forma de picos bastante definidos de emissão de raios X produzida devido aos saltos eletrônicos nos níveis mais energéticos do átomo. Por exemplo, ao arrancar um elétron da camada K, um pico característico é formado quando um elétron decai da camada L para a K, e um pico K_{α} característico pode ser observado. Isso também vale para K_{β} , cujo salto é da camada M para a camada K. Tais picos são mostrados na Figura 24. [65][66]

Figura 24 – Picos de radiação e espectro contínuo do Molibdênio

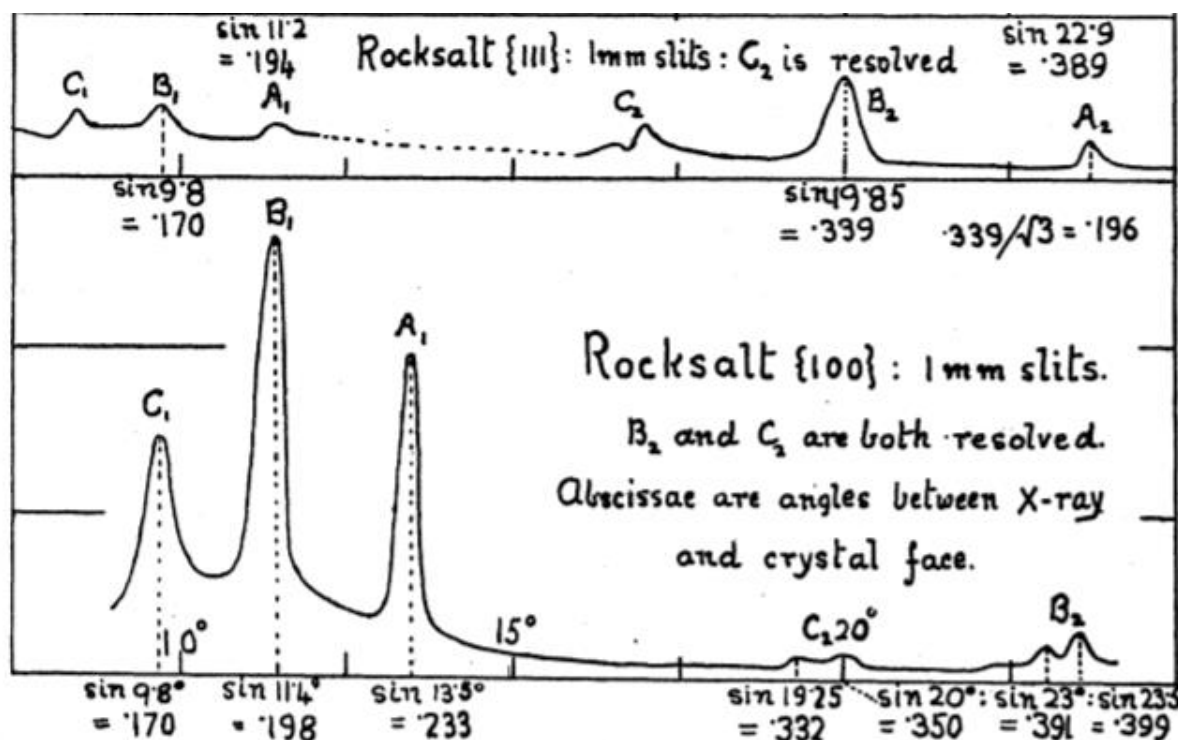


Autor: Cullity, adaptado por Spomberg, [Adaptado] [65][66]

Esse excesso de radiações, se emitidas de um alvo com a intenção de gerar raios X para difração, dificulta a correta identificação mineralógica do material. Devido a isso, um filtro de radiação conhecido como monocromador é utilizado, permitindo que um comprimento de onda específico seja emitido a partir do alvo em direção ao material.

Quando um determinado plano cristalográfico recebe esse feixe de raios X satisfazendo a lei de Bragg, ocorre interferência construtiva nos feixes difratados, formando picos característicos, mostrados na Figura 25. Esses picos podem ser utilizados para identificar o material e o plano cristalográfico responsável pela difração. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, os raios X sofrem interferência destrutiva, gerando uma resposta de baixa intensidade no gráfico. [67]

Figura 25 – Amostra de NaCl submetida ao DRX, gerando picos característicos (C1, B1, A1...).



Autor: Bragg [67]

2.12.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

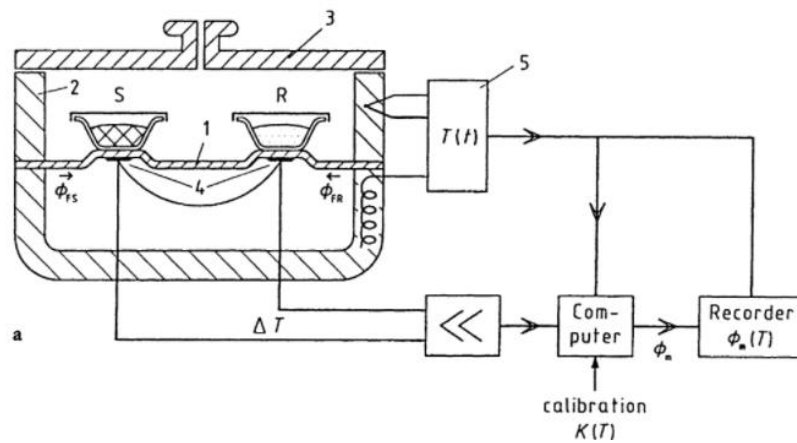
Análises térmicas permitem avaliar as propriedades de um determinado material em função da temperatura. A calorimetria exploratória diferencial é um exemplo que, através do aquecimento do sistema, monitora o fluxo de calor entre a amostra e uma referência inerte no intervalo de medida. Uma curva de fluxo de energia, ou calor, em função da temperatura é gerada, permitindo determinar em que temperatura ocorrem transições de fases ou outras, por exemplo, a conversão de quartzo alfa para quartzo beta, fusão ou ebulição. Também permite localizar reações de desidratação ou decomposição, algo muito relevante para o estudo de polímeros. O fluxo de calor medido tem seu módulo mensurado e também o sentido, sendo possível identificar se o fenômeno observado é exotérmico ou endotérmico, além de determinar o calor da reação. [68][69]

Algo relevante e que deve ser considerado no momento da aplicação da técnica são os parâmetros utilizados durante a análise e fatores intrínsecos da amostra estudada. A taxa de aquecimento e a atmosfera influenciam o resultado,

assim como o tamanho de partícula e a condutividade térmica da amostra. [68]

O ensaio é realizado através da análise comparativa entre dois cadinhos, um deles com a amostra a ser estudada, o outro com um material de referência, conforme mostra a Figura 26. A fonte de aquecimento utilizada é a mesma, dessa forma, o esperado é que ambos os cadinhos apresentem a mesma resposta térmica ao longo do experimento. Qualquer variação deste comportamento pode ser mensurada e indicar um fenômeno importante ocorrendo na amostra para aquela determinada temperatura. [68]

Figura 26 – Esquemática dos equipamentos para o ensaio de DSC.



Autor: Höhne. [68]

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo do trabalho é entender os efeitos da aplicação de campo elétrico na sinterização de materiais vítreos do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ através de ferramentas matemáticas e situações experimentais.

3.2. Objetivos detalhados

- i. Aprimorar o sistema de controle e registro de dados do forno de *Flash Sintering* existente no laboratório;
- ii. Pesquisar na literatura composições adequadas, preparar e fundir tais composições, obter vidro e realizar a pulverização do material, caracterizar a granulometria das partículas, e conformar compactos por prensagem para sinterização;
- iii. Sinterizar compactos de vidros particulados em diferentes níveis de campo elétrico, registrando em vídeo a retração das amostras em função das variáveis térmicas e elétricas de tratamento;
- iv. Programar um sistema de visão computacional para analisar os vídeos dos ensaios de sinterização por flash-sintering e medir a retração do material, gerando automaticamente um gráfico de retração linear;
- v. Programar em Python os cálculos pelo modelo de Cluster, e comparar os resultados dos cálculos com os resultados experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação do Material

4.1.1. Obtenção do vidro

Foram utilizadas diferentes-matérias primas para a obtenção dos vidros, em conformidade com as proporções determinadas dos componentes. Duas composições foram selecionadas para o estudo: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ou LS2) e $0,3\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,7\text{SiO}_2$ ou (Si70Li30). Tanto o dissilicato de lítio, quanto o Si70Li30, podem ser subdivididos em dois componentes óxidos, o óxido de silício, ou SiO_2 , e o óxido de lítio, ou Li_2O . Para a porcentagem especificada de sílica, utilizou-se a massa correspondente em quartzo. Já o óxido de lítio não é adicionado diretamente na forma de óxido, mas sim de carbonato de lítio (Li_2CO_3), que se decompõe durante a fusão, gerando Li_2O e CO_2 .

Para obter a composição desejada, é necessário considerar a massa perdida devido à perda de dióxido de carbono. Através das massas atômicas é possível calcular a relação entre a massa inicial de carbonato de lítio e a final de óxido de lítio, conforme a Eq. 18. Portanto, para obter o vidro com a composição química desejada, deve-se considerar que 2,473 g de carbonato de lítio resultarão em apenas 1 grama de óxido de lítio.

$$M = \frac{2 * mLi + mC + 3 * mO}{2 * mLi + mO} = \frac{13,882 + 12,011 + 47,997}{13,882 + 15,999} = \frac{73,890}{29,881} = 2,473 \quad (18)$$

Diferentes materiais possuem diferentes afinidades químicas com outros componentes, de modo que a água presente no ar pode estar presente em maior concentração em um dos óxidos e isso terá influência na massa adicionada. A fim de maximizar a precisão da composição desejada, é necessário garantir que os componentes estejam livres de umidade. Para isso, ambos foram colocados em uma estufa e mantidos a 150 °C durante um período de 6 h, e em seguida as substâncias foram resfriadas em um dessecador, pesadas e misturadas.

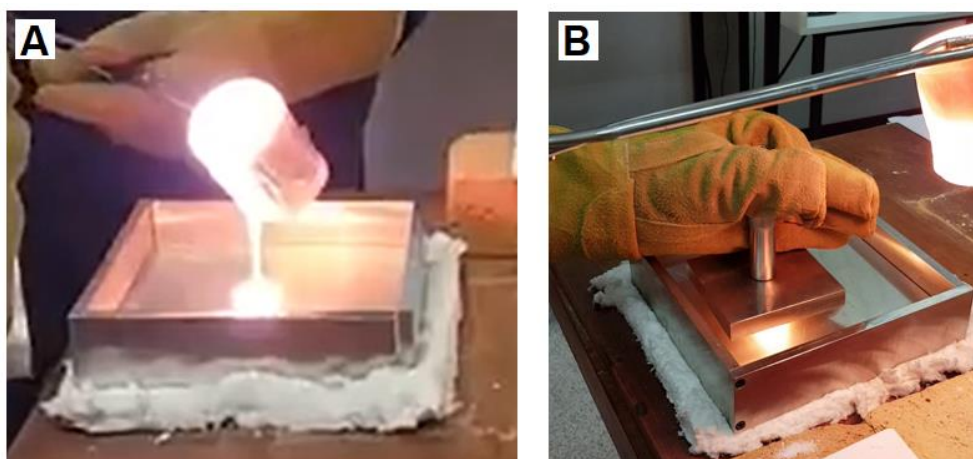
A correta mistura também é importante para evitar a formação de heterogeneidade de composição no vidro. Um método que permite misturar os compostos é a homogeneização em um moinho de esferas de alumina. Neste

trabalho, a mistura foi rolada no moinho por 4 h à seco para maximizar a homogeneidade da mistura.

A próxima etapa é fundir o material. Embora a literatura defina o ponto de fusão do dissilicato de lítio cristalino como 1033 °C, a viscosidade elevada nessa temperatura dificulta seu refino (eliminação de bolhas) e a remoção do material do cadinho, sendo necessário um aquecimento adicional. A temperatura definida para a fusão foi de 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Um forno Deltech DT-31-RS-78-E3504 foi utilizado. O material foi adicionado em várias etapas, ou seja, uma pequena quantia de material era adicionada ao cadinho e aquecida, após alguns minutos o forno era reaberto e mais um pouco de material era adicionado ao cadinho. Após a adição completa do material no cadinho, o líquido foi mantido a 1500 °C durante 4 h, garantindo uma fusão completa e boa homogeneização do material. [70]

Dada a tendência de formação de cristais, o resfriamento do material deve ser forçado para que ocorra rápido o suficiente para obtenção de vidro. O método utilizado foi pressionar o vidro entre duas superfícies de aço inoxidável com a ajuda de duas pessoas. Nesse método, o forno é aberto, uma pessoa remove o cadinho e verte uma pequena massa de material fundido sobre a base metálica, conforme mostra a Figura 27 A, após isso, o cadinho deve voltar para o forno. Ao outro indivíduo cabe resfriar o material utilizando um prensador metálico, mantendo a pressão por alguns segundos, como mostra a Figura 27 B. O metal, que é um bom condutor térmico, absorve calor do vidro, resfriando-o rapidamente.

Figura 27 – Vidro sendo vertido e posteriormente pressionado para resfriar rapidamente.



Autor: Ícaro Bittencourt

Após o resfriamento, uma série de pequenos discos vítreos foram obtidos, embora alguns deles se quebrem durante o processo. Tais discos possuem uma composição conhecida e bem definida. Além disso, não havia presença de cristais visíveis na superfície do material, o que indica uma cristalização inexistente, ou muito baixa.

Os discos foram triturados de modo grosseiro por impacto em um batedor mostrado na Figura 28. O material inicialmente de alguns centímetros de comprimento, após a quebra se reduz a pequenas partículas de alguns poucos milímetros ou menores. Posteriormente, para uma moagem mais fina, foi utilizado um moinho de bolas com jarro de alumina, esse moinho é posicionado em um rola-jarros modelo SL 34/4 da fabricante Solab. O jarro contendo uma mistura de 50% de pó de vidro e 50% isopropanol, em volume, foi carregado até 60% da altura interna junto com 50% do mesmo espaço preenchido com esferas de alumina, foi posicionado no moinho e rolado por 72 h. Após a moagem, o resultado é um material com partículas finas e adequadas para prensagem.

Figura 28 – Sistema de moagem utilizada para a trituração grosseira.



Autor: Próprio

Após a moagem, o material possui grande quantidade de isopropanol, uma substância inflamável e sob certas condições explosiva. Para sua remoção com segurança, o material foi seco em uma estufa com ventilação Venticell 55L da fabricante MMM Group. Devido à natureza dos voláteis, a secagem foi realizada em um ambiente aberto e bem ventilado, com aumento lento e progressivo da temperatura, inicialmente 40 °C por 2 h, seguido de 60 °C por 2 h, 80 °C por 2 h e finalmente 110 °C por mais 4 h. Esse último patamar é adequado não apenas para a remoção do isopropanol, mas também de qualquer resíduo de umidade presente na amostra.

Após a remoção de voláteis, o material é retirado da estufa e colocado em uma embalagem plástica hermeticamente fechada e armazenado em um dessecador com sílica gel, visando minimizar a presença de água na amostra.

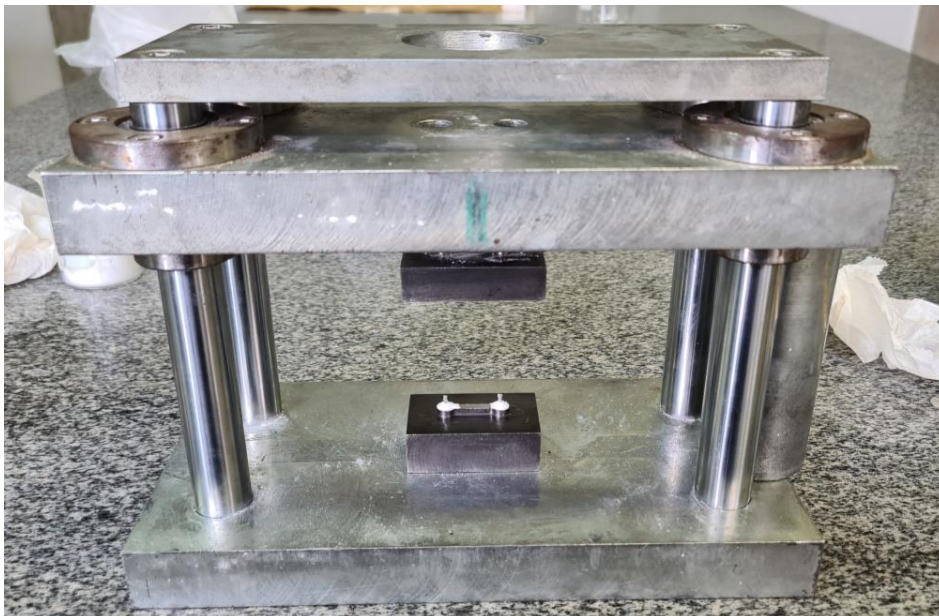
4.1.2. Obtenção dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos de prova por prensagem, pequenas porções do material em pó foram aditivadas com substâncias ligantes. Inicialmente, utilizou-se Polivinil Butiral (PVB) dissolvido em isopropanol em concentração de 1% em massa, entretanto o PVB não apresentou bons resultados, sendo bastante comum os corpos de prova esfatarem após a remoção do molde. Testes empíricos indicaram que o Poliacetato de Vinila (PVA) é mais adequado para essa aditivação. Diversos testes de concentração foram realizados, buscando-se minimizar a quantidade de ligante. A concentração de 1% de solução de PVA mostrou-se adequada, sendo essa solução composta por 8% de PVA e 92% de água, em massa. Uma balança de precisão Shimadzu AUY-220 foi utilizada.

A mistura obtida foi colocada no interior de um molde metálico, mostrado na

Figura 29, lubrificado com ácido oleico com o auxílio de um pincel, e o excesso de lubrificante removido com papel toalha. A presença de uma fina camada de lubrificante facilita a desmoldagem dos corpos de prova. O molde é montado em um sistema metálico projetado para facilitar a prensagem uniaxial e a remoção do corpo de prova do interior do molde.

Figura 29 – Sistema de utilizado para conformar o corpo de prova



Autor: Próprio

Cada corpo de prova foi constituído por aproximadamente 0,3 g de material, disposto no interior do molde de forma regular. A prensagem uniaxial foi realizada em uma prensa hidráulica P15 ST Bovenau. Através de experimentos e conversas com técnicos mais experientes do laboratório, um procedimento de prensagem foi elaborado, de modo que a aplicação de pressão não ocorreu de uma vez. A aplicação de 3 ton de pressão seguida de alívio da mesma foi repetida quatro vezes, e na 5ª vez a pressão foi mantida constante durante 3 min antes do alívio final.

Após a prensagem e remoção do material conformado do interior do molde, obtém-se o corpo de prova com o formato conhecido como *dog bone*, ou osso de cachorro, conforme mostra a Figura 30. O 1º corpo de prova teve excesso de material, levando à laminação e tendência a esfarelar, o 2º corpo de prova da figura apresentou bons resultados e o 3º apresentou-se amarelado pelo excesso de ácido oleico.

Figura 30 – Corpo de prova no formato 'dog bone'.



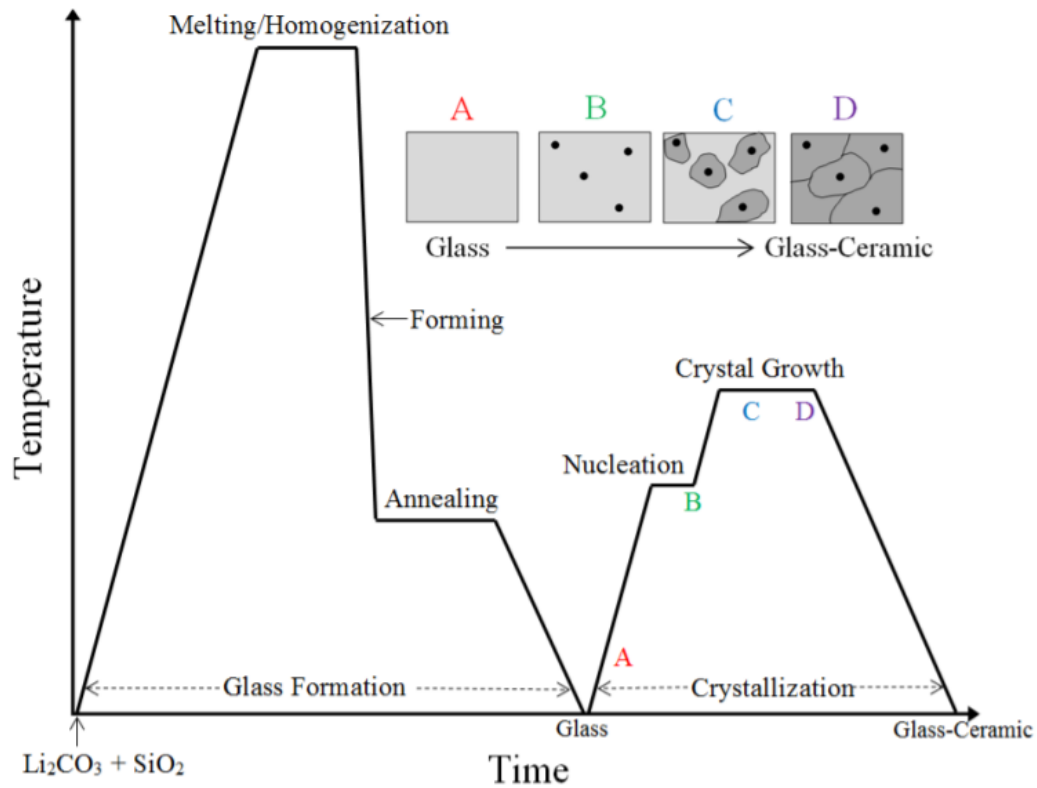
Autor: Próprio

4.2. Sinterização

Com o material vítreo pulverizado e compactado, foi possível procurar um tratamento térmico para a obtenção de vitrocerâmica. Como demonstrado pela Figura 31, no início do processo parte-se dos vidros previamente fundidos. A primeira etapa da figura corresponde à obtenção do vidro. O ponto A da figura indica o aquecimento em um momento em que a nucleação ainda não teve início. O ponto B mostra o tratamento de nucleação, ilustrado por pequenos pontos em meio à fase vítrea. Um novo aquecimento leva ao ponto C, onde o material é tratado para o crescimento dos cristais. O ponto D deve ser planejado após a fração das fases vítrea e cristalinas terem sido alcançadas. [71]

As etapas B, C e D da Figura 31 serão estudadas através de sinterização tradicional, sem aplicação de campo elétrico, e com aplicação de campo elétrico para verificação do *Flash Sintering* sob diferentes níveis de tensão.

Figura 31 – Tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais em uma vitrocerâmica por cristalização volumétrica.



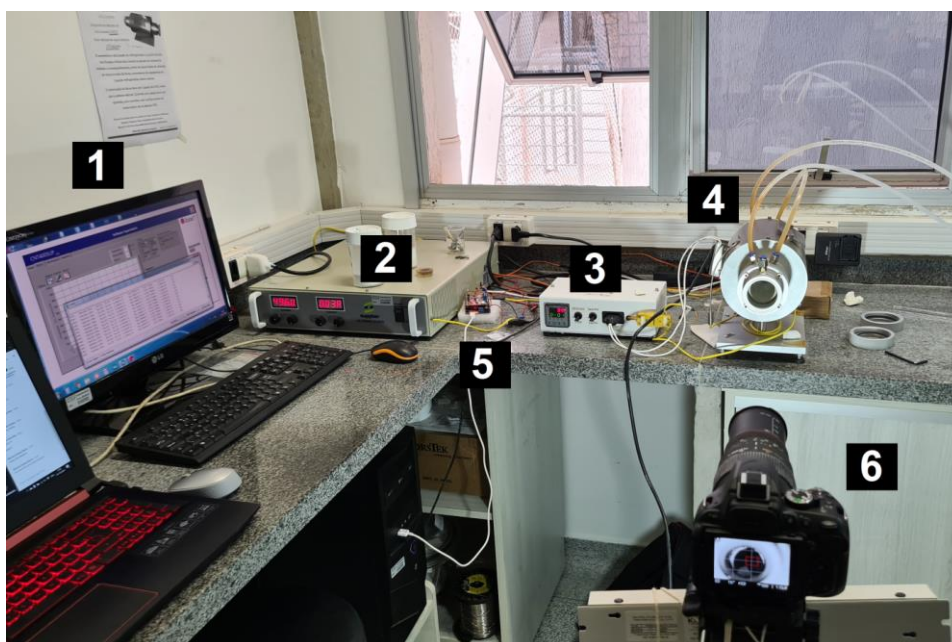
Autor: Lindsay [71]

4.2.1. Flash Sintering

4.2.1.1. Sistema de Flash Sintering

O sistema de *Flash Sintering* desenvolvido é composto por seis sistemas auxiliares independentes, com diferentes funções, a fim de efetuar o tratamento de sinterização e coletar os dados do ensaio simultaneamente, conforme demonstra a Figura 32.

Figura 32 – Sistema eletrônico para monitoramento do *Flash Sintering*



Autor: Próprio

Na Fig. 33, o indicador 1 mostra o computador que coleta em tempo real as leituras do dispositivo montado em Arduino para medição dos dados do ensaio e permite configurar o controlador de temperatura. O indicador 2 mostra a fonte de alimentação de corrente contínua, que permite controlar a tensão e a corrente, embora durante os ensaios notou-se que o tempo de resposta era elevado demais e ineficiente para o estudo de *Flash Sintering*, necessitando de controle adicional. O indicador 3 mostra o controlador de temperatura utilizado para controlar a temperatura do forno e a taxa de aquecimento. O indicador 4 mostra o forno, onde o corpo de prova é posicionado para o aquecimento e aplicação de tensão. O indicador 5 mostra um dispositivo montado em Arduino Uno com módulos de leitura de temperatura por 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. Por fim, o indicador 6 mostra a câmera utilizada para a filmagem dos ensaios.

Com todos os 6 subsistemas integrados, foi possível realizar a captura das variáveis necessárias para o estudo do fenômeno, bem como o controle do processo.

4.2.1.2. Computador

O computador utilizado no experimento destina-se a configurar o controlador de temperatura do forno para manter a taxa de aquecimento em 10 °C/min. O Arduino ligado captura os dados de tempo de experimento, intervalo entre as medidas, diferença de potencial entre os terminais (voltagem), corrente passando pelo corpo de prova (amperagem) e ocorrência ou não de *Flash Sintering* através do aumento repentino da corrente. Tais dados são salvos tanto no computador quanto no cartão SD do dispositivo Arduino, redundância que evita a perda de dados caso algum dos sistemas falhe. Tais dados ficam armazenados em formato CSV, onde o separador escolhido é a tabulação; a tabela de dados pode ser vista na Figura 33.

Figura 33 – Dados de leitura armazenados no ensaio de *Flash Sintering*.

n	Temp	dT	Tint	Text	Corrente	DDP	Tax Aq	Pot (W)
0	2011	201	27.8	27.9	0.001013	0.026513	0.00	0.0000
1	2259	248	27.8	27.9	0.000963	0.024619	0.00	0.0000
2	2438	179	30.6	30.7	0.000313	0.026513	0.00	0.0000
3	2616	178	30.9	30.9	0.000300	0.026513	0.00	0.0000
4	2794	178	31.0	31.0	0.000975	0.032195	0.00	0.0000
5	2973	179	31.0	31.1	0.000650	0.024619	0.00	0.0000
6	3151	178	31.0	31.0	0.000138	0.026513	0.00	0.0000
7	3330	179	31.0	31.1	0.000750	0.032195	0.00	0.0000
8	3536	206	31.0	31.1	0.000200	0.032195	0.00	0.0000
9	3715	179	31.0	31.1	0.000463	0.026513	0.00	0.0000
10	3896	181	31.0	31.1	0.000800	0.030301	989.81	0.0000

Autor: Próprio

4.2.1.3. Fonte

Para a ocorrência do *Flash Sintering*, é necessário um equipamento capaz de aplicar tensão e corrente elétrica. Foi utilizada uma fonte FCC 175-50i LED da fabricante *Supplier*, que permite a aplicação de corrente contínua (DC) em tensões de até 500 V e correntes até 3 A. O equipamento permite o corte de corrente, entretanto, ensaios preliminares mostraram uma demora de até 2 segundos para efetuar o corte, um período muito elevado para um ensaio rápido como o *Flash Sintering*. Dessa forma, o circuito MOSFET indicado na Figura 34 é necessário.

Antes de ser ligada, a fonte deve ser ajustada em 0 V e 0 A. Posteriormente, os valores podem ser aumentados para os especificados no experimento. O limite de tensão é variável, conforme o ensaio, enquanto o de corrente foi fixado em 0.5 A para todos os ensaios; entretanto, o MOSFET não permite que esse valor seja atingido.

4.2.1.4. Controlador de temperatura

O início do *Flash Sintering* não depende apenas da tensão, mas também da temperatura. Para um controle adequado da temperatura do forno foi utilizado um controlador CNT 400 da INCON.

A taxa de aquecimento para todos os ensaios foi definida em 10 °C/min. O controle da taxa foi realizado através de um mecanismo PID (controlador proporcional integral derivativo). Para um experimento adequado, um patamar baixo de temperatura é inicialmente estabelecido em 50 °C, isto é, cerca de 30 °C acima da temperatura ambiente, e o controlador programado para alcançar esse patamar em 4 min. Durante os primeiros segundos a taxa de aquecimento é elevada em excesso, mas o intervalo longo permite ao controlador detectar e ajustar a resposta do forno à potência aplicada. Após isso, um segundo patamar em 1000 °C é programado para ser atingido em 95 min. Dessa forma, é possível garantir que o forno aqueça à 10 °C/min. Caso o procedimento descrito não seja realizado, o forno opera por alguns segundos em potência máxima devido ao longo tempo de resposta da transferência de calor, levando a um superaquecimento que supera 100 °C/min no início do experimento, o que gera problemas quanto à remoção de voláteis e ligantes, levando o corpo de prova a trincar.

Após a finalização do experimento, o programa é alterado, e um resfriamento a 10 °C/min é imposto ao sistema. Esse passo é importante para a proteção do forno, pois evita que ocorra um resfriamento muito rápido.

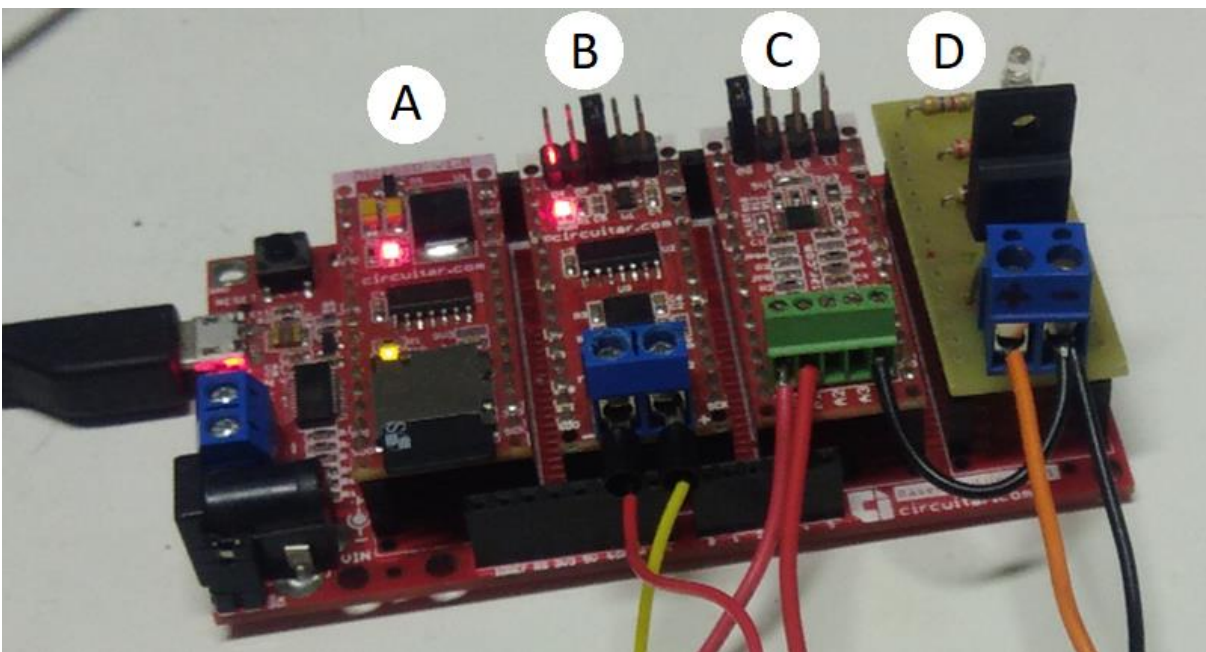
4.2.1.5. Forno

O forno utilizado foi desenvolvido pela WT Indústria (São Carlos, SP, Brasil). O modelo é 'Forno tubular horizontal 1200°C para instrumentação', o qual possui as duas extremidades fechadas com vidro de sílica, permitindo a obtenção de imagens de um lado enquanto o corpo de prova é introduzido pelo outro lado.

4.2.1.6. Microcontrolador

O microcontrolador pode ser subdividido em 4 subcomponentes, conforme indica a Figura 34. O componente indicado em 'A' é uma interface de comunicação com cartões micro SD, que permite ler e gravar arquivos de dados durante a execução do programa. O componente 'B' é um sistema de leitura baseado em termopar para medir a temperatura do forno. O sistema 'C' é o de maior complexidade; é um sistema do tipo ADC ou conversor analógico-digital capaz de detectar de forma analógica a diferença de potencial entre dois terminais e converter a leitura em um sinal digital. Sua aplicação está em ler a tensão e a corrente na amostra através da queda de potencial em um resistor de baixa resistência. O sistema 'D' é um MOSFET de controle capaz de interromper rapidamente o circuito ao detectar um aumento expressivo de corrente.

Figura 34 – Subcomponentes do microcontrolador.



Autor: Próprio.

O controle do processo de *Flash Sintering* é parecido com o de dilatométrica e inclusive compartilha vários equipamentos. A diferença marcante está no sistema eletrônico de controle, que é responsável por aplicar a corrente elétrica e mensurar o comportamento elétrico do corpo de prova.

A ligação dos fios é relevante para o processo. Os dois fios ligados no

componente B são terminais de um termopar. Os dois cabos vermelhos no componente C são respectivamente responsáveis pela leitura de corrente, através de um resistor de *Shunt*, um tipo de resistor com alta precisão utilizado para medir a corrente através da queda de potencial, e própria diferença de potencial. O cabo preto no componente C é o neutro da fonte de alimentação, também conectado ao neutro do MOSFET. O cabo laranja do MOSFET (componente D) é ligado diretamente no terminal positivo da fonte de tensão, enquanto sua outra extremidade é conectada à amostra; assim o MOSFET é capaz de interromper o polo negativo e cortar a corrente quando necessário.

4.2.1.7. Câmera

A câmera utilizada foi uma Nikon D5200 com lente AP0 G 70-300 mm Macro, Sigma. A câmera permite a filmagem do ensaio a 59.97 frames por segundo, ou seja, a cada 16,7 milissegundos uma imagem é registrada, permitindo um acompanhamento bastante detalhado do processo.

Após a configuração da fonte, controlador de temperatura e microcontrolador, é possível ligar a câmera na função de filmagem para gravação do ensaio. Devido às características do sistema FAT32, existe uma limitação de tamanho de arquivo de 4 Gb, o que é atingido em cerca de 20 minutos de filmagem. Desse modo, a câmera não pode ficar ligada durante o ensaio todo. O procedimento adotado foi o de efetuar um primeiro teste sem gravação, a fim de estimar a temperatura em que ocorre o *Flash Sintering*. Após essa verificação preliminar, os ensaios são gravados a partir de alguns minutos antes de atingir a temperatura onde o *Flash Sintering* deve ocorrer.

Após o fim do ensaio, os arquivos de vídeo da câmera e de texto do Arduino são salvos no computador para futura análise.

4.2.2. Procedimento para o *Flash Sintering*.

Para a realização do *Flash Sintering*, o corpo de prova é posicionado no interior do forno através de uma de sua abertura traseira, a câmera é posicionada de modo a focalizar o corpo de prova e o sistema de refrigeração à água é ligado. Esse

sistema é destinado a manter as extremidades resfriadas e evitar o ressecamento das borrachas responsáveis pelo isolamento atmosférico do forno. Após isso, o forno é fechado e pode-se iniciar o aquecimento. Os terminais da fonte são conectados a eletrodos de platina, que por sua vez são conectados às extremidades do corpo de prova, e a fonte ligada em seguida. Esse procedimento é importante para evitar acidentes.

Uma régua foi utilizada para ajustar o corpo de prova na posição desejada no centro da câmara do forno. Visando minimizar regiões de contato com superfícies e reduzir gradientes térmicos na amostra, o corpo de prova foi suspenso aproveitando a rigidez elástica dos eletrodos de platina.

Os trabalhos prévios de Bacha e Prado auxiliaram no controle do processo, de forma a interromper a corrente antes do máximo de sinterização, evitando-se assim a formação de espuma ou o colapso por amolecimento do corpo de prova. Para isso, um limiar de corrente deve ser estabelecido. No caso do LS2, esse limite estipulado foi de 0,10 A. Ao atingir esse limiar, a corrente é cortada rapidamente através do MOSFET.

4.2.2.1. Problemas e soluções na limitação de corrente

O manual da fonte FCC 175-50i LED indica que esse modelo possui limitação de tensão e corrente, o que de fato está correto. Entretanto, durante as atividades experimentais, notou-se que o limitador de corrente da fonte possui um elevado atraso ou *delay*. Testes preliminares indicaram que o tempo de resposta da fonte para limitar a corrente pode chegar a 2 s, um intervalo extremamente elevado para o *Flash Sintering*, onde a intensidade da corrente elétrica na amostra chega a dobrar a cada 200 milissegundos.

Dado essa limitação da fonte, foi necessário buscar alternativas para o controle rápido da corrente, compatíveis com as técnicas descritas na literatura. A diferença entre os procedimentos descritos por Bacha e por Prado et al. é que o primeiro realiza o corte de energia após um limite de corrente ser atingido, enquanto o segundo estabelece um patamar de corrente. Devido à grande dificuldade em se estabelecer um patamar de corrente constante com tempo de resposta rápida, a

alternativa encontrada foi a de realizar o corte de corrente, estabelecendo um limite como gatilho. Quando a leitura de corrente supera o limite pré-estabelecido, o campo elétrico é rapidamente desligado.

Uma solução de fácil operação e baixo custo que atende essas especificações é o uso de um Transistor de Efeito de Campo de Óxido de Metal Semicondutor, ou MOSFET, na sigla em inglês (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*), esse componente pode ser entendido como um tipo de interruptor, que pode comutar entre ligado e desligado, dependendo do potencial aplicado em um de seus pinos.

4.2.2.2. Problemas e soluções de armazenamento de dados

O armazenamento de dados é um dos pontos mais importantes do projeto. A análise correta das imagens e sua correlação com as medições de temperatura, corrente e DDP são fundamentais para o entendimento do *Flash Sintering*.

Uma das limitações do sistema de dilatometria à disposição estava no fato de que a câmera Nikon D5200 é incapaz de ler um termopar e salvar informações de temperatura, assim como também não consegue ler dados de sensores de corrente e diferença de potencial. O Arduino por sua vez, é capaz de tirar fotos através de câmeras próprias, como a VGA OV7670, entretanto, tais sistemas carecem de resolução, zoom, ajuste de foco e ajuste da exposição. A câmera para Arduino mencionada possui resolução de 640 x 480 pixels, não possui jogo de lentes para aproximação e não possui variação de foco. A Nikon D5200 consegue tirar fotos com 6000 x 4000 pixels e vídeos com 1920 x 1080 pixels, além de possuir lentes que permitem um foco com alta precisão.

Devido a tais fatores, nenhum dos equipamentos individuais é suficiente para efetuar as medidas sem o auxílio do outro. Um conjunto adequado deve delegar ao Arduino a tarefa de capturar e armazenar os detalhes de temperatura, diferença de potencial, corrente e outros, e à câmera profissional a tarefa de registrar as imagens.

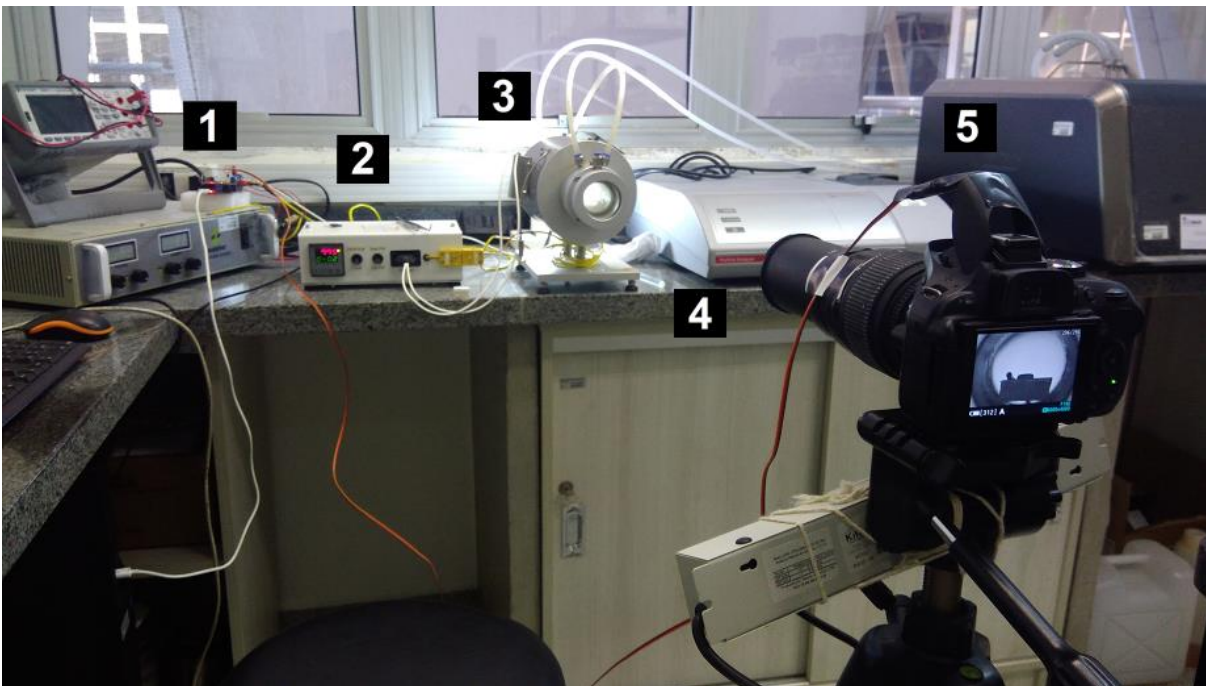
Para a armazenagem de tais dados, são utilizados cartões do tipo SD, tanto no Arduino quanto na câmera Nikon.

4.2.3. Sinterização tradicional

O entendimento do *Flash Sintering* depende do estudo da retração e da densidade da amostra. Tanto o procedimento com a presença de campo elétrico, quanto a sinterização tradicional são importantes para o estudo. Visando manter as condições experimentais controladas, o software de inteligência artificial para a análise de retração durante o *Flash Sintering* também foi utilizado na análise de imagens de sinterização tradicional, o que minimiza artefatos devidos a diferentes procedimentos de análise. Com isso, o mesmo software passou a ser utilizado para todas as análises.

O acompanhamento da retração térmica permite compreender as etapas de densificação durante a sinterização e para isso um dispositivo de dilatometria ótica foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos do SMM. O conjunto de medição é parecido com o utilizado no *Flash Sintering*, conforme mostra a Figura 35.

Figura 35 – Sistema de dilatometria ótica em funcionamento. 1) Microcontrolador. 2) Controlador do forno. 3) Forno. 4) Câmera. 5) LDR.



Autor: Próprio.

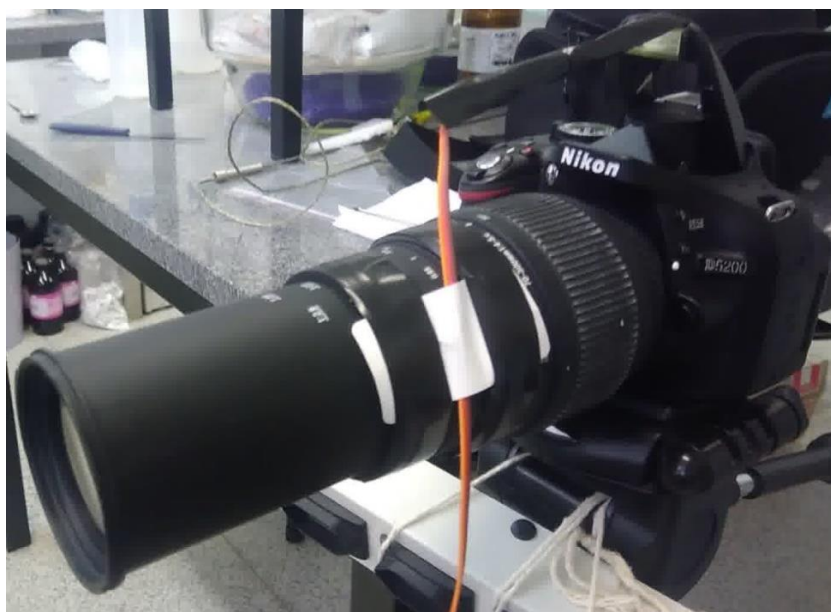
O indicador 1 mostra o microcontrolador, semelhante ao utilizado no *Flash Sintering*, entretanto, o programa foi configurado para registrar apenas os dados no

instante que o LDR (indicador 5 enviar um pulso de energia). O indicador 2 mostra o controlador do forno, que funciona de modo equivalente ao do ensaio de *Flash Sintering*. O indicador 3 mostra o forno, com a diferença que no caso da sinterização tradicional o forno deve estar com a região traseira bem iluminada para maximizar o contraste da imagem capturada. O indicador 4 mostra a câmera, que deve estar focalizada no corpo de provas; é importante que as bordas do corpo de prova não fiquem borradas na imagem da câmera e com um contorno bem definido. Por fim, o indicador 5 mostra um LDR, ou *Light Dependent Resistor*, acoplado ao *Flash* da câmera. Durante o disparo, o LDR envia um sinal ao microcontrolador para que esse realize a medida de temperatura.

4.2.3.1. Câmera

Um cronômetro de 30 s foi programado através do temporizador da câmera, garantindo um tempo uniforme entre as imagens. Além disso, a câmera Nikon D5200 foi configurada para realizar os disparos em condições de baixa iluminação, de modo que um flash de luz é disparado pela câmera a cada imagem (não confundir o flash de luz da câmera com o *Flash Sintering*). Esse flash é capturado pelo circuito em Arduino através do LDR e dessa forma a correlação entre a imagem da câmera e as condições do forno é automática. O sistema montado pode ser visto na Figura 36.

Figura 36 – Câmera com o um circuito LRD posicionado em frente à luz de *Flash*.

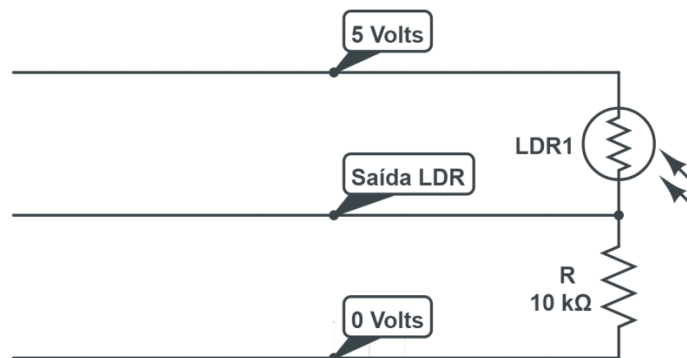


Autor: Próprio

4.2.3.2. Circuito LDR

Na sinterização tradicional, sem ocorrência de *Flash Sintering*, é necessário estabelecer uma comunicação entre a câmera e o circuito em Arduino de forma a relacionar uma foto com os dados lidos pelo Arduino, no mesmo instante. A solução adotada foi o desenvolvimento de um circuito de detecção de luz. No momento em que a Nikon D5200 realiza a captura de imagem, ela emite um *flash* de luz que ativa um LDR, ou *Light Dependent Resistor*, ligado ao dispositivo Arduino em um circuito com três fios, um fio com 0 V, o fio de retorno e um fio de 5 V. O fio de 0 V está conectado por um resistor de 10 k Ω ao fio de retorno, gerando um efeito chamado de '*pull-down*', ou seja, está puxando a tensão para baixo. Quando o LDR é iluminado, a sua resistência cai rapidamente, permitindo que o pino de saída ou retorno passe a ter uma tensão próxima de 5 V em relação ao neutro. Desse modo, o Arduino armazena os dados capturados em um momento determinado. O circuito utilizado é bastante simples, sendo descrito pela Figura 37.

Figura 37 – Circuito LDR utilizado para a detecção de uma captura de imagem pela câmera.



Autor: Próprio

4.2.3.3. Controlador de temperatura

Nos ensaios de sinterização convencional, o patamar de tratamento foi definido em 1000 °C, estabelecido após os estudos de nucleação e crescimento de cristais. A temperatura de 1000 °C é mantida durante 10 min, quando o forno passa a resfriar a 10 °C/min. Em dias normais, quando o forno atinge algo entre 400 e 420 °C, o calor perdido pelo forno para o ambiente é inferior à taxa de resfriamento especificada, assim o resfriamento se torna mais lento que o programado.

4.2.4. Combinação de resultados

O arquivo exportado é diferente do arquivo gerado pelo ensaio de *Flash Sintering* da Figura 33. Na dilatometria sem campo elétrico, o sistema exporta um arquivo com seis colunas, conforme mostra a Figura 38: a 1ª coluna indica o número da foto, ou seja, a primeira linha da figura indica a foto correspondente ao número 150 da câmera; a 2ª coluna armazena o tempo em milissegundos desde o início do ensaio (para a primeira linha, 4511 s, ou 1 h e 15 min); a 3ª coluna indica o tempo entre duas medidas, que idealmente deveria ser de 30.000 ms, mas pequenas variações ocorrem ao longo das medições; a 4ª coluna indica a temperatura externa ao forno; a 5ª coluna indica a temperatura interna do forno; e por fim, a 6ª coluna indica a taxa de aquecimento obtida através da divisão entre a variação de temperatura e de tempo entre o registro em questão e o anterior.

Figura 38 – Dados armazenados pelo Arduino no ensaio de dilatometria ótica.

150	4511637s	29953s	25.8°C	804.4°C	9.99 °C/min
151	4541741s	30104s	25.7°C	809.4°C	9.96 °C/min
152	4571682s	29941s	25.7°C	814.3°C	9.96 °C/min
153	4601635s	29953s	25.7°C	819.3°C	9.95 °C/min
154	4631690s	30055s	25.7°C	824.4°C	10.12 °C/min
155	4661692s	30002s	25.7°C	829.3°C	9.92 °C/min
156	4691746s	30054s	25.7°C	834.4°C	10.08 °C/min
157	4721698s	29952s	25.7°C	839.5°C	10.25 °C/min
158	4751647s	29949s	25.7°C	844.4°C	9.91 °C/min
159	4781750s	30103s	25.7°C	849.5°C	9.99 °C/min
160	4811688s	29938s	25.7°C	854.5°C	10.02 °C/min

Autor: Próprio

4.3. Software de processamento de imagem

4.3.1. Verificação de viabilidade

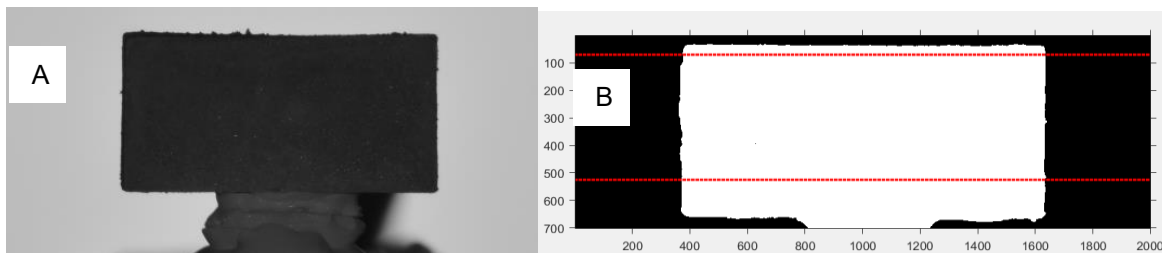
O grande problema apresentado por estudos anteriores utilizando a técnica de *Flash Sintering* foi analisar o processo de forma adequada, tendo em vista que o processo é rápido e a medição das imagens tinha que ser realizada de forma manual pelo pesquisador.

Visando solucionar o problema, um software baseado na tese de doutorado de Reis [42] foi desenvolvido para medir o comprimento do corpo de prova através da

contagem de pixels. O desenvolvimento do software permitiu entender melhor as características adequadas para medição no aparato experimental montado. Um alto contraste e bordas bem focadas são condições necessárias para a análise. Para isso, foi utilizada uma luz de fundo, e o corpo de prova foi colocado no caminho entre a lâmpada e a câmera, servindo de anteparo.

A Figura 39-A mostra a imagem obtida pela câmera, enquanto a Figura 39-B mostra o resultado do tratamento da imagem, onde é possível notar o elevado contraste entre o corpo de prova e o fundo. Além disso, duas linhas vermelhas delimitam a área considerada, pois Reis minimizou os efeitos da superfície de apoio removendo 10% da área superior do corpo de prova e 25% da inferior. [42]

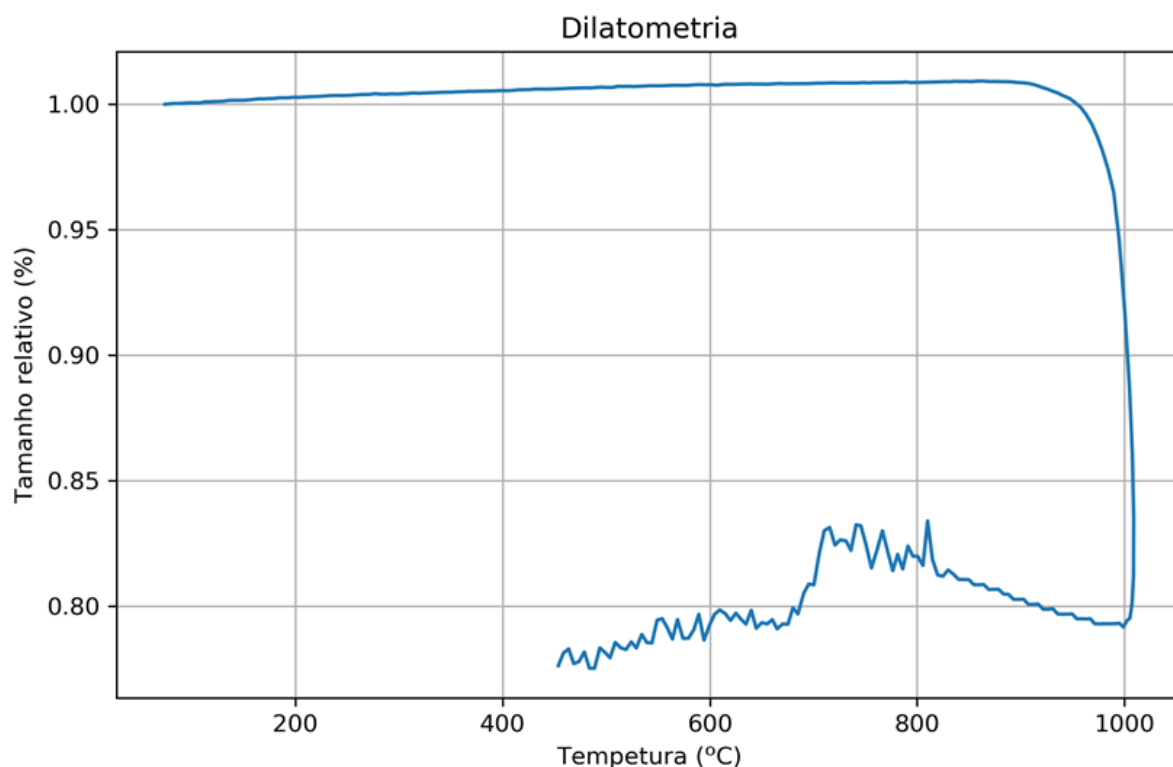
Figura 39 – Corpo de prova no alto contraste do forno (A) sendo avaliado pelo software de dilatometria (B).



Autor: Próprio.

Para encontrar a retração, é necessário calcular a quantidade de pixels brancos dentro da área delimitada e tomar o número de pixels da primeira imagem como parâmetro de normalização, a partir disso é possível sincronizar as imagens com as medidas de temperatura do Arduino e assim construir um gráfico da retração, como pode ser visto na Figura 40.

Figura 40 – Sinterização estudada com o equipamento ótico desenvolvido para um corpo de prova de LAS₅ e taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Autor: Próprio.

O software detalhado serviu para validar a ideia de calcular a retração de um corpo de prova através do monitoramento *frame a frame*. O formato de corpo de prova utilizado foi adequado para simplificar o problema, mas inadequado para o *Flash Sintering*. Para desenvolver um software eficaz, ainda foi necessário avaliar mecanismos de extração de imagens, detecção de bordas, linhas e circunferência, entre outros, que serão detalhados no texto a seguir.

4.3.2. Extração de Imagem

A velocidade da retração durante o *Flash Sintering* gerou a necessidade de gravação em vídeo, ao invés de fotografias sequenciais. O processo de sinterização convencional, por outro lado, necessitava ser analisado em imagens, tendo em vista a duração elevada do processo e as variações mais lentas.

A solução capaz de abranger os 2 casos foi a extração de *frames* dos vídeos, o que permite a conversão do vídeo em diversas imagens, mantendo o intervalo

original, ou seja, um vídeo de 10 s, com 60 fps, deve ser convertido em 600 imagens a serem analisadas.

Um dos softwares de maior importância em multimídia é o FFmpeg, um software livre por linha de comando, capaz de executar diversos tipos de procedimentos com vídeos. A extração de frames é possível de ser efetuada pelo software através de linha de comando.

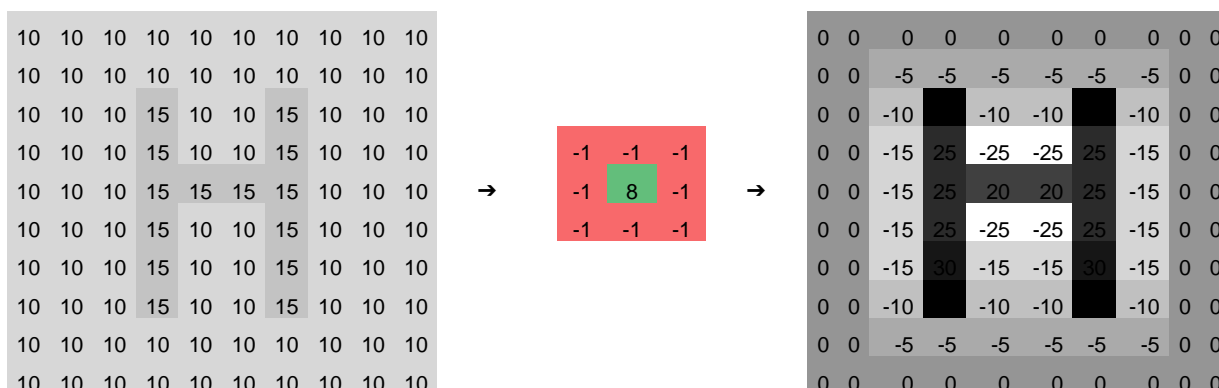
4.3.3. Detecção de bordas

Como descrito, para a análise correta do processo, as bordas precisam estar bem definidas, garantindo o reconhecimento correto das regiões de interface. Esse problema é bastante comum em processamento de imagens, de modo que diversos algoritmos já foram desenvolvidos para essa finalidade. Um método comum envolve a análise de variações em um canal de cor. Esses algoritmos são baseados no fato de que bordas de imagens tendem a apresentar variações maiores na tonalidade, portanto, para destacar as bordas o algoritmo deve destacar as regiões com maiores diferenças e ignorar regiões mais semelhantes.

Um dos algoritmos mais populares devido a sua simplicidade consiste em utilizar uma matriz 3x3 pixels, chamada de *kernel* ou matriz de convolução e uma figura convertida para tons de cinza. Essa matriz é iterada por toda a imagem, de forma que o novo valor para o canal de cor é definido pela multiplicação por 8 do valor do pixel em questão e da subtração dos valores de cada um dos 8 pixels vizinhos.

No exemplo, partimos de uma imagem de 8 bits com apenas um canal de cor, ou seja, uma imagem com 64 tons de cinza, onde 0 indica um pixel totalmente branco, e 2^8-1 , ou 63, um pixel preto. Nessa imagem uma letra H está escrita no interior, com seus pontos com valor 15, e todo o resto da imagem apresenta valor 10. A aplicação do filtro citado resulta em outra imagem, onde as bordas são muito mais nítidas devido ao aumento expressivo na diferença de tonalidade, como mostra a Figura 41.

Figura 41 – Filtro de detecção de bordas aplicado a uma imagem em tons de cinza.



Autor: Próprio

A aplicação desse filtro em um local da imagem onde todos os pixels possuem mesmos valores resulta em um novo pixel com 0 de cor. Em uma região com maiores variações, resulta no aumento expressivo da diferença no tom, marcando claramente os contornos. A diferença inicial entre a região de interesse e o fundo passa de apenas 7,8% de tonalidade e chega a 78,1% após a aplicação do filtro.

4.3.4. Algoritmo Canny

Embora o algoritmo de detecção de bordas da Figura 41 apresente bons resultados para figuras simples, em imagens reais o resultado não possui grande precisão e nem eficácia suficiente para remover de modo satisfatório os chamados falsos positivos.

Dada a elevada relevância do tema em diversos ramos da tecnologia de análise de imagem, diversos pesquisadores se dedicaram a pesquisar e melhorar algoritmos de detecção de borda. Em imagens reais, os contornos não são bem definidos, apresentando algo mais próximo a um dégradé entre as regiões, dificultando a detecção através de um algoritmo simples e demandando uma análise mais aprofundada com alguns passos adicionais. [72]

Uma das melhores soluções encontradas é um algoritmo conhecido como *Canny Edge Detector*, que utiliza operadores Gaussianos e visa minimizar ruídos e maximizar a precisão através de probabilidade. A grande desvantagem está na

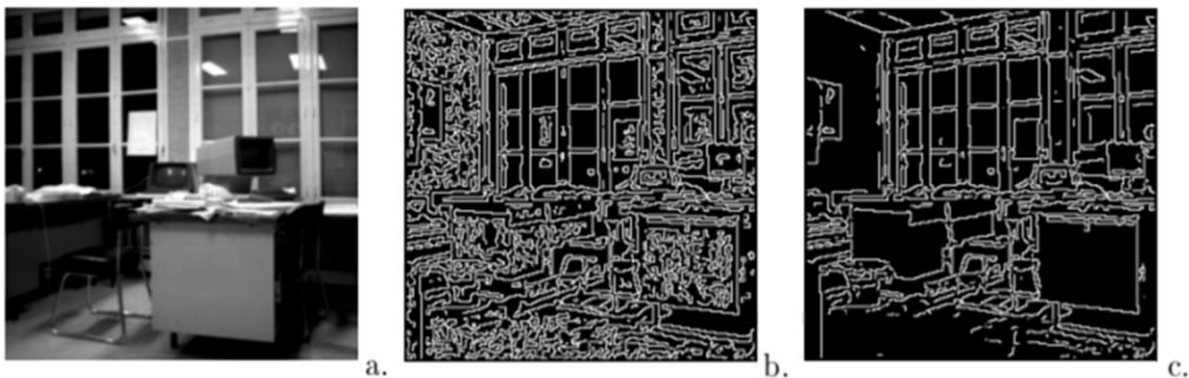
complexidade do algoritmo, o que resulta em um elevado tempo de processamento. As etapas do *Canny Edge Detector* envolvem: [72][73]

1. Aplicação de um Filtro Gaussiano; esse filtro acaba por 'borrar' a figura, minimizando os ruídos, o que melhora a detecção de bordas.
2. Determinação do gradiente de intensidade em cada pixel da imagem.
3. Análise do gradiente entre pixels vizinhos; se a magnitude de um pixel for superior à dos vizinhos, ele deve ser marcado como borda.
4. Rastreamento por histerese, removendo ruídos que ainda possam estar presentes nas imagens.

O resultado é uma imagem mais nítida, mantendo de forma satisfatória a acurácia e eliminando os ruídos da imagem, dando grande destaque às bordas reais. [74]

A Figura 42 demonstra a detecção de bordas por este método: a Figura 42a mostra uma imagem qualquer registrada por câmera; a Figura 42b mostra o resultado de um algoritmo de detecção de bordas aplicado, gerando excesso de falsos positivos; e a Figura 42c mostra as bordas reais da imagem.

Figura 42 – a) Imagem original, b) Bordas detectadas, c) Bordas reais.



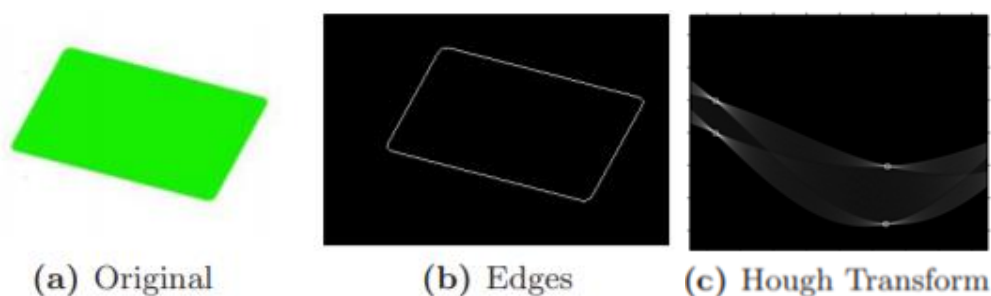
Autor: Ziou [Adaptado][74]

4.3.5. Detecção de linhas

A aplicação do algoritmo de Canny já garante a identificação correta do corpo de prova, mas visando aumentar a eficácia do software, novos processos ligados à inteligência artificial foram adicionados.

Em 1972, Duda e Hart descreveram um poderoso algoritmo capaz de identificar linhas nas imagens, conhecido como *Hough transform*. Esse algoritmo ganhou grande relevância após uma publicação de Ballard [75] um dos mais renomados pesquisadores no campo da visão computacional. O algoritmo analisa uma imagem qualquer, como a da Figura 43a. De início, a imagem deve ser processada através de um algoritmo de detecção de bordas, por exemplo, o *Canny*, como na Figura 43b. Através de uma iteração em todos os pixels da imagem, é possível localizar todos os pontos onde as bordas estão presentes. Ao localizar um desses pontos, uma segunda iteração é realizada; agora um ângulo θ variando entre 0 e 2π é utilizado para varrer toda a imagem, quando um novo pixel da borda é detectado, a distância é calculada entre a linha que liga os 2 pontos e um pixel previamente determinado, por exemplo, o primeiro pixel do canto superior esquerdo. Esse ponto é marcado em um gráfico chamado de acumulador, que correlaciona os valores de distância, descritos como ρ ou r , e o ângulo, descrito como θ , como ilustrado na Figura 43c. [76]

Figura 43 – (a) Figura geométrica; (b) mesma figura após um filtro de detecção de bordas; (c) gráfico acumulador do *Hough Transform*



Autor: Masci [Adaptado] [76]

Após o fim da iteração, o acumulador registrou as regiões com maior densidade de pixels. Essas regiões, marcadas por quatro quadrados na Figura 43c, indicam as maiores probabilidades de existência de linhas de contorno. Através de um *threshold*, que representa um tipo de limiar, determinando que acima de um determinado valor pré-estabelecido todas as regiões indicadas são representações de linhas de contorno, e as que estão abaixo do valor, não representam.

O algoritmo *Hough Transform* para retas não tem aplicabilidade no ensaio de *Flash Sintering*, mas serve de base para outros algoritmos mais complexos.

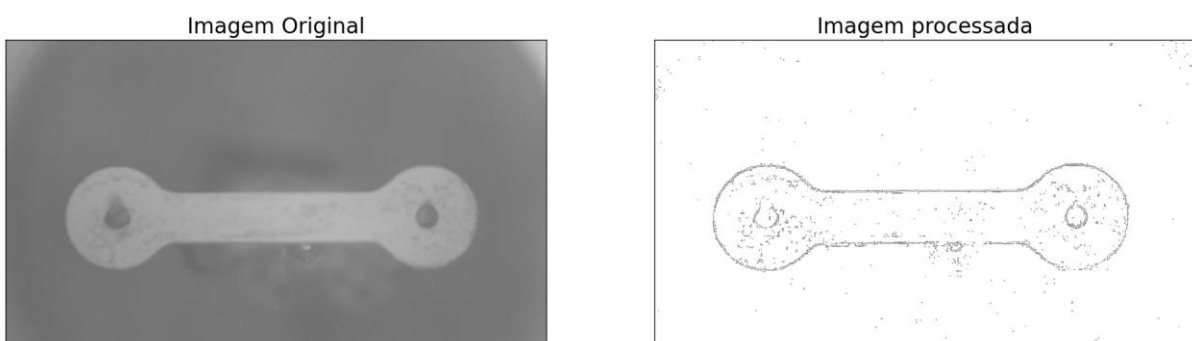
4.3.6. Detecção de circunferências

Com o sucesso do *Hough Transform* em identificar linhas, algumas mudanças no algoritmo surgiram visando à detecção de outros formatos. Para a identificação de circunferências, o *Circle Hough Transform* faz um excelente trabalho.

Um algoritmo de detecção de circunferências tem grande aplicabilidade na análise do *Flash Sintering*. Com esse tipo de software, é possível permitir que o próprio computador encontre o corpo de prova e realize a medição de seu comprimento.

A aplicação desse algoritmo também tem início com a detecção de bordas, por exemplo, com o Canny, como na Figura 44.

Figura 44 – Imagem de um corpo de prova e a mesma imagem após o algoritmo Canny



Autor: Próprio.

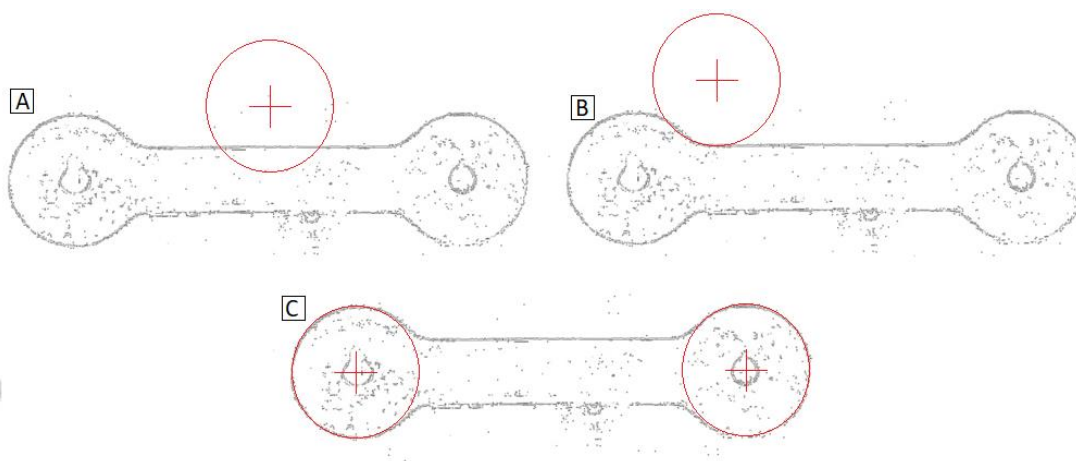
Após a detecção de bordas, um algoritmo semelhante ao *Hough Transform* é aplicado em todos os pontos, com a diferença que agora não são buscadas as linhas mais prováveis, mas sim as circunferências.

Para minimizar os erros, é possível estabelecer um intervalo de raios, por exemplo, dizer que na imagem os raios terão entre 100 e 120 pixels. Outra possibilidade do algoritmo é estipular um limite mínimo de distância entre duas circunferências, assim, somente o pixel mais provável de ser um centro de circunferência será selecionado, e seus vizinhos, que também terão elevada probabilidade, serão ignorados. Com isso, uma lista de todas as possíveis circunferências é gerada.

A Figura 45 mostra o resultado da aplicação do algoritmo na Figura 44. O item

A indica uma circunferência no fim da lista de probabilidade, com poucos pixels localizados e com baixa probabilidade de ser real. O item B indica a terceira circunferência mais provável, que poderia ser indicada como real em um algoritmo mal configurado. Por fim, o item C indica as duas circunferências mais prováveis.

Figura 45 – A) Baixa probabilidade de ser centro de circunferência, B) Média probabilidade, C) Alta probabilidade.



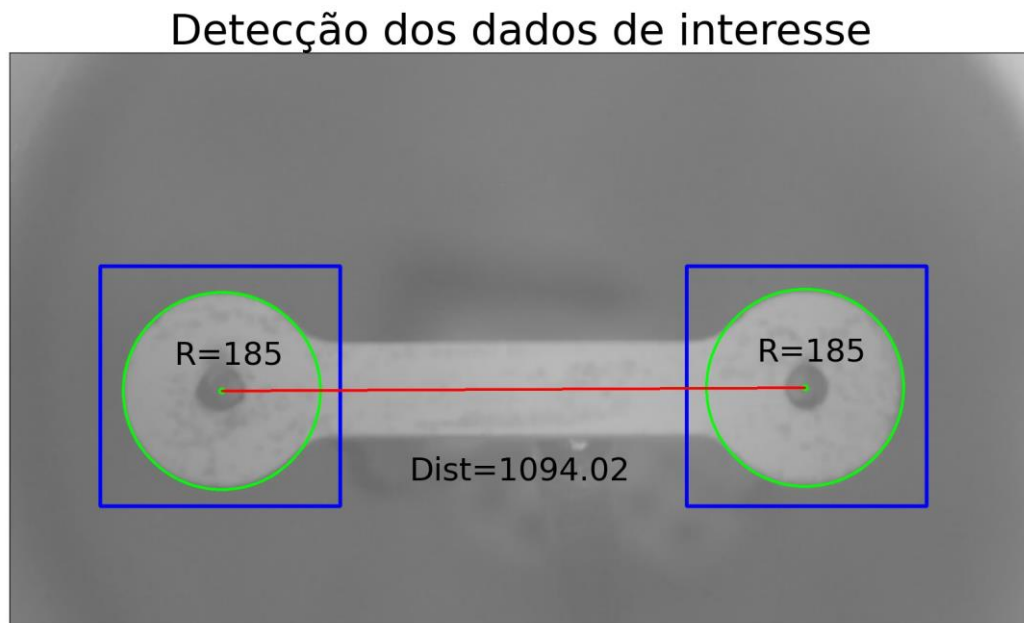
Autor: Próprio.

A busca completa em toda a imagem consome um tempo elevado e desnecessário, tendo em vista que a região onde a circunferência está presente já é conhecida. Ao limitar a análise a um intervalo de interesse, é possível acelerar a velocidade do algoritmo.

Na Figura 46, a situação descrita é demonstrada. Nela são analisadas apenas as extremidades dos corpos de prova, onde as circunferências estão localizadas, delimitadas por quadrados azuis. Todo o resto da imagem é ignorado. Através da distância mínima entre os raios, o software seleciona apenas uma única circunferência por lado da imagem, a que apresenta maior chance de ser a circunferência de interesse.

Com isso obtém-se as posições nos eixos X e Y dos centros, além do raio das circunferências que definem as laterais do *dog bone*. Resta agora apenas o cálculo da distância euclidiana entre os pontos.

Figura 46 – Detecção de círculos e cálculo da distância entre os centros em um corpo de prova

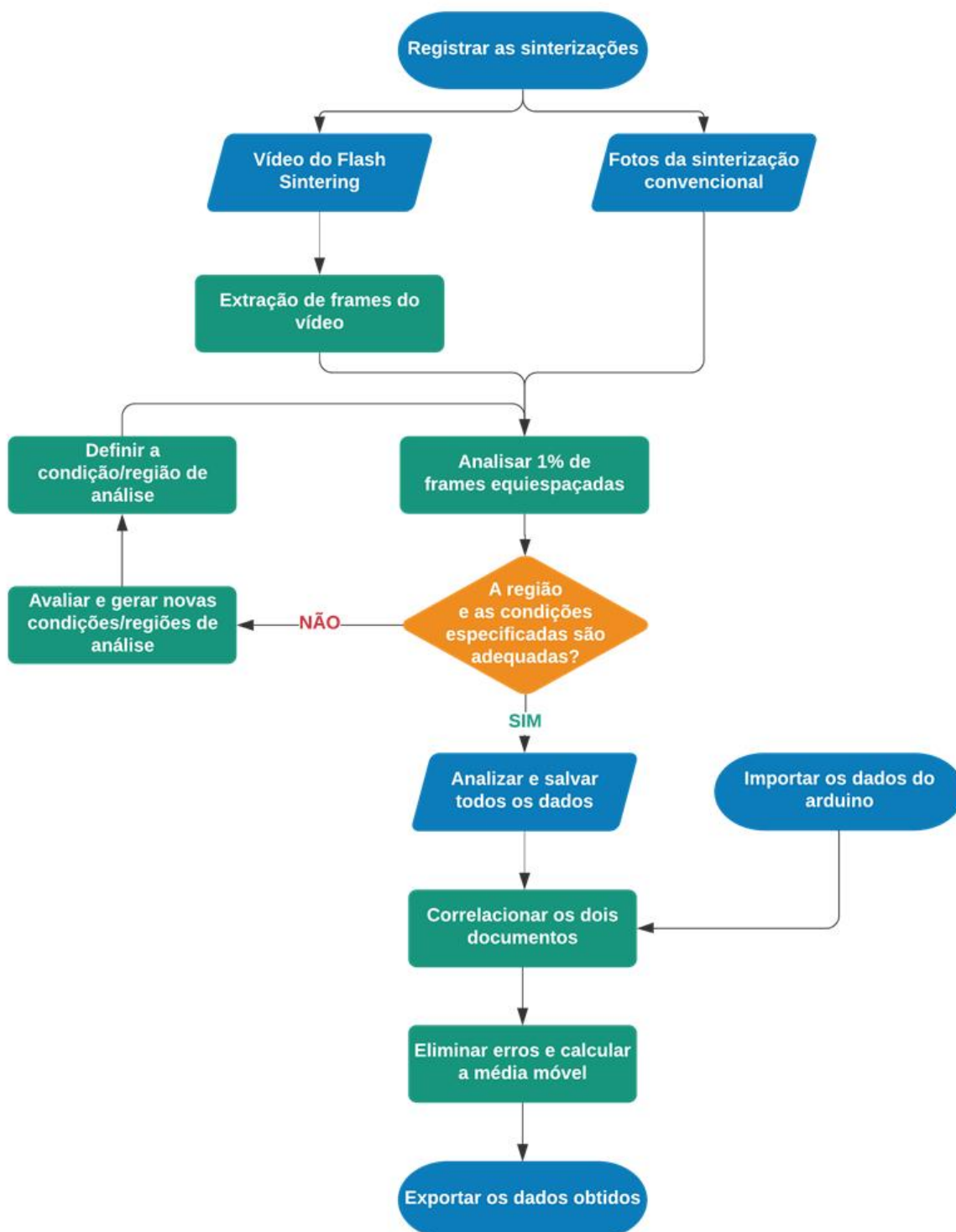


Autor: Próprio.

4.3.7. Análise da sinterização

Com os algoritmos de análise e de inteligência artificial desenvolvidos, foi possível estabelecer uma lógica de análise descrita pelo fluxograma da Figura 47.

Figura 47 – Fluxograma da análise dos corpos de prova.



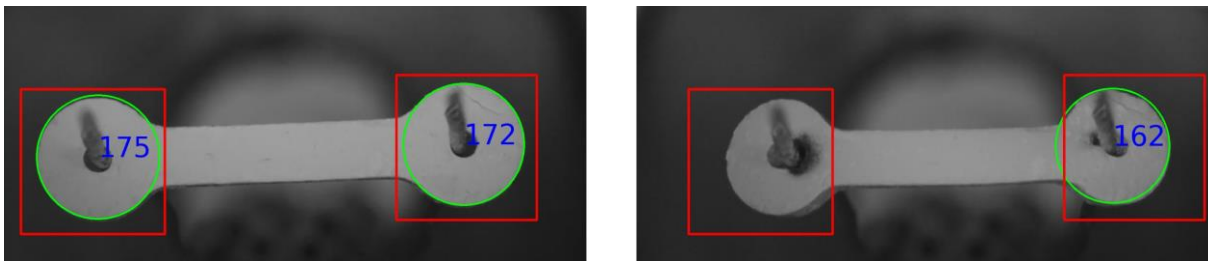
Autor: Próprio.

De início, é necessário registrar as sinterizações. São duas as possíveis entradas de imagens: ou o *input* é realizado por meio de um vídeo, no caso de *Flash Sintering*, que é convertido em imagens *frame a frame*, ou por imagens, no caso do estudo de dilatométrica por sinterização tradicional.

A primeira etapa de análise consiste em verificar 1% das imagens equiespaçadas, para verificar o comportamento do material durante o tratamento inteiro. Isso evita analisar, por exemplo, corpos de prova que saíram da área analisada durante a retração ou as condições de análise deixaram de ser adequadas ao longo do ensaio.

A Figura 48 demonstra essa situação: à esquerda mostra que no início do ensaio o corpo de prova está sendo corretamente detectado, mas (à direita) uma das extremidades do corpo de prova saiu da região delimitada após a retração, o que impediu sua detecção adequada.

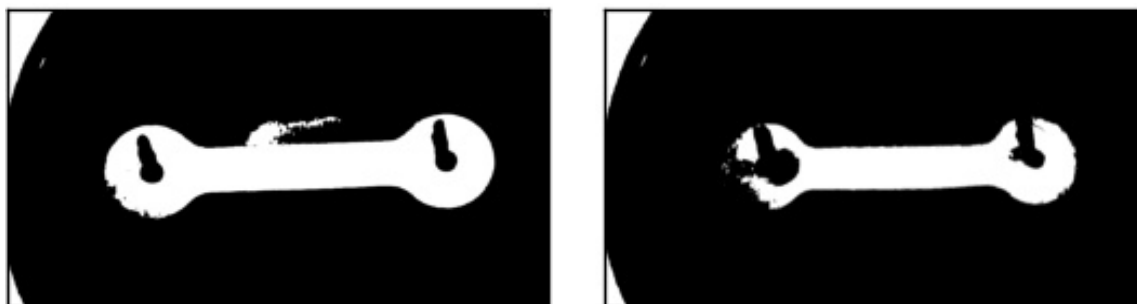
Figura 48 – A) Corpo de prova identificado na área delimitada; B) Falha na identificação.



Autor: Próprio.

Na Figura 49 é possível ver o caso em que as condições de análise se tornaram desfavoráveis: à esquerda nota-se o corpo de prova com boa delimitação do contorno das circunferências. Entretanto, à direita, o aumento do brilho do forno e do corpo de prova resultou em falha na detecção das circunferências no mesmo corpo de prova, após alguns minutos de tratamento. A figura indica um corpo de prova analisado com uma versão antiga do algoritmo, onde o problema era muito frequente. Posteriormente, o software foi melhorado, conforme os procedimentos que serão descritos nas próximas etapas, mas essa análise se mostrou bastante eficaz em antever falhas no processo, então ela continuou a ser aplicada.

Figura 49 – A) Corpo de bem identificado através de contraste; B) Falha na identificação.



Autor: Próprio.

Com as áreas de estudo e as condições de iluminação bem definidas, a análise passa a abranger 100% das figuras com parâmetros semelhantes; todas as imagens são analisadas e os dados salvos.

Para a análise de temperatura, os dados de leitura do Arduino são correlacionados com as análises de distância através dos tempos. O arquivo do Arduino registra o tempo em milissegundos entre as leituras, já o vídeo tem um intervalo constante de 0,016 s por imagem. Para a sinterização convencional, a correlação é diretamente realizada pelo LDR.

Alguns erros de detecção podem ainda ocorrer. A próxima etapa consiste em analisar e eliminar as medições com algum defeito, seja ele a não detecção de um dos lados do corpo de prova, ou mesmo a retração ou expansão muito rápida, indicando que a circunferência detectada no frame em questão possivelmente está incorreta.

Mesmo após a validação, o excesso de dados ainda traz alguns problemas. Como 60 imagens são capturadas a cada segundo, é bastante natural que de um segundo para outro pequenas imprecisões nas medições ocorram, por exemplo, com o comprimento do corpo de prova aumentando e diminuindo alguns pixels entre cada medição. Para as medições de temperatura, esses casos não são tão frequentes, uma vez que apenas 5 medições ocorrem a cada segundo.

Para resolver esse problema, a média móvel pode ser aplicada, minimizando as imprecisões. Uma média móvel maior pode mascarar as imprecisões, mas distorce o comportamento do corpo de prova, e uma média móvel com um curto

período não suaviza os erros corretamente. Assim, é necessário escolher um período adequado de medição. Os melhores resultados obtidos envolveram o uso do mínimo de tempo possível, normalmente algo entre 3 e 10 medições é suficiente. O método mais adequado para estabelecer o período correto é começar por um valor baixo, como 3 períodos e, se necessário, aumentar esse valor progressivamente.

4.4. Modelo de Clusters

4.4.1. Parâmetros do modelo de Clusters

Para fins comparativos, o modelo de Clusters oferece uma base teórica com boa precisão, permitindo avaliar a sinterização e estimar o resultado esperado ao inserir no modelo os dados relativos a uma determinada composição química, a granulometria do material, que foi medida, e o tratamento térmico aplicado.

O modelo calcula a densidade em uma determinada temperatura (ou tempo) a partir de parâmetros de processo e da composição. Tais valores podem ser encontrados na literatura ou determinados experimentalmente. Além dos parâmetros de processo e dependentes do material, também são utilizadas algumas constantes descritas no Anexo 1. Uma aproximação envolveu a estrutura do material para estimar uma aresta média d , a partir do volume molar da célula unitária, que no caso do LS2 não é cúbica.

A tabela com todos os valores utilizados encontra-se no Anexo 1

4.4.2. Cálculos com o modelo de Clusters

Para iniciar a modelagem, algumas convenções devem ser adotadas. Partindo de uma taxa constante de aquecimento, pode-se considerar que a temperatura do forno é dependente do tempo. Dessa forma, é possível efetuar os cálculos em função do tempo y , onde y é um intervalo partindo de zero e chegando até a razão entre o a temperatura máxima da sinterização e a taxa de aquecimento, sendo um intervalo fechado no início e aberto no final, conforme descreve a Eq. 19, além disso, cada Cluster do modelo é representado pela variável i .

$$y := 0 .. \left(\frac{\text{Temp_Max}}{\text{Taxa_Aq}} \right) - 1 \quad (19)$$

O cálculo do modelo começa através do cálculo da viscosidade, um dos fatores primordiais para entender a sinterização, tendo em vista que esse parâmetro terá forte influência no fluxo viscoso. Uma das equações mais famosas para esse cálculo é a 'VFT', ou de Vogel-Fulcher-Tammann. Esse modelo ajusta empiricamente os pontos experimentais de viscosidade através de três parâmetros empíricos A , B , e T_0 de acordo com a Eq. 20. A unidade de viscosidade não necessariamente é a mesma, mas é tradicional utilizar Pascal-segundo, o que deve ser informado na aplicação da equação de VFT.

$$\eta_y := \left[10^{\left(A + \frac{B}{T_y - T_0} \right)} \right] \text{Pa}\cdot\text{s} \quad (20)$$

Com a viscosidade calculada, é possível calcular também o coeficiente de difusão efetiva z , que dependente de T_y (Temperatura), de d (aresta da célula unitária), de Kb (constante de Boltzmann) e de η_y (viscosidade). Sua unidade é $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e pode ser calculado através da Eq. 21:

$$z_y := \frac{Kb \cdot T_y}{d \cdot \eta_y} \quad (21)$$

Apenas com os valores presentes na tabela do Anexo 1, também é possível calcular a energia livre de Gibbs, um fator necessário para o cálculo da taxa de crescimento de cristais. Partindo dos valores Hm (entalpia de fusão) e Tm (temperatura de fusão), pode-se encontrar a variação da energia livre de Gibbs em um instante y , onde a temperatura do corpo de prova é T_y , através da Eq. 22:

$$\Delta G_y := Hm \cdot \frac{(Tm - T_y)}{Tm^2} \cdot T_y \quad (22)$$

A fração de sítios preferenciais para crescimento de grãos em um determinado instante, em função dos parâmetros d (aresta da célula unitária) e σ (energia de superfície na interface cristal-líquido super resfriado), é calculada através da Eq. 23:

$$f_y := \frac{d \cdot \Delta G_y}{4 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot (d^3 \cdot N_{av})} \quad (23)$$

A taxa de crescimento de cristais é um fator de extrema importância, tendo em vista que a cristalização superficial concorrente é determinante sobre o quanto o material sinteriza por fluxo viscoso. Para seu cálculo, além dos resultados e dos parâmetros já descritos, é utilizado também R (constante universal dos gases). A taxa de crescimento de cristais em função da temperatura pode ser calculada através da Eq. 24:

$$u_y := \left(\frac{z_y}{d} \right) \cdot f_y \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{-\Delta G_y}{R \cdot T_y} \right)} \right] \quad (24)$$

Conhecendo-se a taxa de crescimento de cristais e o N_s (número de sítios por unidade de superfície), é possível calcular a fração cristalizada em um determinado instante, de acordo com a Eq. 25:

$$\alpha_{sf}(T) := 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{q^2} \left[\int_{T_g}^T d^3 \cdot \frac{K_b \cdot T}{d^5 \cdot \left[10^{\left(\frac{A+B}{T-T_0} \right)} \right] \cdot Pa \cdot s} \cdot \frac{cs \cdot d \cdot \left[\frac{H_m \cdot (T_m - T)}{T_m^2} \cdot T \right]}{4 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot V_m} \cdot \left[1 - e^{\left[-\frac{H_m \cdot (T_m - T)}{R \cdot T} \right]} \right] dT \right]^2} \quad (25)$$

Com todos os fatores calculados, é possível realizar o cálculo de ρF (densidade pelo modelo de Frenkel). Conforme descrito na introdução, um dos

grandes méritos desse modelo é calcular de modo satisfatório a densidade após sinterização de compactos de partículas de vidro de tamanhos polidispersos, dividindo o material particulado em clusters. Para isso, o modelo efetua o cálculo para cada porção separadamente, ou seja, os cálculos deixam de ser em função apenas do tempo, pois agora as viscosidades calculadas estão em função de duas variáveis, o tempo e o tamanho de partícula. O cálculo é efetuado através da Eq. 26:

$$\rho_F(i, T) := \frac{\rho_0}{1 - \left[3 \frac{\gamma \cdot K_s \cdot NP}{8 r_i \cdot q} \cdot \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha s f(T)}{\left[10^{\left(A + \frac{B}{T - T_0} \right)} \right] \cdot Pa \cdot s} dT \right]} \quad (26)$$

O cálculo efetuado não leva em consideração o limite de sinterização no sentido físico do processo, ou seja, o cálculo gera resultados com valores acima de 100%. Desse modo, um passo seguinte é efetuado, onde todo o valor de ρ_F acima de 1 (ou 100%) é reduzido a 1.

Além do modelo de Frenkel, também é necessário efetuar os cálculos através do modelo de Mackenzie-Shuttleworth. Assim como no modelo anterior, nessa etapa também é necessário agrupar os tamanhos de partículas em clusters para calcular a viscosidade, seguindo a Eq. 27:

$$\rho_{Ms}(i, T) := 1 - (1 - \rho_0) \cdot e^{-3 \frac{\gamma}{2 a_0 i \cdot q} \cdot \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha s f(T)}{\left[10^{\left(A + \frac{B}{T - T_0} \right)} \right] \cdot Pa \cdot s} dT} \quad (27)$$

Um ponto importante do modelo de Clusters é a distinção entre as etapas iniciais e finais. O valor da densidade do modelo, ou ρ , é descrito no início pelo modelo de Frenkel e no final pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. O ponto de transição é estipulado pelo momento em que a densidade da amostra atinge 80% da densidade teórica segundo Frenkel, como mostra a Eq. 28. A densidade calculada por Frenkel em 80% deve ser equivalente à calculada por Mackenzie-Shuttleworth

em 80%. A partir desse primeiro valor de densidade de Mackenzie-Shuttleworth o tamanho inicial do poro é estimado para que ambos os modelos apresentem mesmos valores nesse ponto.

$$\rho(i, T) = \begin{cases} \rho_F & \text{se } \rho \leq 0.8 * \rho_T \\ \rho_{Ms} & \text{se } \rho > 0.8 * \rho_T \end{cases} \quad (28)$$

Por fim, é necessário agrupar os clusters para obter o comportamento real do material, o que é realizado através da somatória ponderada da densidade de cada fração, conforme indica a Eq. 29:

$$\rho_c(y) := \sum_{i=0}^{n_{class}} (\rho_{c_{i,y}} \cdot \nu_i) \quad (29)$$

Com a resolução dessas equações, é possível utilizar o modelo para o cálculo da densidade em função do tempo e temperatura e comparar com resultados experimentais.

A fim de auxiliar o cálculo, o modelo de Clusters foi programado em Python, fazendo uso de bibliotecas de código aberto, permitindo o uso e acesso ao código por qualquer cientista. O código está disponível no GitHub, a maior plataforma de compartilhamento de códigos da atualidade, e pode ser acessado através do endereço <https://github.com/MatheusRuggeri/ClustersModel>. O software desenvolvido realiza todos os cálculos necessários seguindo as equações descritas e exporta os dados e os gráficos.

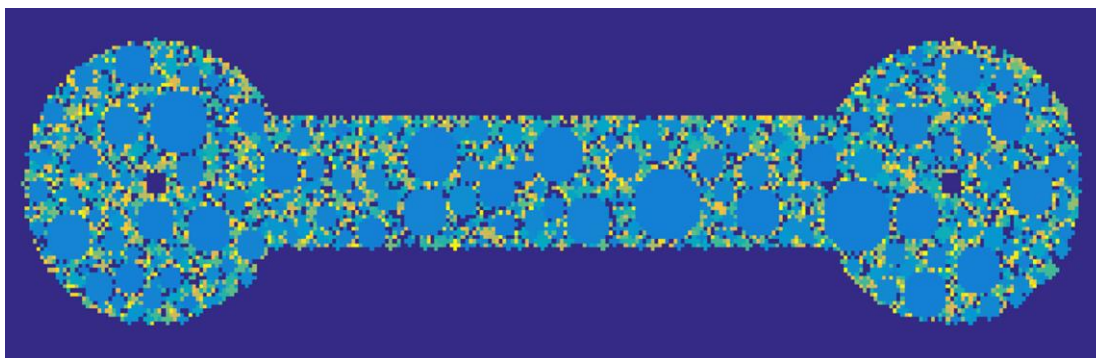
4.5. Simulação

Após um curso com o Dr. João Gustavo Pereira da Silva, um especialista em Flash Sintering da universidade de Jülich, Alemanha, surgiu a ideia de elaborar um modelo matemático capaz de simular e fornecer previsões a respeito do *Flash Sintering* em materiais vítreos. Diversos testes foram realizados, o de melhor

resultado fez uso de um procedimento lógico e bem definido, descrito à seguir, cujo código também está disponível no GitHub através do endereço <https://github.com/MatheusRuggeri/FlashSimulation>.

De início, uma matriz representando o corpo de prova é criada, dentro da qual círculos de diferentes raios são incluídos de forma randômica. Embora internamente todas as partículas estejam em contato físico, o contato em nível de ligações moleculares não ocorre. Essa matriz está representada na Figura 50. Embora todas as cores aparentem ser próximas, essa impressão é causada pelas mais de 3000 partículas diferentes na amostra, levando a que partículas maiores tenham cores muito próximas, mesmo tendo valores diferentes.

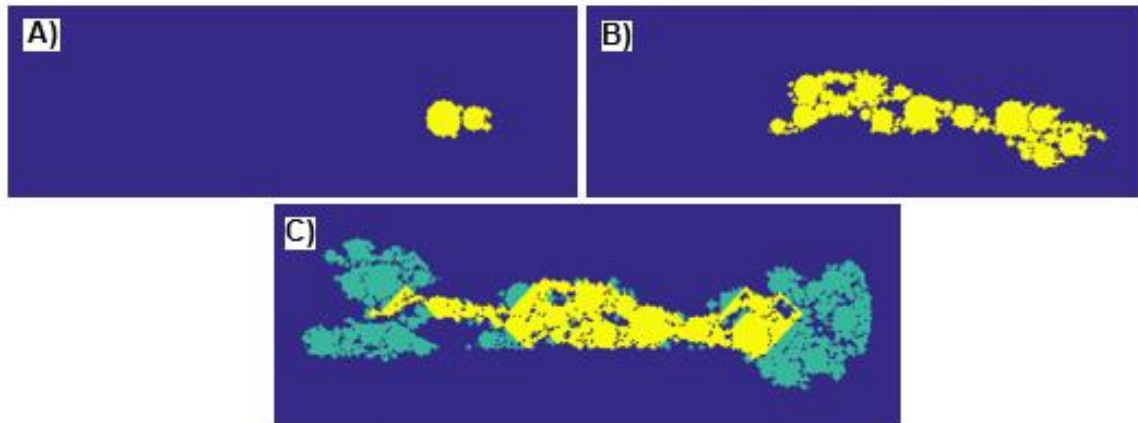
Figura 50 – Matriz de partículas



Autor: Próprio.

Para que o contato em nível molecular ocorra, outra matriz é criada, chamada de 'matriz de percolação', cuja função é indicar quais porções de material estão efetivamente em contato. Utilizando diversos valores inteiros, uma partícula só está em contato com os elementos próximos que possuam o mesmo valor. Através do método de Monte Carlo, um método funcional para a obtenção de aproximações numéricas em problemas complexos, são realizadas diversas iterações, onde uma partícula é selecionada aleatoriamente, a matriz de percolação tende a juntar todas as partículas até o início do *Flash*, como mostra a Figura 51. No instante A, apenas 6 partículas estão percoladas; no instante B, algumas centenas de partículas já formaram uma região de condução; no instante C, o caminho entre os eletrodos foi fechado e agora a corrente elétrica pode passar na amostra.

Figura 51 – Matriz de Percolação



Autor: Próprio.

Após definir o estado do corpo de prova, é necessário definir as regras da transferência de calor através da 'matriz de temperatura'. Haverá transferência tanto do ar externo para a amostra, devido ao aquecimento do forno, quanto internamente na amostra, de início fluindo da superfície para o centro, mas com o Flash uma outra fonte de calor aparece, já que calor passa a ser transferido da região com passagem de corrente para o resto do corpo de prova. O mecanismo de transferência definido foi baseado no algoritmo *Canny*. A transferência foi estabelecida como ocorrendo entre os 'n por n' vizinhos diretos de um ponto caso, exista diferença de temperatura entre esses valores.

Outro ponto importante foi definir como funcionaria a percolação de partículas. Embora inicialmente elas não estejam realmente em contato na matriz de percolação, a temperatura permite a junção de partículas. Assim, deve ser considerada a possibilidade de que duas partículas consigam formar um pescoço de material que resulte em uma junção física das mesmas. O critério de percolação é relacionado com a temperatura dos elementos da matriz. É gerado um número pseudoaleatório, que ao contrário de um aleatório comum, tem uma forte relação com a temperatura dos pontos da matriz. Assim, existe uma tendência maior de que pontos mais quentes sejam selecionados. Quando um ponto é selecionado, a partícula a qual ele pertence e a partícula não percolada mais próxima são conectadas.

Apenas esse algoritmo já determinaria como seria a tendência geométrica do corpo de prova sinterizar, mas não explica o *Flash Sintering*. Para simular também a

passagem de corrente, um outro algoritmo foi utilizado. De início, define-se a região com o eletrodo. Mais uma matriz foi criada, chamada de 'matriz de condução, que indica de forma binária se o ponto conduz ou não corrente elétrica. O eletrodo e todas as partículas ligadas a ele conduzem. Além disso, todas as partículas ligadas na matriz de percolação também são condutoras. Após o estabelecimento da matriz de condução, um algoritmo de busca de caminhos, como o A* (lê-se 'A star') ou o 'Geodesic distance' tenta ligar os dois eletrodos. Em caso positivo de ligação, uma corrente elétrica passa pelas linhas.

A passagem de corrente nesses pontos gera um aquecimento, assim aumentam os valores na matriz de temperatura, o que gera uma maior probabilidade de os pontos próximos à linha de condução serem selecionados, aumentando a percolação nessa região, o que aumenta a passagem de corrente, que novamente se traduz em maior aquecimento, repetindo o ciclo.

4.6. Caracterização

4.6.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Análises de DRX são importantes na caracterização de materiais vitrocerâmicos, para determinação da existência de fases amorfas e cristalinas, além de permitir a identificação das fases cristalinas e suas quantidades na amostra. [65]

O equipamento utilizado foi um difratômetro Ultima IV da Rigaku®, localizado no IFSC-USP. O equipamento permite realizar análises 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° .

4.6.2. Microscopia

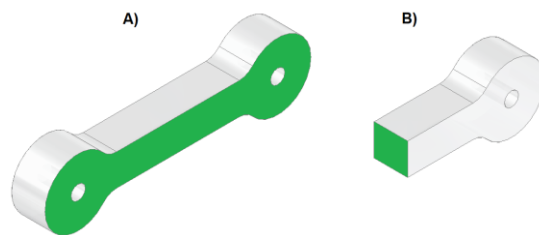
A microscopia ótica é importante para entender melhor como a sinterização afetou o material, sendo possível avaliar as diferenças entre a região central do corpo de prova, onde há passagem de corrente, e as regiões externas. Também é

possível determinar, embora com pouca resolução, regiões onde houve excesso de corrente ou não ocorrência do *Flash Sintering*.

Devido a dificuldades com a pandemia e quebra do equipamento, não foi possível utilizar o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Inspect F-50 FEI, disponível no SMM-USP. As análises foram todas realizadas através do microscópio óptico modelo LEICA DM4 P, onde foram verificadas as regiões com e sem *Flash Sintering*, além das regiões de interface.

Visando um melhor entendimento do processo e da distribuição de corrente, o corpo de prova deve ser analisado de duas formas, ao longo da face, conforme mostra a Figura 52a, e na secção transversal, conforme mostra a Figura 52b. Dessa forma é possível não apenas entender como o *Flash Sintering* ocorreu ao longo da superfície do corpo de prova, mas também como ocorreu internamente.

Figura 52 – Cortes de análise do corpo de prova.



Autor: Próprio.

4.6.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Antes da sinterização, alguns parâmetros do material devem ser determinados a fim de evitar danos ao forno. Vidros com baixa temperatura de fusão podem fundir totalmente durante e aderir à superfície da câmara do forno.

Sabendo que grupos de controle, sinterizados sem a presença de campo elétrico, são relevantes para o estudo do *Flash Sintering*, também é necessário encontrar a temperatura de transição vítrea.

Para uma análise inicial mais segura, um planejamento adequado do processo e a busca de um grupo de controle capaz de mostrar o efeito da sinterização sem a presença de *Flash Sintering*, ensaios de DSC foram realizados em um DSC 404 F1 Pegasus da Netzsch.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização

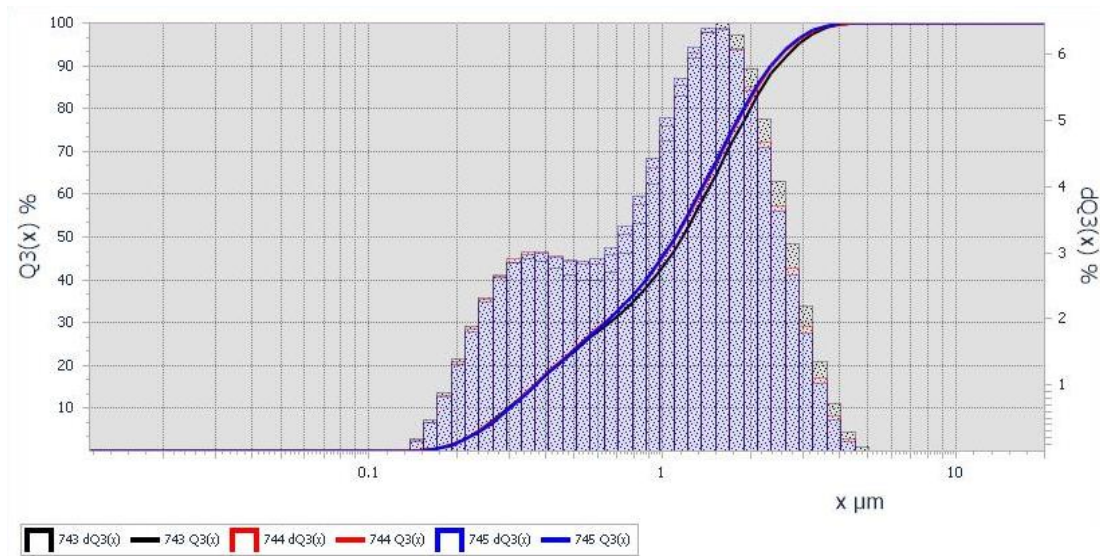
5.1.1. Granulometria

O avanço da sinterização em materiais cerâmicos possui forte correlação com o tamanho de partículas. Devido a isso, é preciso caracterizar a distribuição de tamanho de partículas para comparação dos resultados em diferentes amostras. Um dos pontos relevantes da análise de sinterização passa por avaliar computacionalmente o comportamento esperado da amostra. Um dos modelos mais importantes para a análise de sinterização de vidros, o modelo de Clusters, utiliza a distribuição granulométrica como parâmetro de entrada e não só os tamanhos de partículas presentes na amostra, como também a fração de cada tamanho têm grande influência nos resultados.

Diversas amostras de material foram produzidas ao longo do trabalho. O processo utilizado mostrou-se capaz de produzir uma granulometria fina. Os primeiros testes de produção de material realizados apresentaram resultados mais grosseiros, resultando em maior dificuldade de extrair o corpo de prova do molde. Com o avanço da pesquisa, o estabelecimento do procedimento de moagem e peneiração, foi possível produzir uma distribuição granulométrica mais estreita, com partículas no intervalo entre 1 e 10 μm .

O ensaio realizado no equipamento Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22 da Fritsch é composto por 3 repetições. As medições são 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 assim a medição. Para a amostra de LS2, os resultados são mostrados na Figura 53 com 40% das partículas abaixo de 1 μm .

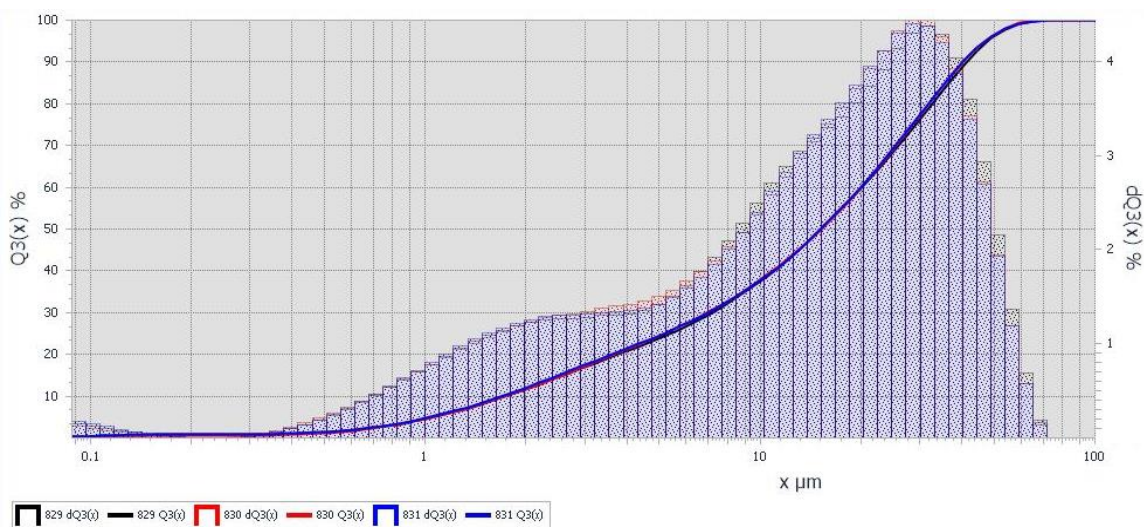
Figura 53 – Distribuição granulométrica obtida na amostra de LS2



Autor: Próprio.

Para o S70L30, também foi realizado o ensaio no mesmo equipamento. Assim como no LS2, 3 medições distintas foram realizadas e todas geraram resultados bastante próximos. Os valores medidos são mostrados na Figura 54. Diferentemente do LS2, nessa amostra foram identificadas grandes frações de partículas com raio de maior tamanho; cerca de 60% das partículas da amostra possuem menos de 11 μm , 95% possuem menos de 50 μm e o tamanho máximo encontrado foi de cerca de 70 μm .

Figura 54 – Distribuição granulométrica obtida na amostra de S70L30.



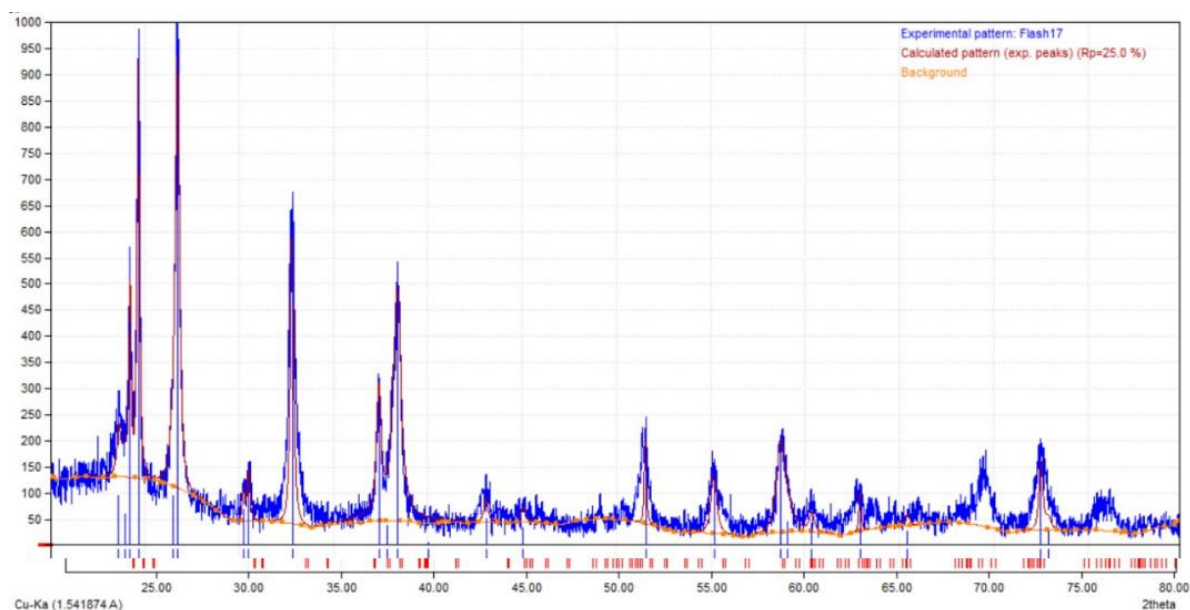
Autor: Próprio.

5.1.2. Difractometria de Raios X

Para entender melhor o processo de cristalização, um ensaio efetivo é a realização de difratometria de raios X, tal experimento permite a identificação de fases cristalinas e de fase vítrea. Dessa forma, é possível verificar qual o resultado de um ensaio de sinterização, se ocorre cristalização do material, e se ainda há resíduos de fase vítrea.

A amostra sinterizada por Flash Sintering a 500 V foi removida do forno logo após a sinterização, com o objetivo de entender como o Flash afetava a cristalização do material. Na Figura 55 são visíveis diversos picos de cristalinidade, entretanto uma fase vítrea ainda está presente na amostra, indicando a obtenção de uma vitrocerâmica.

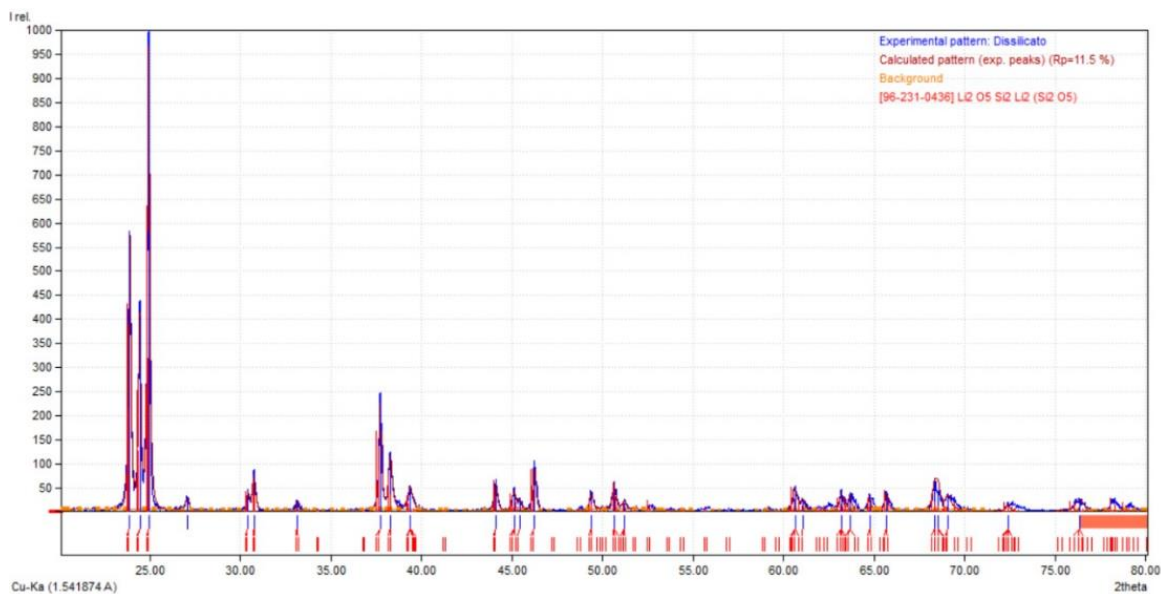
Figura 55 – Difractometria de Raios X, amostra LS2 semi-cristalina.



Autor: Próprio.

Como base de comparação, um segundo corpo de prova foi sinterizado a 1000 °C durante 1 h sem aplicação de campo. Nesse material não há presença visível de fase vítrea por DRX, o que indica uma cerâmica policristalina, como mostra a Figura 56.

Figura 56 – Difratometria de Raios X, de uma amostra cristalina de LS2



Autor: Próprio.

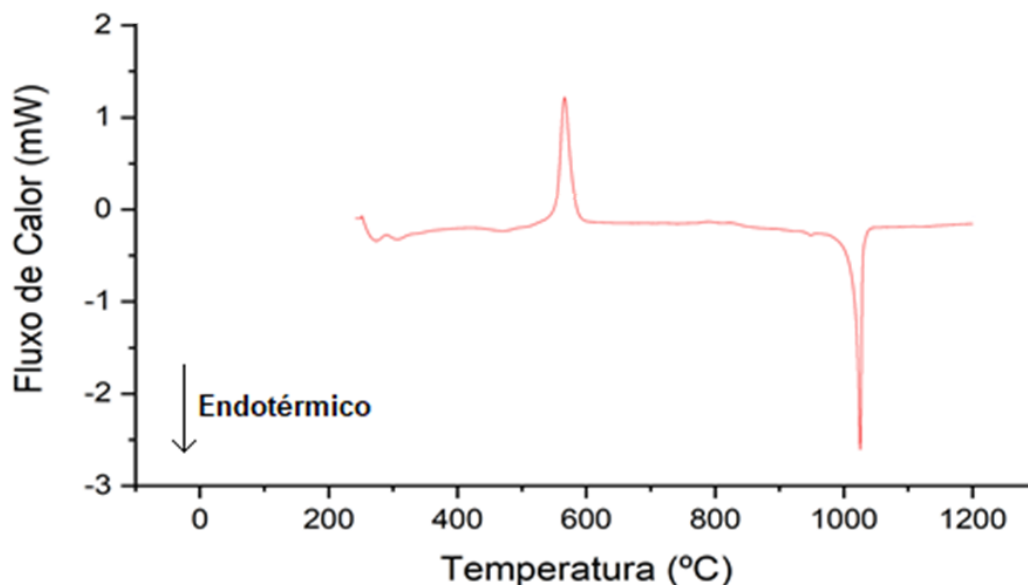
5.1.3. DSC

A análise de DSC do LS2 foi um passo relevante na definição dos tratamentos térmicos. Utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, semelhante à taxa utilizada no aquecimento do forno, foi possível identificar pontos importantes para o processamento.

A etapa também auxilia a validar qual o tipo de vidro obtido durante a fusão, embora já saibamos que a formulação utilizada é a correta para gerar LS2, o teste de DSC permite efetuar a comparação com dados da literatura, atestando que o vidro obtido tem composição próxima ao LS2.

A Figura 57 mostra que o *onset* do pico de cristalização ocorre a 552 °C enquanto a fusão ocorre em até 1031 °C. O tratamento de cristalização do corpo de prova em condição de sinterização padrão para a análise de DRX foi realizado a 1000 °C (temperatura de forno), portanto bastante acima da T_g e do pico de cristalização, mas ainda abaixo da temperatura de fusão, embora muito próximo, podendo ocorrer a formação de uma pequena fração de fase líquida. Comparações com dados da literatura atestam que o vidro obtido foi o LS2. [14]

Figura 57 – DSC do dissilicato de lítio, curva de aquecimento.

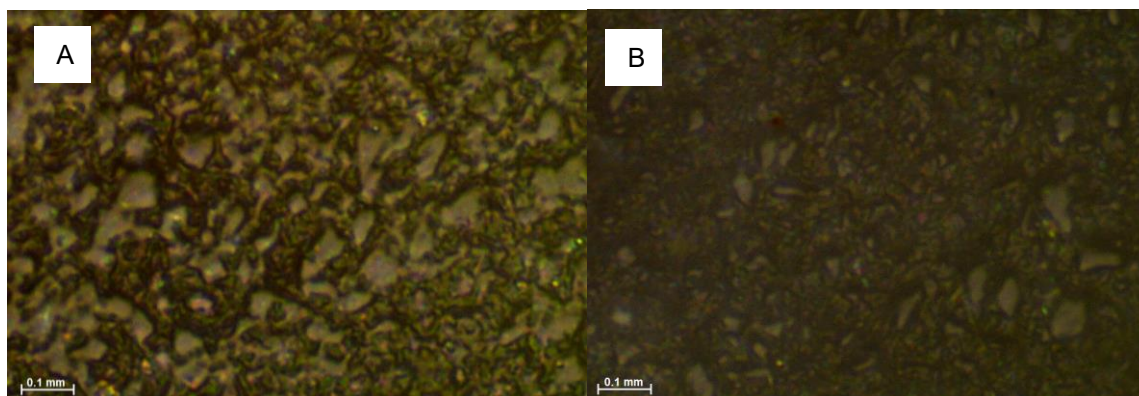


Autor: Próprio.

5.1.4. Microscopia

A microestrutura de um corpo de prova de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, cuja tensão aplicada foi de 500 V e o *Flash Sintering* foi atingido a 502 °C, foi caracterizada por microscopia ótica em poucos corpos de prova, preliminarmente. Os resultados são apresentados na Figura 58-A, que mostra uma região onde nota-se uma maior continuidade entre as partículas, indicando que houve fluxo de material, levando à alteração na microestrutura. A Figura 58-B mostra uma região da microestrutura obtida por sinterização sem *Flash*, cujo resultado é contrastante com a região da imagem anterior.

Figura 58 – Microscopia ótica (100x) do corpo de prova que passou por *Flash Sintering*.



Autor: Próprio.

5.2. Modelo de Clusters

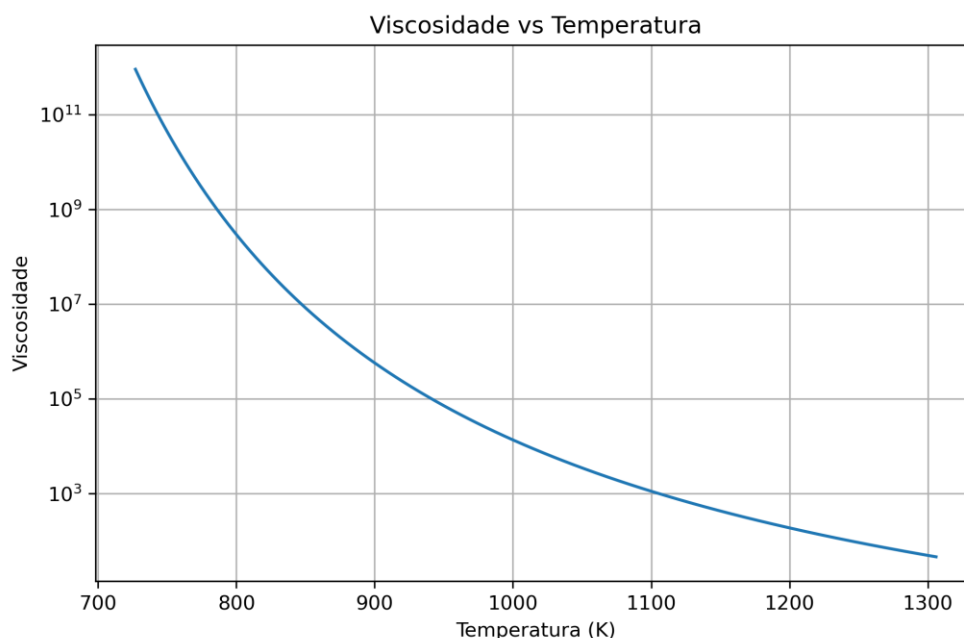
O modelo de Clusters fornece uma boa base comparativa para os resultados experimentais. Através do modelo, pode-se comparar os cálculos com resultados experimentais, a partir da viscosidade, da taxa de crescimento de cristais e outros. Com a junção dos diversos fatores calculados, e fazendo uso de alguns modelos matemáticos, é possível estimar a densidade final do corpo de prova.

Com resultados da literatura foi possível checar se o modelo está de acordo com o esperado e verificar os resultados experimentais.

5.2.1. Viscosidade

O primeiro cálculo efetuado com o modelo foi o de viscosidade do material em função da temperatura através da equação VFK. O resultado é a Figura 59 uma curva com viscosidade próxima a 10^{11} Pa.s próximo a T_g e que decresce para menos de 10^2 próximo a fusão.

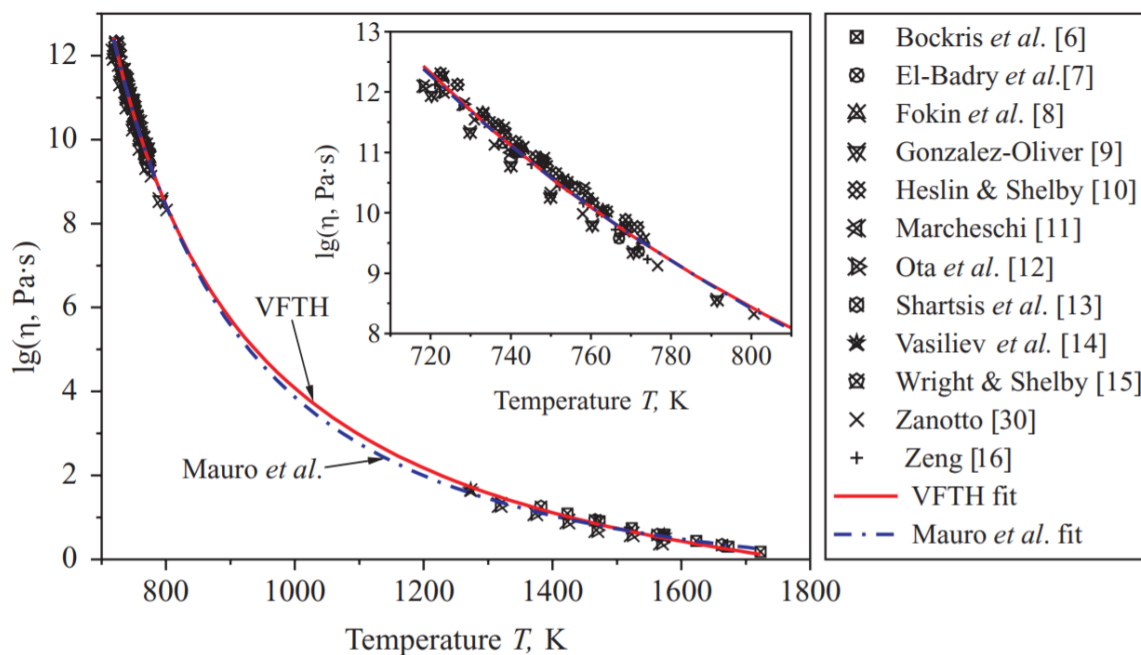
Figura 59 – Viscosidade em função da temperatura para o LS2 através do Modelo de Clusters.



Autor: Próprio.

Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados da literatura, compilados por Nascimento [33], mostrados na Figura 60.

Figura 60 – Viscosidade em função da temperatura para o LS2 através de experimentos

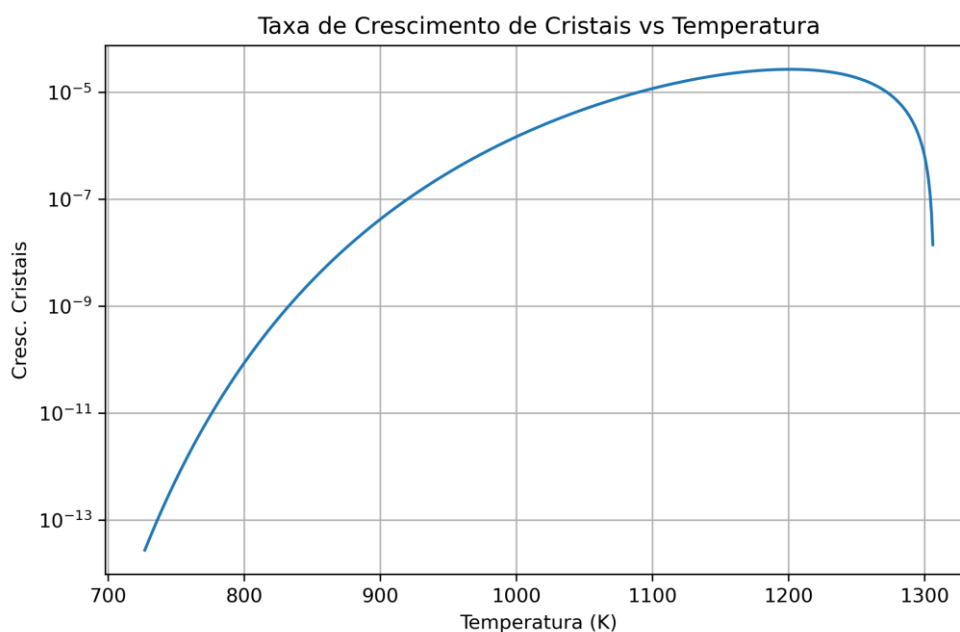


Autor: Nascimento. [33]

5.2.2. Taxa de Crescimento de Cristais

Com a viscosidade calculada, é possível calcular a taxa de crescimento de cristais em função da temperatura, como mostra a Figura 61.

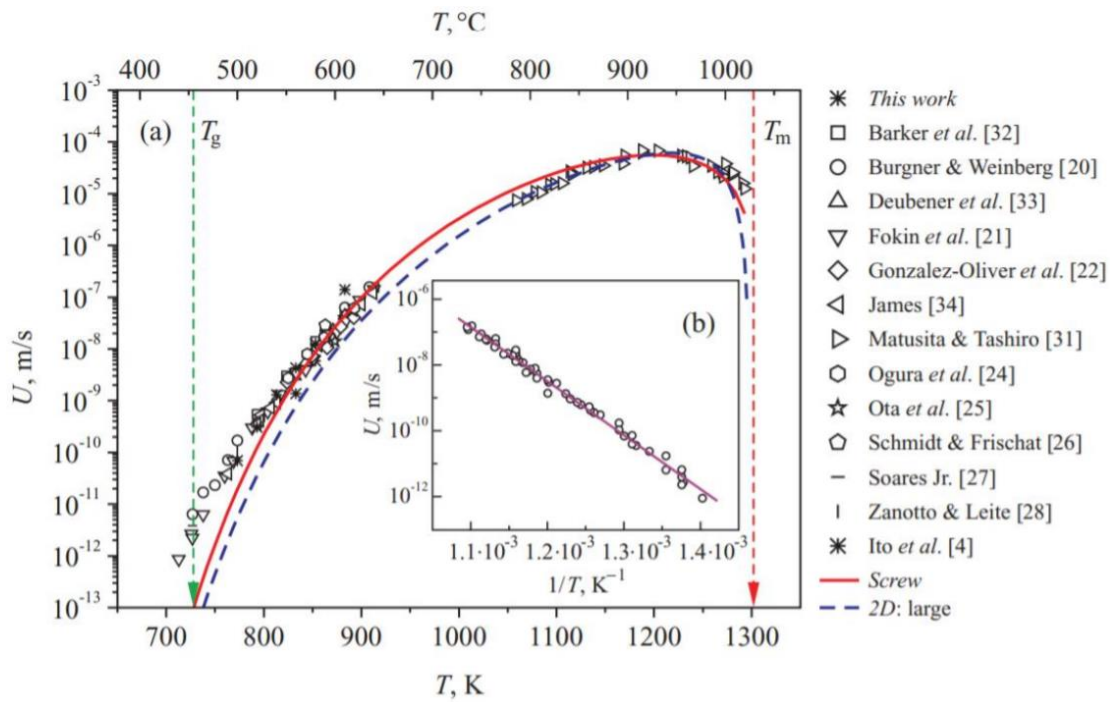
Figura 61 – Taxa de crescimento de cristais para o LS2 por Clusters



Autor: Próprio.

Novamente com o artigo de Nascimento [33], é possível verificar que os resultados foram compatíveis com valores da literatura, indicados na Figura 62. Além disso, o comportamento do material evidencia a predominância do modo de crescimento de cristais por *Screw-Dislocation*.

Figura 62 – Taxa de crescimento de cristais para o LS2 por dados experimentais

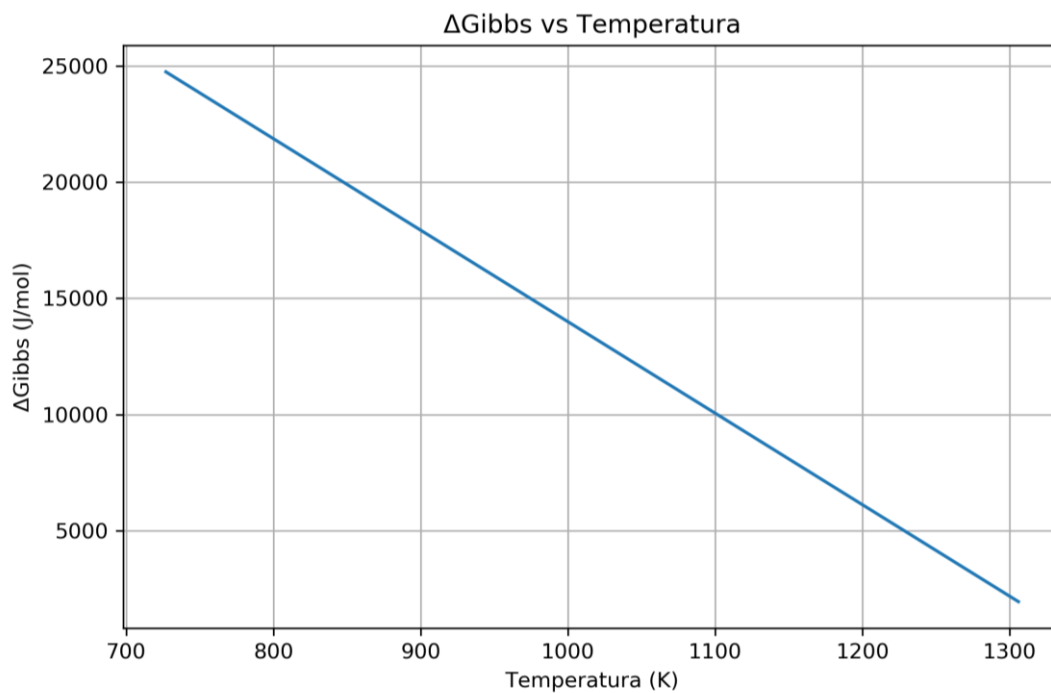


Autor: Nascimento. [33]

5.2.3. Energia Livre

A energia livre de Gibbs também pode ser calculada pelo método, como, como mostra a Figura 63

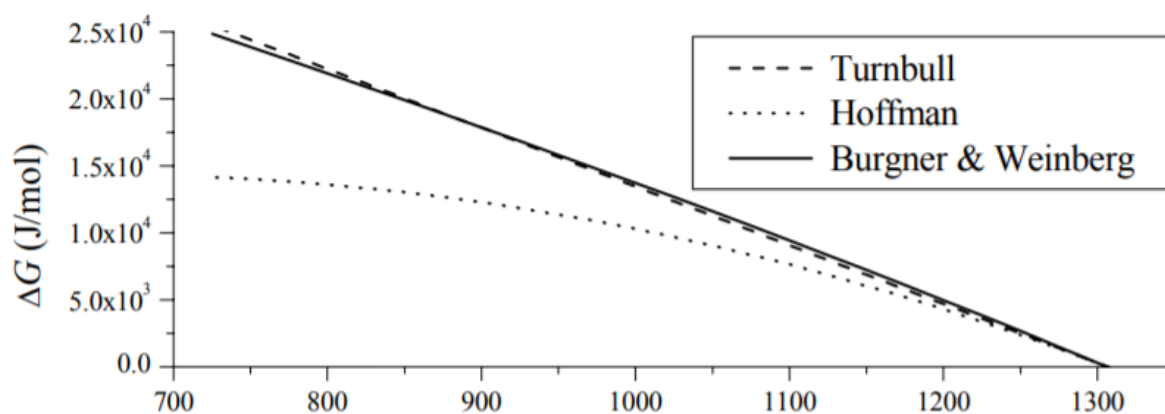
Figura 63 – Variação da energia livre de Gibbs para o LS2 por Clusters



Autor: Próprio.

Tais valores são equivalentes aos obtidos por Turnbull e Burgner & Weinberg, e compilados por Nascimento [31], como mostra a Figura 64.

Figura 64 – Variação da energia livre de Gibbs para o LS2 por dados experimentais

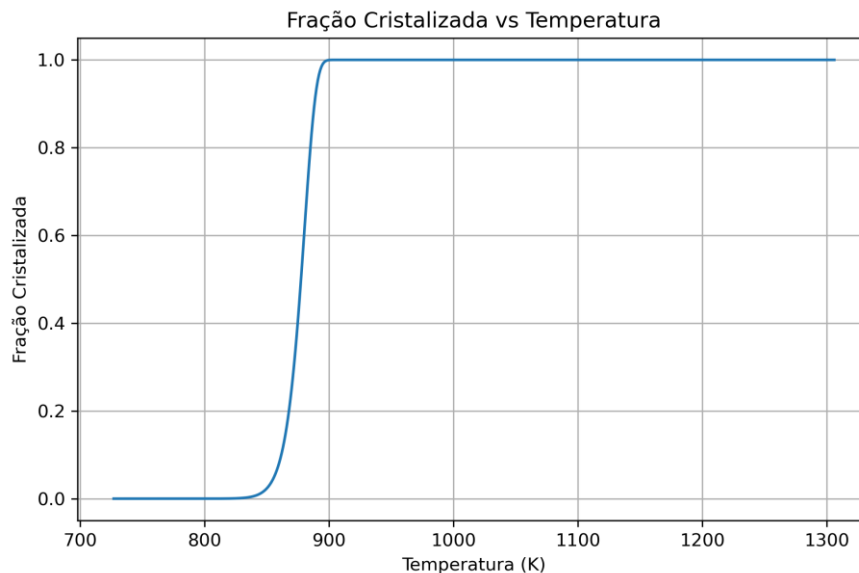


Autor: Nascimento. [33]

5.2.4. Fração cristalizada

Em seguida, é possível utilizar os valores já calculados para obter a fração cristalizada da amostra, indicado na Figura 65.

Figura 65 – Fração Cristalizada em função da temperatura



Autor: Próprio.

O cálculo indica que durante os experimentos de sinterização convencional, a 1000 °C, utilizando uma taxa de 10 °C/min, espera-se que a amostra apresente fração cristalizada muito próxima a 100%.

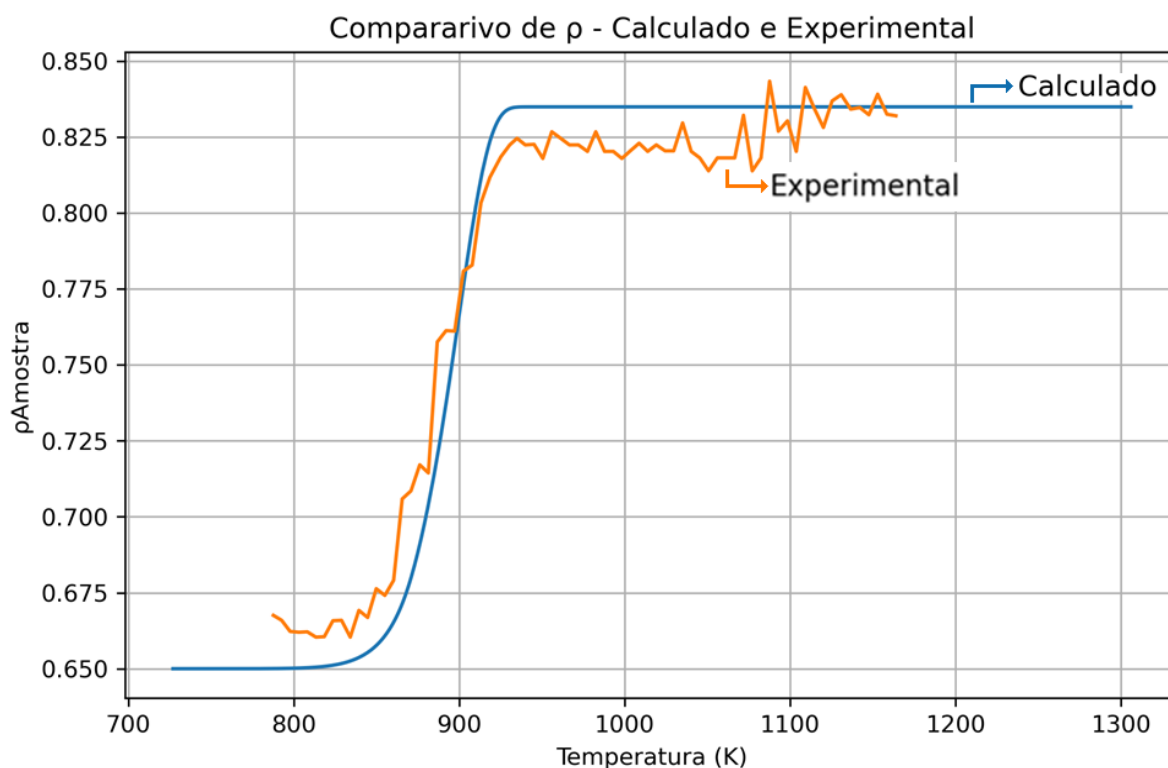
5.2.5. Densidade

O modelo de clusters é relevante para o cálculo da densidade relativa de compactos de partículas de vidro durante a sinterização. A Figura 66 indica a densidade relativa do LS2 tanto de forma experimental, sem a presença de campo elétrico, quanto calculada. Podemos notar que os resultados experimentais se aproximam do modelo ao considerar os dados descritos no Anexo 1.

O número de núcleos superficiais a partir dos quais os cristais podem crescer precisou ser um pouco elevado, da ordem de 10^{13} , esse valor pode estar relacionado à forma como a amostra foi preparada, com abrasão superficial durante a moagem, o que pode trazer contaminantes em baixíssima concentração, mas o suficiente para

formar novos sítios de cristalização.

Figura 66 – Densidade relativa do LS2 durante a sinterização



Autor: Próprio.

Outro ponto determinante é o fato de que o LS2 apresenta nucleação homogênea, enquanto o modelo de Clusters despreza esse tipo de nucleação, levando em conta apenas a heterogênea. A Figura 14 mostra as regiões das duas nucleações, a nucleação homogênea tem início antes da heterogênea, assim, o modelo de Clusters apresenta tendência a calcular uma sinterização superior à esperada.

5.3. Software – Algoritmo de limiarização

O software pode ser subdividido em duas partes, a primeira utiliza inteligência artificial para identificar o corpo de prova, calcular a retração frame a frame e exportar os valores. A primeira coisa a ser feita para analisar as imagens é definir um algoritmo adequado para estabelecer os limiares das imagens, isto é, uma fórmula ou operação matemática capaz de definir quais pontos pertencem e quais pontos

não pertencem ao corpo de prova. Os limiares testados podem ser divididos em três grupos, os simples, o limiar de Otsu e os limiares adaptativos.

Inicialmente uma limiarização simples foi utilizada no software, mas logo apareceram limitações do processo. Nesse processo, a imagem colorida é convertida para uma imagem em tons de cinza, um determinado tom de cinza é escolhido para servir de limite de tonalidade, isto é, um tom mais escuro que o escolhido é classificado como não pertencente ao corpo de prova, enquanto um tom mais claro passa a ser o corpo de prova, e esse tom de cinza é considerado válido para todo o ensaio de *Flash Sintering*.

Os primeiros problemas notados com essa abordagem foram relacionados ao sistema não se adequar à cinética do processo. O *Flash Sintering* leva à emissão de luz do corpo de prova, o que modifica o limite de tonalidade definido, inviabilizando a medição de dezenas de frames. Além disso, temperaturas mais altas, onde o forno emite mais luz por irradiação, também leva a esse mesmo problema.

Alternativamente, foi aplicado o método de Otsu, que possui elevada relevância no campo da visão computacional. Esse algoritmo não necessita de um tom de cinza previamente definido para determinar a limiarização, pois o método efetua o cálculo do limiar em cada imagem onde é aplicado. Dessa forma, mesmo durante o aquecimento ou o *Flash*, as medições de comprimento podem ser realizadas.

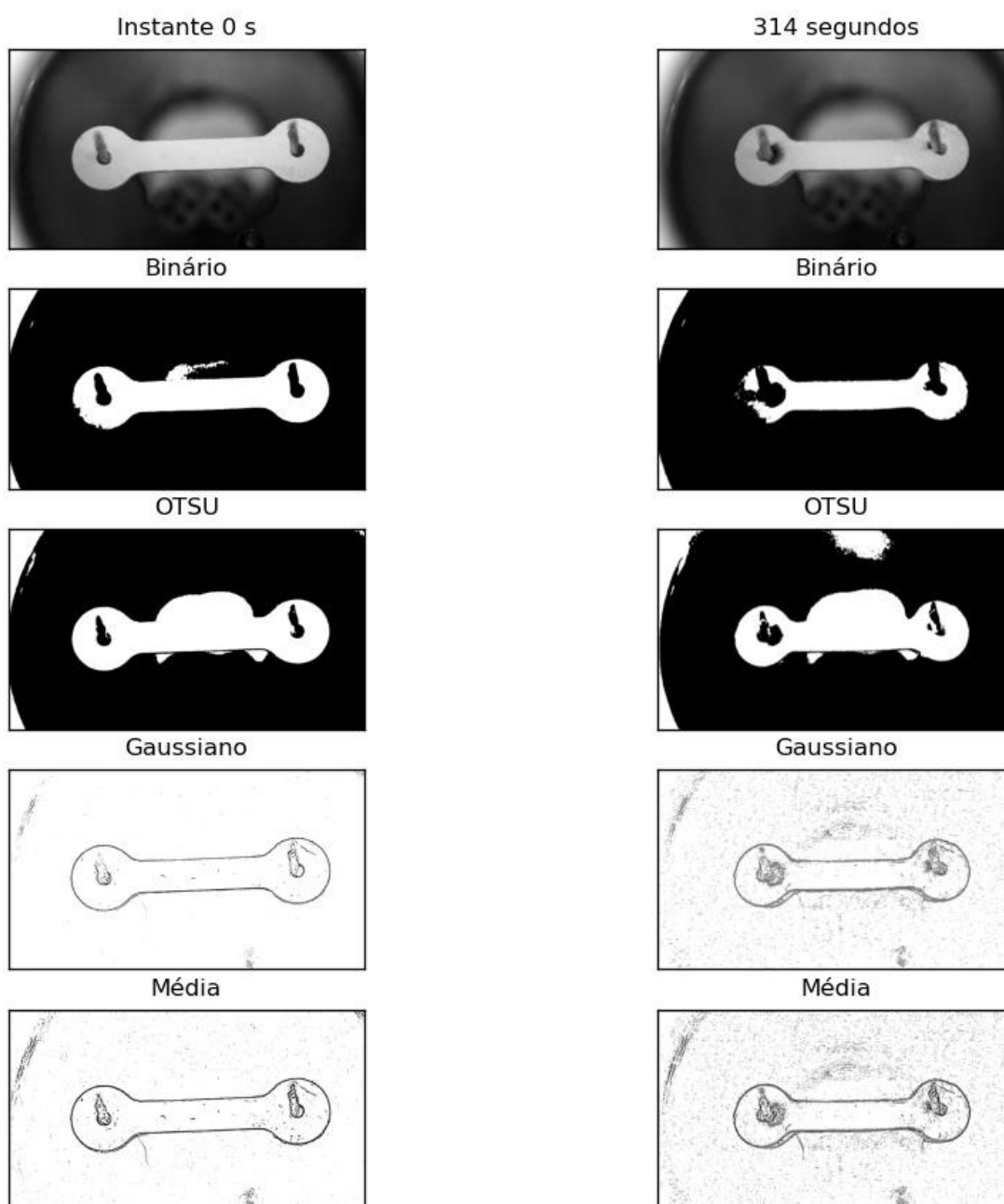
Mesmo com uma grande melhoria resultante da aplicação do método de Otsu, que de fato permitiu o cálculo correto da retração durante todo o experimento, ainda foram notados alguns problemas. Por exemplo, o excesso de falsos positivos, ou seja, pontos que não pertencem ao corpo de prova, mas são classificados pelo método como pertencentes, como mostra o algoritmo de Otsu na Figura 67, onde o fundo do forno foi classificado como pertencente ao corpo de prova.

Para solucionar isso, dois outros algoritmos foram testados, a limiarização adaptativa do tipo *Mean* (média) e do tipo Gaussiano. O fato de serem métodos adaptativos indica que eles se adaptam a cada pixel medido, ou seja, fazem uso de um algoritmo complexo para determinar pixel a pixel qual o valor do tom de cinza adequado para servir de limiar, semelhante ao algoritmo Canny, já descrito, utilizando um quadrado de lado “N por N” para determinar a vizinhança do pixel. O

algoritmo do tipo *Mean* utiliza a média de tons dos vizinhos desse quadrado, já o tipo Gaussiano utiliza uma soma de Gauss, e é mais eficaz em minimizar os falsos positivos.

A Figura 67 mostra a comparação dos algoritmos aplicados ao primeiro frame, ou instante 0 s, e a um *frame* 314 s após o início do ensaio, comparando as imagens originais, o limiar binário, o de Otsu, Gaussiano e por média.

Figura 67 – Dois *frames* diferentes analisadas por vários algoritmos de limiarização.



Autor: Próprio.

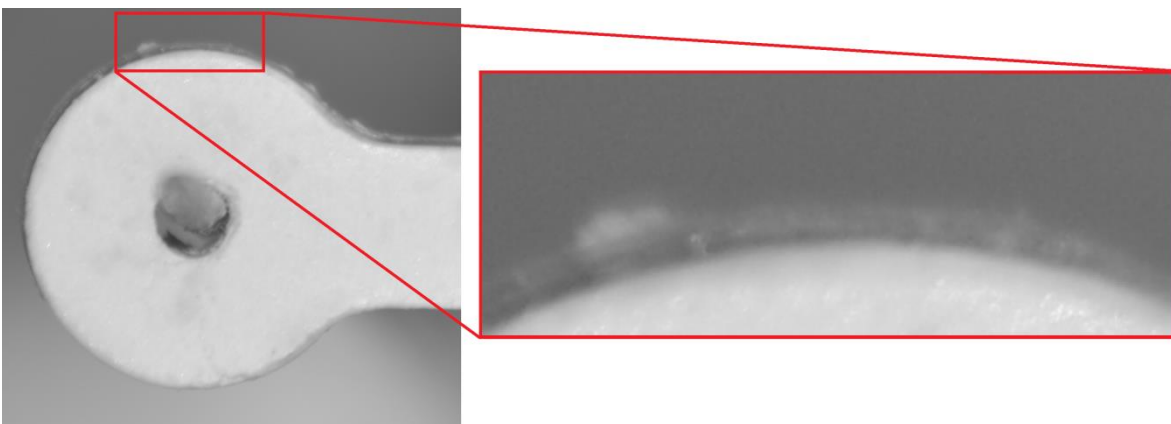
Após a análise dos resultados, o modelo Gaussiano se mostrou o mais adequado para o estudo e foi capaz de detectar o contorno correto do corpo de prova durante todo o experimento.

5.4. Software – Identificação do corpo de prova

Os algoritmos Gaussiano, seguido do *Circle Hough Transform* foram aplicados nos corpos de prova testados, mas não foram adequados para a detecção das bordas, principalmente nos primeiros testes, onde a questão da iluminação não havia sido dominada.

Após diversas análises, ficou claro que embora as imagens aparentassem ter bordas muito bem definidas, um zoom indicava que mesmo na melhor das hipóteses existe uma região difusa na borda, como mostra a Figura 68. Isso ocorre devido ao algoritmo de compressão adotado nas imagens do tipo JPEG, que borra a imagem levemente para minimizar o tamanho (em bytes) ocupado pela imagem. Assim, um pequeno quadrado 3x3 pixels foi inadequado para a análise dessas imagens, tendo em vista que esse quadrado não era capaz de medir uma quantia considerável de bordas e gerava uma enorme quantidade de falsos negativos, ou seja, indicando diversas bordas que não existiam de fato. Para a detecção dos ensaios de Flash um quadrado de 11x11 pixels foi a melhor opção.

Figura 68 – Zoom em uma das imagens, mostrando uma imagem difusa em nível de pixels.



Autor: Próprio.

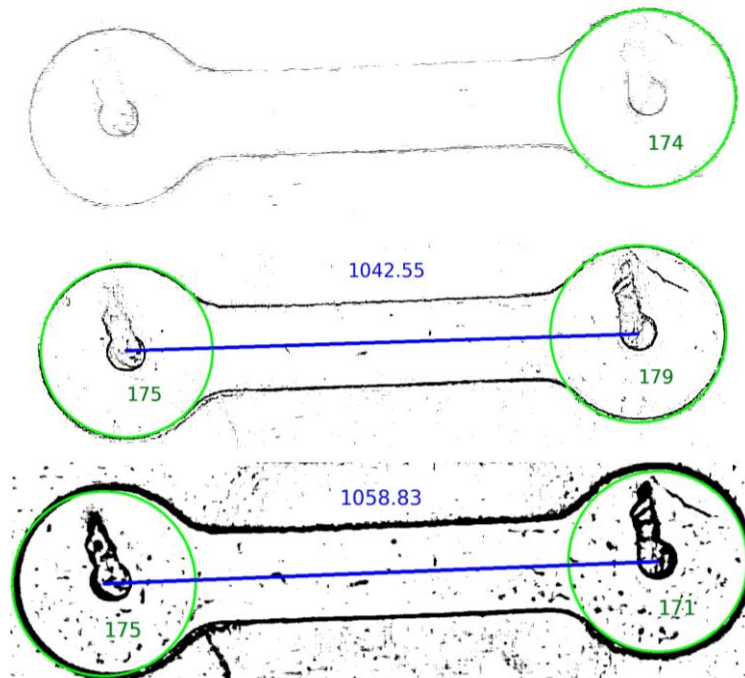
A alteração no tamanho do quadrado gerou excelentes resultados nas análises de vídeos, onde cada imagem era extraída de um frame, entretanto, os

erros continuaram nas análises sem campo elétrico, onde cada imagem era uma fotografia. Novas tentativas indicaram que para essas fotografias, um quadrado de 31x31 era mais adequado.

Cabe pontuar que o Flash Sintering é filmado em Full HD, ou 1920x1080 pixels, enquanto a foto é tirada em 6000x4000 pixels, ou seja, para o primeiro caso, o quadrado de análise corresponde a 0,57% do comprimento da imagem, ou 0,0058% da área, e o segundo a 0,52% do comprimento, ou 0,004% da área. Outros testes com imagens redimensionadas mostraram que um valor de análise de no mínimo 0,5% do número de pixels do maior lado da figura é o mais adequado. Quadrados menores tendem a ocultar as regiões de bordas, gerando falha na detecção, enquanto quadrados maiores aumentam o ruído da imagem. Embora um quadrado de lado 30 fosse uma escolha mais óbvia na sinterização convencional, é necessário um centro único para o quadrado, assim o comprimento deve ser sempre um valor ímpar.

A Figura 69 mostra as diferenças de detecção dos círculos, comparando quadrados de 3x3, 11x11 e 21x21 pixels. O quadrado 3x3 gerou falhas na detecção, pois embora a circunferência esquerda tenha sido detectada pelo software, o estabelecimento de um alto padrão de confiança levou o computador a descartá-la, por essa razão ela não é mostrada na figura. O quadrado de 11x11, ou seja 0,57% do comprimento, foi bem-sucedido na detecção. A última imagem mostra um quadrado de 21x21, ou 1,09 % do comprimento, onde também foi possível detectar a circunferência.

Figura 69 – Frame analisada com diferentes quadrados para o Canny, 3x3, 11x11 e 21x21.

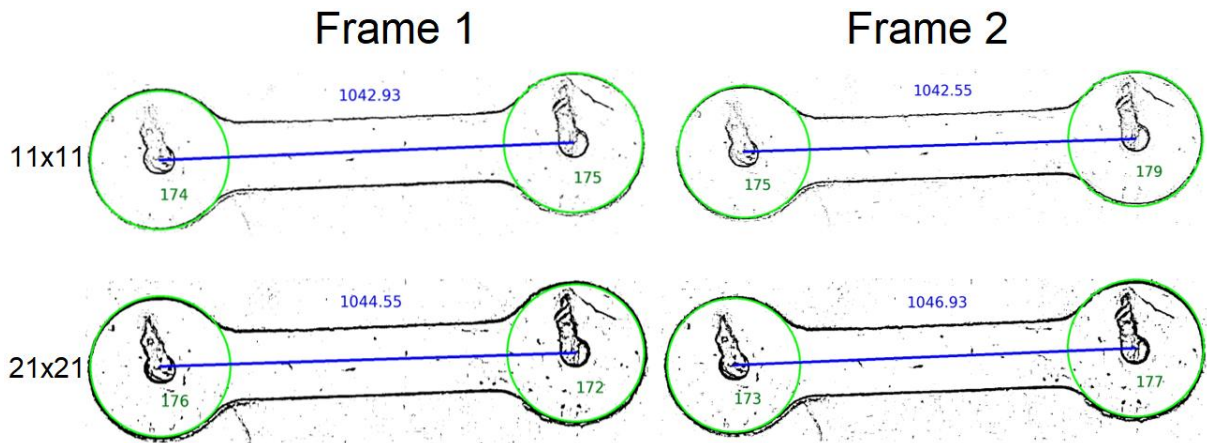


Autor: Próprio.

O ruído mais elevado não é tão ruim quanto perder a detecção de um frame, mas gera uma flutuação maior no resultado. Considerando que o intervalo entre uma imagem e outra é de 0,016 s, as imagens fora da temperatura de sinterização idealmente deveriam apresentar as medidas de comprimento bastante próximas, mas na prática não é o que ocorre. A Figura 70 compara *frames* subsequentes, denominados 1 e 2, analisados através de quadrados de 11x11 e 21x21 pixels. Pode-se notar que no primeiro caso houve uma variação de -0,036%, enquanto no segundo foi de 0,228%.

Ao utilizar um quadrado adequado, com tamanho da aresta em pixels próximo a 0,5% do comprimento da figura, as variações são minimizadas. Um quadrado exagerado aumenta esse erro devido à geração de linhas mais espessas.

Figura 70 – Progressão de frames analisadas com quadrados de 11x11 e 21x21.

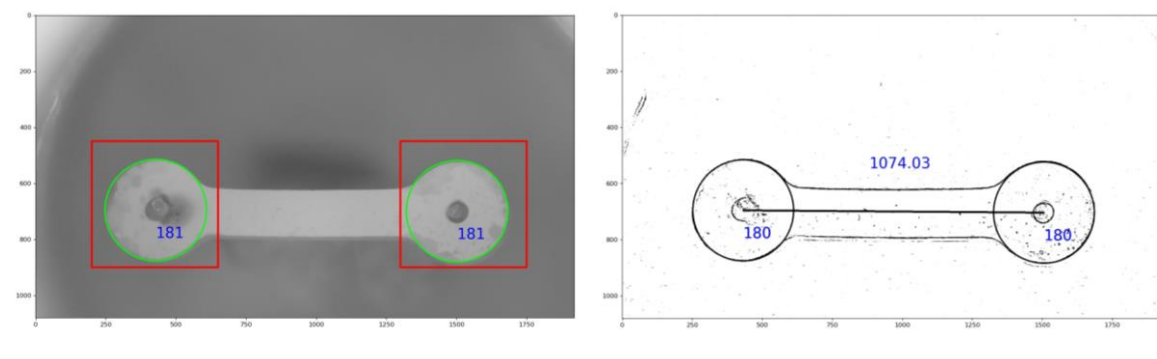


Autor: Próprio.

Outro ponto a ser destacado está na ideia de limitar a área de buscas. O resultado disso foi acima do esperado, pois não apenas reduziu o tempo de análise de forma considerável ao remover da análise a maior parte da imagem, como também evitou diversos falsos positivos, que na maioria dos casos eram ignorados pelo algoritmo, mas com o aumento do brilho devido ao *Flash* geravam muitos dados errados. Na

Figura 71, do lado esquerdo, é possível notar as áreas de busca (em vermelho), que são definidas manualmente pelo operador do experimento, isso é, o operador define a região onde as extremidades dos corpos de prova estão localizadas durante todo o experimento e as circunferências detectadas (em verde), no lado direito, o mesmo corpo de prova após o tratamento de detecção de bordas, com as indicações das circunferências e a distância entre os raios.

Figura 71 – Análise do frame do corpo de prova (DS02).

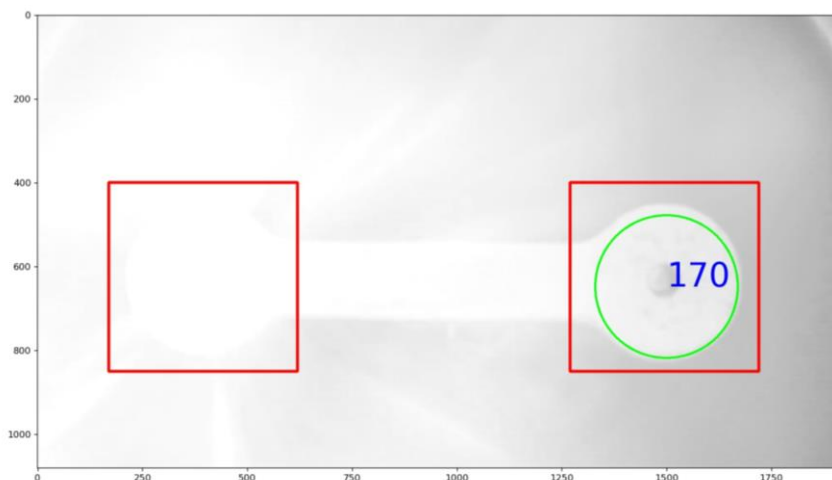


Autor: Próprio.

Embora o estabelecimento do algoritmo de limiarização correto e a definição adequada dos parâmetros tenham resultado em um software de alta confiabilidade, um erro ainda pode ocorrer durante os ensaios, na região do cátodo no instante onde o *Flash* inicia, saturando localmente a imagem. A câmera leva alguns milissegundos para se adaptar ao brilho intenso, durante o que as imagens registradas não possuem contraste adequado para a limiarização. Assim, não é possível detectar algumas das circunferências e outras são detectadas de modo errado, diferente da esperada. A Figura 72 mostra um exemplo em que a circunferência do lado esquerdo não foi detectada e a do lado direito está errada, não correspondendo à extremidade do corpo de prova.

Esse ainda é um problema recorrente nos experimentos, mas isso afeta apenas poucos *frames* do vídeo, sendo possível ignorar esses resultados. A solução desse problema dependeria de câmeras bastante avançadas e caras, capazes de variar a abertura do obturador de modo praticamente instantâneo.

Figura 72 – Análise do corpo de prova durante o Flash Sintering.



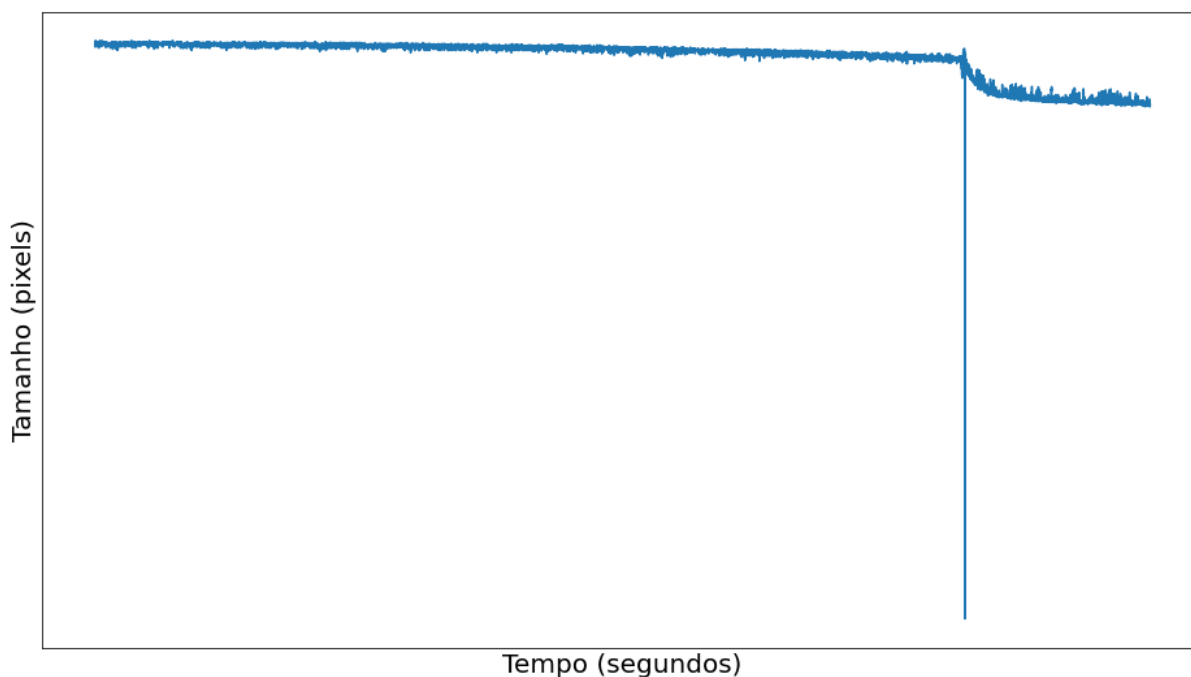
Autor: Próprio.

5.5. Software – Validação dos resultados

A segunda parte do desenvolvimento do software visou encontrar soluções para os problemas que ainda restaram da primeira parte, como frames sem leitura, detecção incorreta e, por fim, suavizar um pouco a curva de retração, minimizando os ruídos gerados. Os erros ocorrem majoritariamente durante as variações de luminosidade, como demonstra a Figura 73, onde é notável um ponto fora da curva

no instante em que ocorreu o *Flash*.

Figura 73 – Corpo de prova com um ponto de detecção errada no momento do Flash



Autor: Próprio.

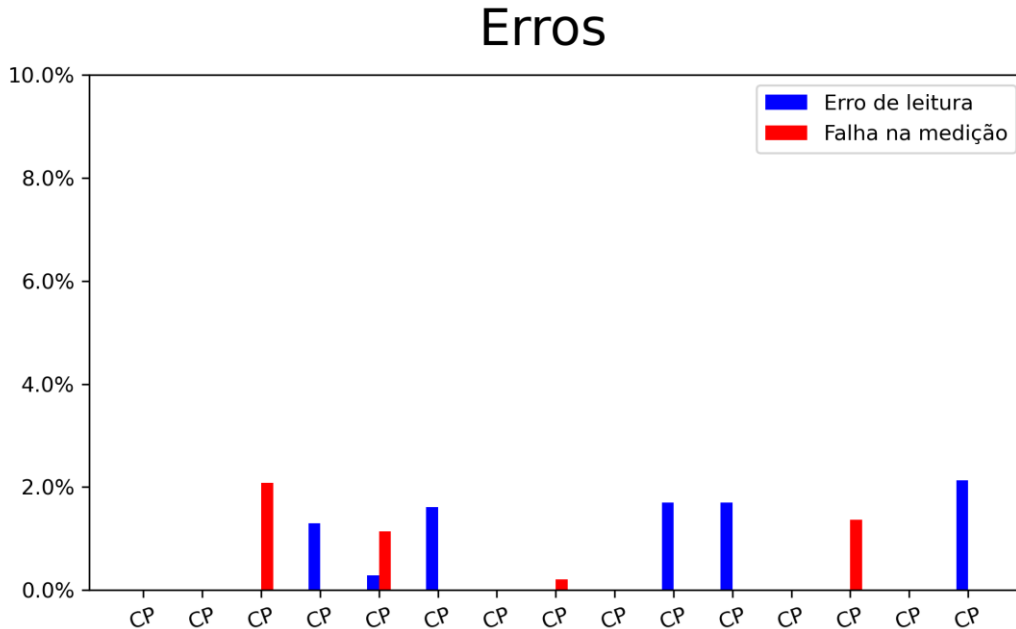
Esses erros foram divididos em dois tipos. O primeiro é chamado “erro de leitura” e indica o momento em que ao menos uma circunferência é inexistente. Essa situação normalmente ocorre no instante de início do *Flash*, onde o aumento do brilho pode ofuscar a detecção de parte do corpo de prova, resultando em uma medida da distância entre os centros das circunferências de 0 pixels. A correção, nesse caso, envolve apenas deletar o valor incorreto. Como o tempo e a temperatura já estão correlacionadas com cada medida de retração, o simples ato de remover uma linha da tabela não gera perda de sincronia.

O segundo tipo de erro foi chamado de “falha de medição”. Nesse erro foram incluídos todos os pontos cuja distância em relação ao *frame* imediatamente anterior foi superior a 0,5%. Essa falha ocorre quando uma circunferência diferente da esperada foi detectada, o que normalmente ocorre nas proximidades do *Flash* e o aumento do brilho não impede a detecção da circunferência, mas gera uma detecção incorreta.

A Figura 74 mostra a proporção de detecções erradas para os diferentes tipos

de erro. Para os corpos de prova utilizados, os maiores erros foram inferiores a 2,25%, ou seja, no mínimo 97,75% dos frames filmados ou fotografados foram corretamente analisadas pelo algoritmo descrito.

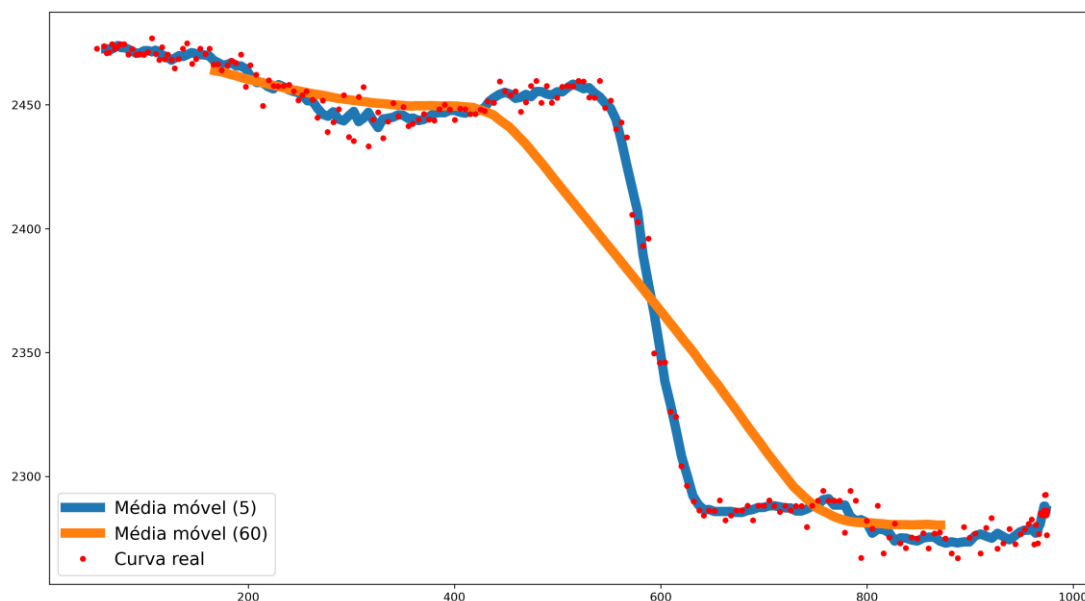
Figura 74 – Taxas de erro na detecção das imagens dos corpos de prova.



Autor: Próprio.

Após a validação do algoritmo de detecção e medida, uma média móvel dos resultados de retração foi calculada para os corpos de prova tratados para *Flash Sintering*. Um valor baixo para o período da média gera resultados com muito ruído, enquanto um intervalo longo altera o comportamento real, dando a aparência de que o corpo de prova levou muito mais tempo para sinterizar. O valor de 5 períodos se mostrou adequado para a medição. A Figura 75 compara os valores reais, a média móvel de 5 períodos (0,0833 segundo) e a de 60 períodos (1 segundo)

Figura 75 – Dados originais (em vermelho) e suavizados (em azul e laranja).

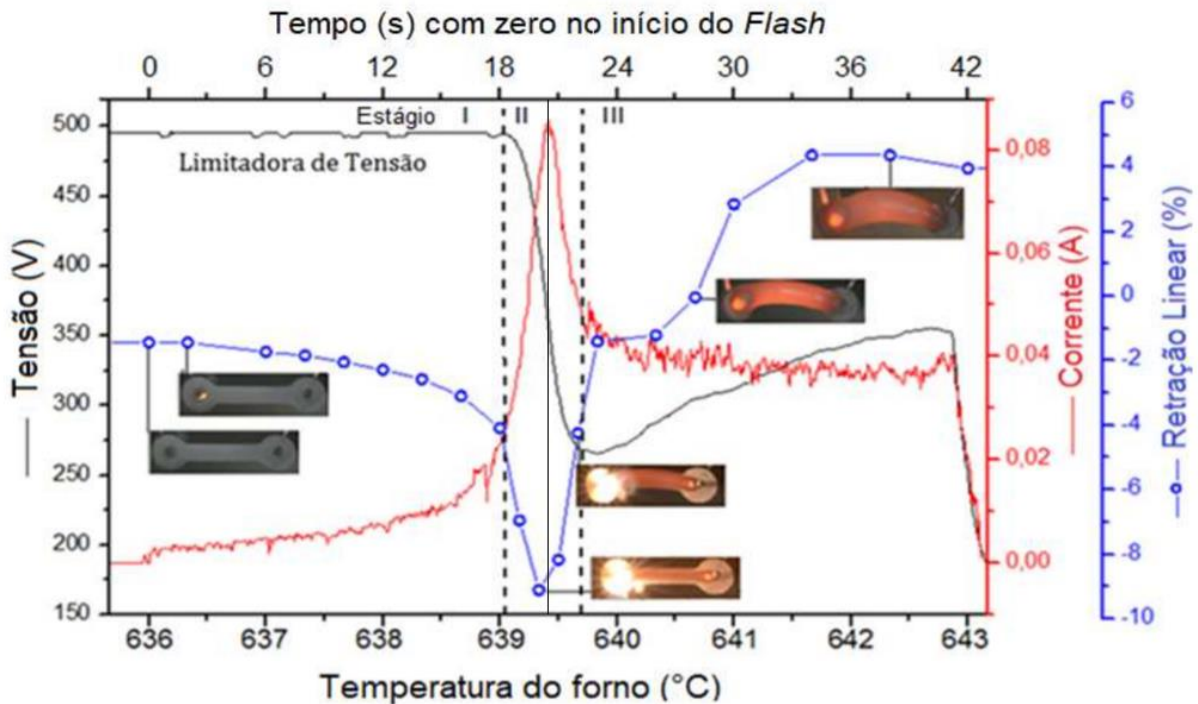


Autor: Próprio.

5.6. Comportamento elétrico

Os estudos de *Flash Sintering* em compactos de vidro de janela em pó realizados por Bacha [11] indicaram um ponto ideal de corte de corrente através da análise da retração linear e da corrente aplicada, conforme mostra a Figura 76. Ao verificar o ponto de máxima retração, Bacha estipulou o nível máximo de corrente em 0,08 A (indicado na imagem como uma linha vertical), o que permitiu a sinterização sem a formação de espuma ou amolecimento do compacto com perda de formato através da inércia térmica.

Figura 76 – Retração linear do vidro de janela comercial e corrente em função da temperatura.

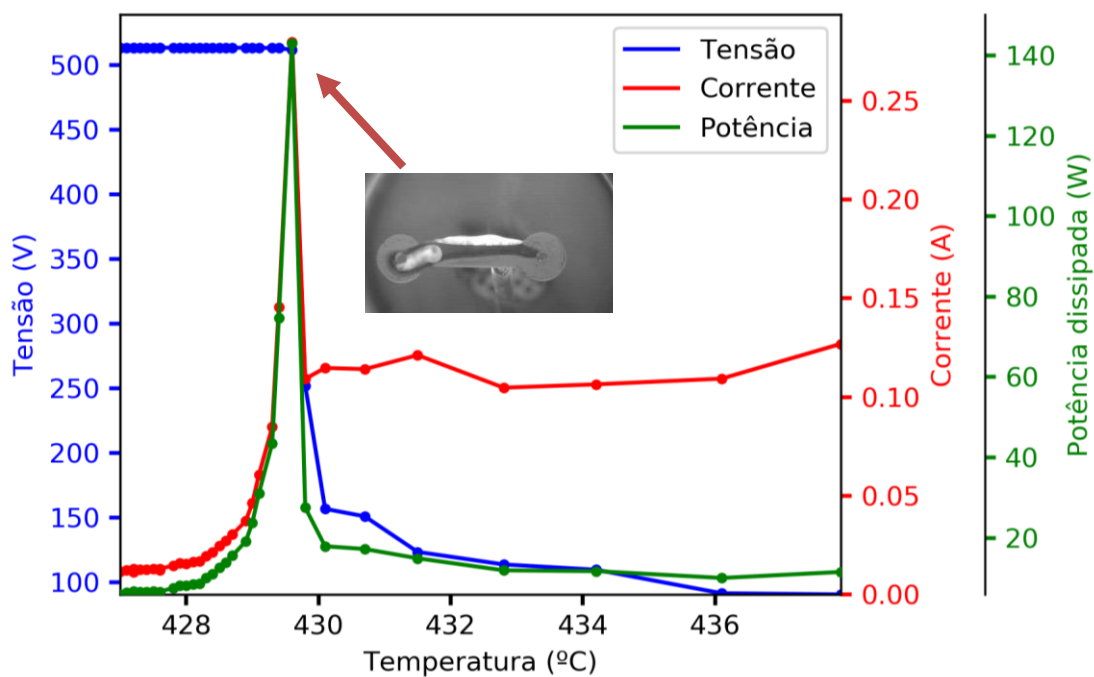


Autor: Marcelo Bacha. [11]

O LS2 e o S70L30 apresentam um rápido aumento da condutividade elétrica com a temperatura, e a corrente aumenta consideravelmente em frações de segundos. No ensaio da

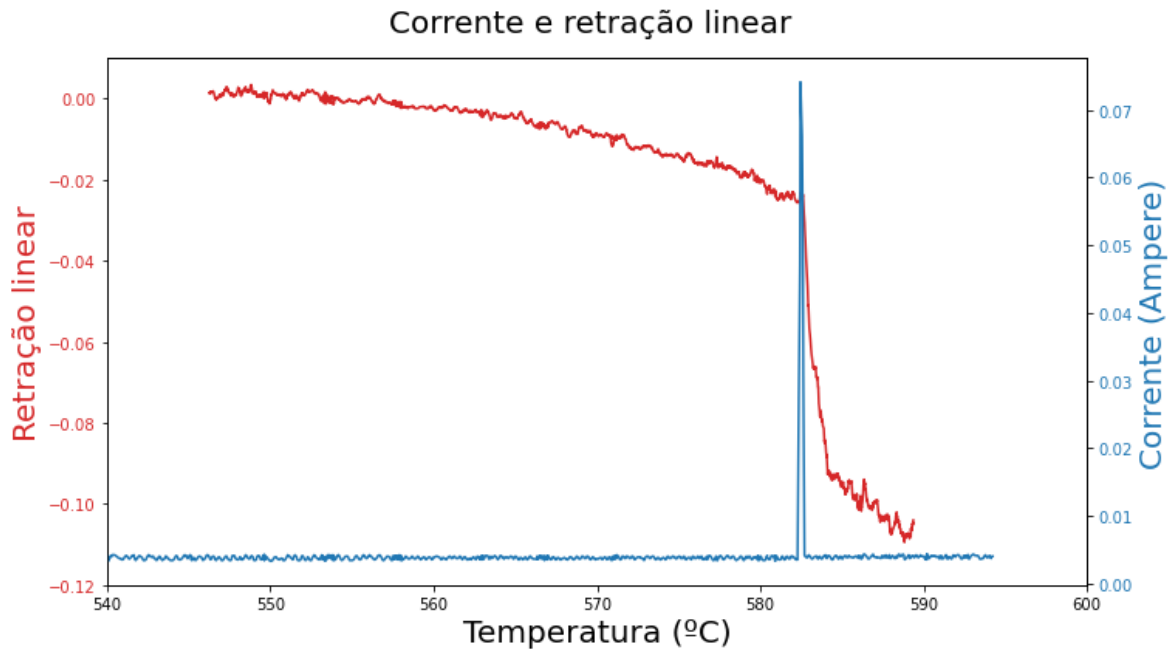
Figura 77, um limite de 0,15 A para a corrente foi estabelecido de modo arbitrário, tomando por base um valor um pouco acima do obtido por Bacha. A potência dissipada, calculada através da multiplicação entre a corrente e a diferença de potencial, superou 140 W, levando à fusão do eletrodo e do corpo de prova.

Figura 77 – Corrente elétrica, tensão e potência em função da temperatura para o LS2.



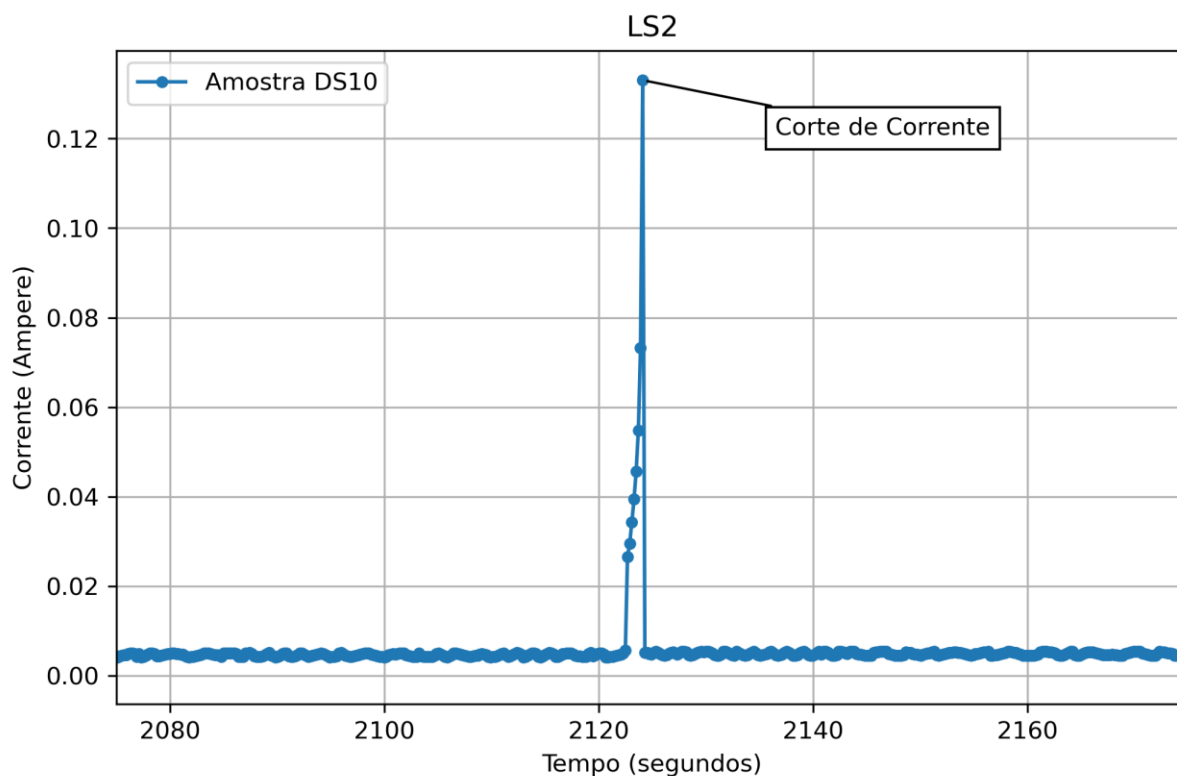
Autor: Próprio.

Ensaio posteriores, mais bem controlados, como o mostrado na Figura 78, onde o limite de corrente foi 0,07 A, permitiram que a retração ocorresse de modo satisfatório.

Figura 78 – Retração linear do LS2 e corrente em função da temperatura.

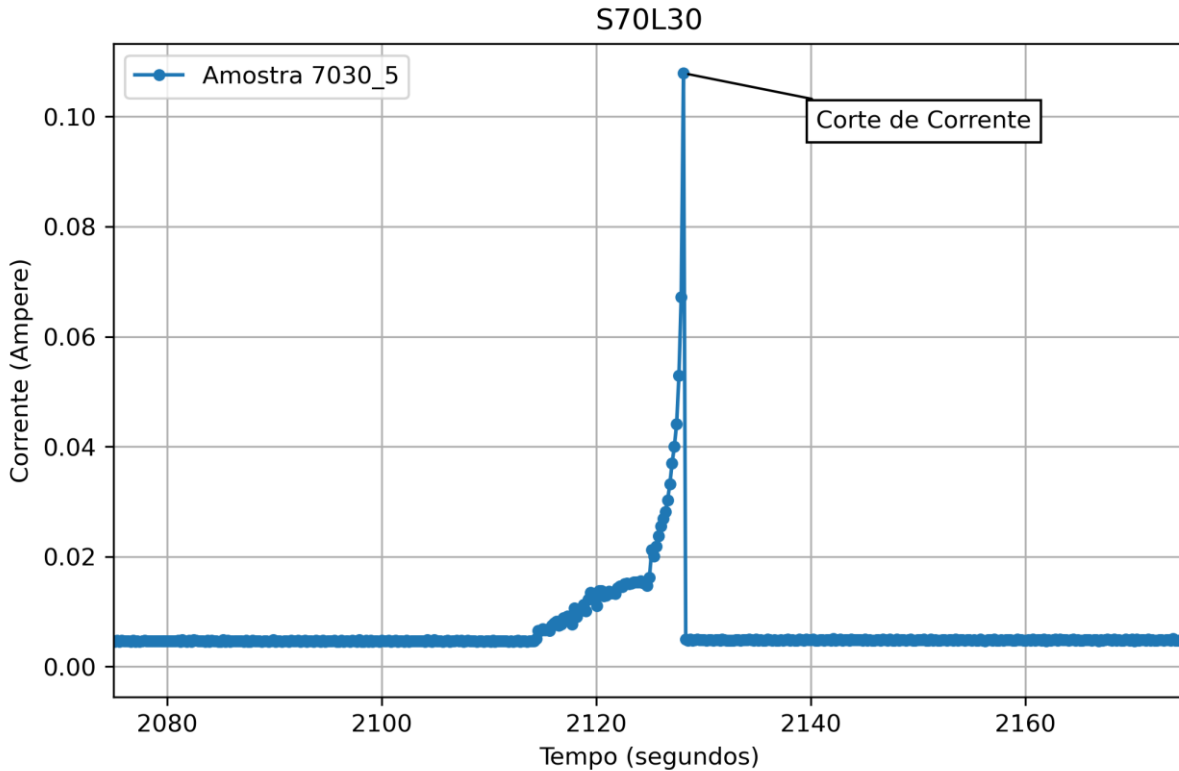
Autor: Próprio.

Após diversas análises, ficou estabelecido um valor máximo para a corrente em 0,10 A, como mostra a Figura 79. O tempo desde o início do crescimento rápido da condutividade, até alcançar o limite definido é de menos de 2 s. Nesse intervalo, a corrente sai de um valor muito próximo a zero e atinge 0,133 A. Cabe lembrar que embora o corte devesse ocorrer em 0,1 A, no tempo entre duas leituras (202 ms) a corrente aumenta de 0,073 A para 0,133 A.

Figura 79 – Corrente elétrica em função do tempo para o LS2.

Autor: Próprio.

Como esperado, o S70L30 apresenta menor crescimento da condutividade quando comparado ao LS2, entretanto, o aumento também é expressivo. A Figura 80 mostra que, diferente do LS2, onde o aumento de corrente é praticamente instantâneo, para o 7030 o crescimento observado teve um início mais lento, ainda que posteriormente a aceleração ocorresse nos mesmos moldes do LS2.

Figura 80 – Corrente elétrica em função da temperatura para o 7030.

Autor: Próprio.

5.7. Mecanismo de condução elétrica

A presença de campo elétrico induz a corrente elétrica em um corpo. A passagem de corrente por um meio que apresenta resistência elétrica se traduz em aquecimento por efeito Joule, resultando em aquecimento.

A análise frame a frame mostra que esse aquecimento ocorre a partir de um caminho inicial de condução, como mostra a Figura 81, e não por toda a seção transversal da amostra. Essa região indica o caminho de menor resistência elétrica com a diferença de potencial. A região mais quente passa a conduzir calor para seu entorno.

Figura 81 – Início do aquecimento por passagem de corrente elétrica.



Autor: Próprio.

O corte de corrente no momento certo resulta na dispersão do calor gerado pela passagem de corrente inicial e aquecimento mais homogêneo por todo o material entre os eletrodos, como mostra a Figura 82.

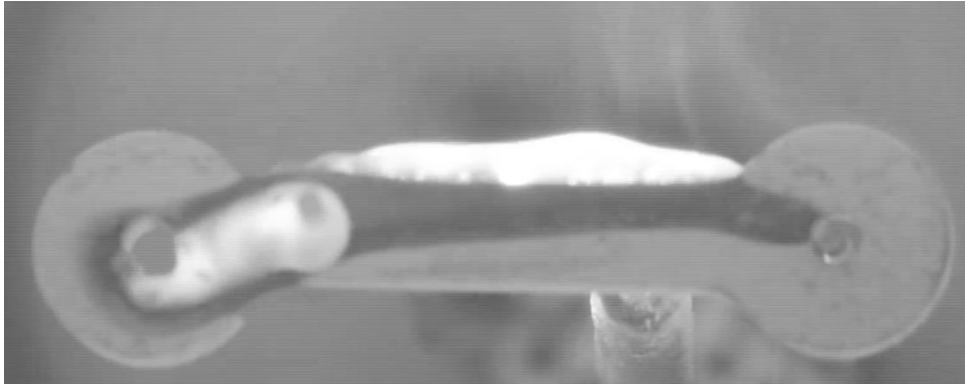
Figura 82 – Região do corpo uniformemente aquecido.



Autor: Próprio.

O corte no momento errado ou a falta do mesmo são problemáticos. A região aquecida apresenta maior mobilidade para a condução de corrente elétrica e dessa forma a região continua a aquecer, enquanto outras regiões ainda estão frias. O resultado é uma região superaquecida, onde o material chega a borbulhar e vapor é liberado do corpo de prova, como pode ser notado na Figura 83.

Figura 83 – Corpo de prova com formação de bolhas devido ao superaquecimento.



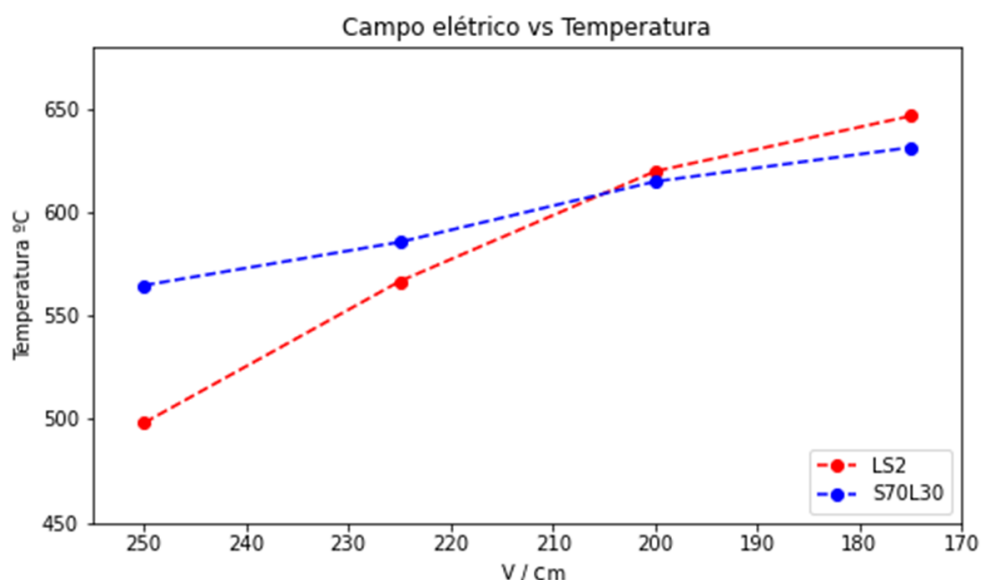
Autor: Próprio.

5.8. LS2 e S70L30

O lítio presente na amostra é o principal responsável pela condução de corrente elétrica na amostra, que deve ser majoritariamente iônica. Dessa forma, espera-se que a maior concentração desse íon no LS2 levasse a uma menor temperatura de *Flash Sintering*, o que de fato foi observado para campos elétricos mais intensos, como 250 V/cm. Nesse nível de campo elétrico, a temperatura necessária para o início da passagem intensa de corrente foi aproximadamente 65 °C mais baixa no LS2 que no S70L30. No entanto, a 200 V/cm a diferença caiu para apenas 5 °C e para 175 V/cm essa temperatura foi 15 °C mais baixa para o S70L30, como mostra a Figura 84.

Dessa forma é possível concluir que a intensidade do campo elétrico afeta diferentemente a temperatura de início de flash sintering para diferentes concentrações de lítio. Não necessariamente o aumento da concentração de lítio resulta em diminuição da temperatura de início do Flash. A inversão dos resultados abaixo de 200 V/cm, isto é, o S70L30 apresentar o início do *Flash Sintering* em uma temperatura mais baixa que o LS2, não era esperado. Abaixo de 175 V/cm não foi observada ocorrência de *Flash Sintering*.

Figura 84 – Comparação entre temperatura de *Flash Sintering* para o LS2 e o S70L30



Autor: Próprio.

Em campos elétricos mais elevados, o LS2 apresenta temperaturas de Flash inferiores ao S70L30, como esperado, mas foi surpreendente notar que a diferença entre as temperaturas de início para ambas as composições não apenas foi reduzida, mas se inverteu em campos elétricos de mais baixa intensidade.

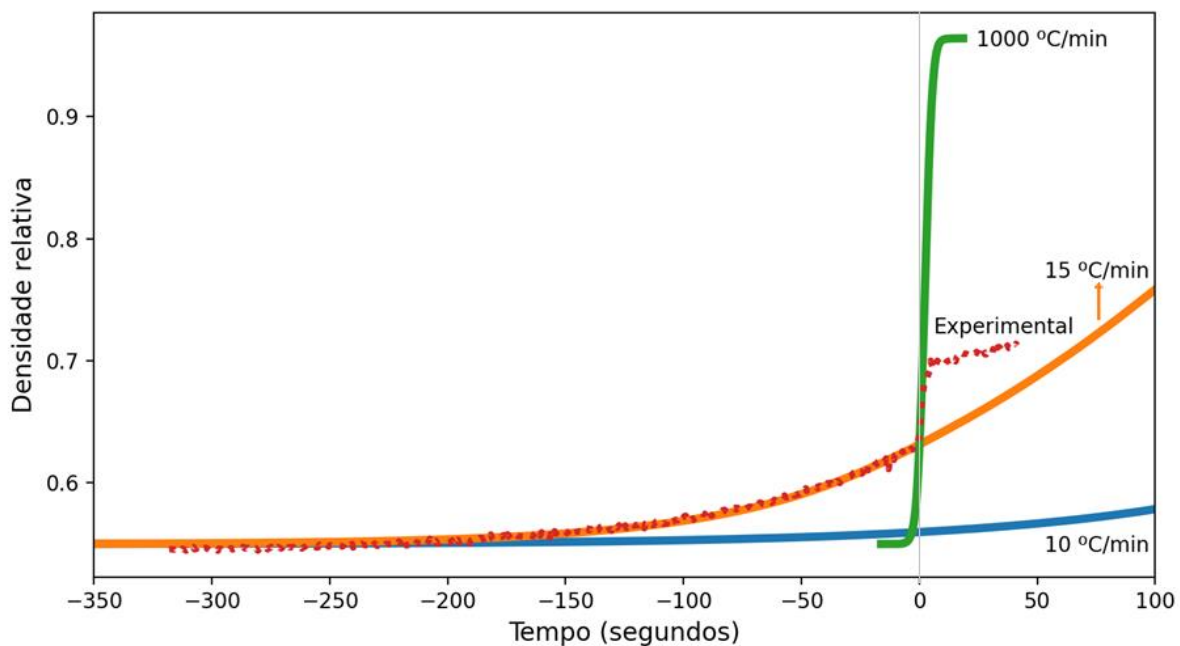
As diferentes distribuições granulométricas dessas amostras, no entanto, dificultam tirar conclusões. Será preciso repetir o estudo com amostras de mesmas granulometrias. Mesmo assim, é possível discutir preliminarmente os resultados. A razão mais provável para o comportamento observado é a cristalização. O maior teor de lítio do LS2 aumenta a taxa com que a superfície do material se cristaliza, e sabe-se que o Flash ocorre devido à condução na fase vítrea (mais condutora). Desse modo, em campos reduzidos, já esperava-se que a temperatura de Flash fosse maior para o LS2, ocasionando a cristalização parcial da amostra. O comportamento inesperado na qual o S70L30 apresenta menor temperatura de *Flash* quando comparado ao LS2, estaria relacionado à cristalização mais rápida do LS2, que por ter maior tendência à formação de cristais, apresentaria uma barreira maior para a condução elétrica, necessitando de maiores temperaturas para o início do processo.

5.9. Taxas de aquecimento

Através do modelo de Clusters, os resultados obtidos foram comparados com a teoria, visando estabelecer as taxas de aquecimento que o *Flash* proporcionou.

A Figura 85 mostra o comportamento do material durante o ensaio. O eixo horizontal mostra o tempo do experimento, cujo ponto de abscissa zero é dado pelo momento em que a corrente foi cortada. Distante do ponto de *Flash*, a taxa de aquecimento da amostra é compatível o aquecimento do forno a 10 °C/min (curva em azul). No intervalo entre 200 s antes e o instante do *Flash*, a taxa de aquecimento passa a seguir a curva laranja da figura, correspondendo à taxa de aquecimento de 15 °C/min. Isso indica que o aquecimento da amostra por efeito Joule ocorreu antes do *Flash*, ainda que pouco intenso, caracterizando o *FAST Sintering*. Logo após o *Flash*, a retração é acelerada e ocorre de maneira brusca, e a taxa de aquecimento atinge 1000 °C/min.

Figura 85 – Retração no *Flash Sintering* comparado com o modelo de Clusters.

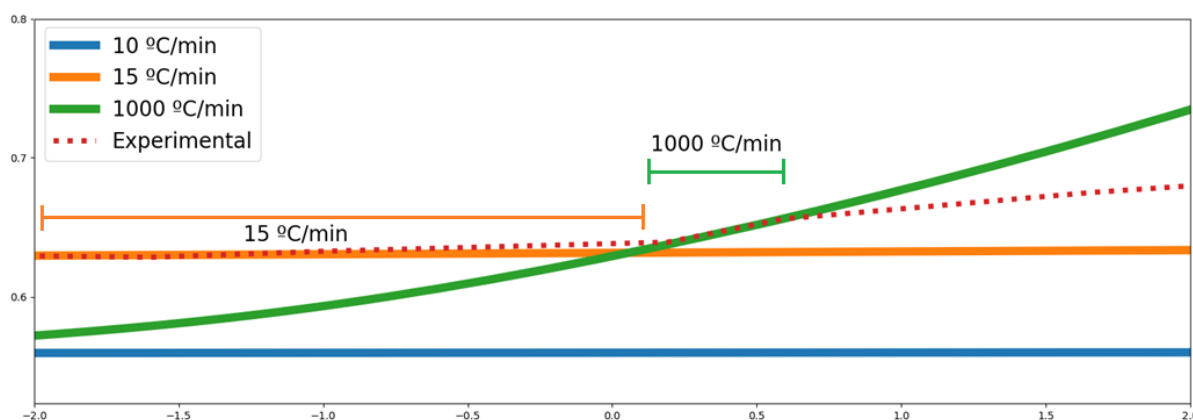


Autor: Próprio.

A Figura 86 mostra uma ampliação da Figura 85, onde se observa o tempo (relativo ao momento do *Flash*) que o aquecimento desvia da curva de 15 °C/min em 0 s e passa a ocorrer um aquecimento com taxa de 1000 °C/min, se mantendo por

cerca de 0,6 s, após o que a taxa de aquecimento reduzir novamente.

Figura 86 – Ampliação da retração no *Flash Sintering* comparado com o modelo de Clusters.



Autor: Próprio.

Esse aquecimento prévio possivelmente tem relação com os pequenos arcos que ocorrem antes do início do *Flash*, indicando ao menos um pouco de corrente, não necessariamente contínua e estacionária. Posteriormente, os arcos devido ao *Flash* cessam, o que pode ser devido ao aquecimento levar à cristalização do material em alguns pontos, barrando a condução elétrica. Esse fenômeno também foi observado por outros pesquisadores [11].

O sistema de análise de imagens utilizado nesse estudo permitiu observar muito mais frames e com intervalos cada vez menores. Com a comparação com o modelo de Clusters demonstrando que a taxa de aquecimento estava acima da taxa esperada, de 10 °C/min, antes do *Flash*, levanta-se a hipótese plausível de que os arcos elétricos intercorrentes transferem calor antes do *Flash*. O campo utilizado no experimento, de 200 °C/min pode ser o limite para a transição entre o *FAST Sintering* e o *Flash Sintering*.

Esse comportamento foi observado principalmente em amostras em baixo campo elétrico. Nem sempre a diferença da taxa de aquecimento foi a mesma. Para um corpo de prova de LS2 com 200 V/cm, a taxa de aquecimento chegou a 20 °C/min, para outro a 175 V/cm a taxa ficou abaixo de 15 °C/min, mostrando variação nos resultados. Para o S70L30, não foi possível comparar os resultados experimentais com os cálculos com o modelo de Clusters, devido à falta de dados da composição para tais cálculos. Mesmo assim foi possível perceber um aumento

na taxa de aquecimento um pouco inferior ao do LS2.

Uma explicação para esse fenômeno pode estar em dois fatores elétricos, a redução da resistência e o aumento do campo elétrico. Partículas que ainda não sofreram percolação tem uma região de contato mínima e, dessa forma, a resistividade é elevada. Ao ocorrer a percolação, a área de contato entre as partículas aumenta consideravelmente, abaixando a resistência à passagem de corrente. A Eq. 30 mostra a resistência elétrica R em função da resistividade ρ , do comprimento L e da área A da seção transversal da amostra, através da qual se pode analisar o experimento.

$$R = \left(\frac{\rho * L}{A} \right) \quad (30)$$

A resistência do corpo de prova é diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional à área de seção transversal. Devido à percolação, não apenas a área de contato entre partículas aumenta com a sinterização, como também o caminho de condução se torna mais linear, e os dois fatores se combinam para gerar a redução na resistência.

Outro fator elétrico relevante é o aumento do campo elétrico E , dado pela Eq. 31 em função da diferença de potencial U e a distância L

$$E = \left(\frac{U}{L} \right) \quad (31)$$

O campo elétrico é diretamente proporcional à diferença de potencial, que nesse ensaio permanece constante, e inversamente à distância, que sofre redução devido à retração por sinterização. Em alguns casos, essa retração linear passa de 2% no momento do Flash.

A combinação entre a queda de resistência e o aumento do campo é a causa mais provável da transição de FAST para Flash Sintering

Para resultados mais precisos serão necessários estudos mais aprofundados em trabalho futuros. É interessante verificar se o comportamento observado ocorre

em outros materiais. Além disso, é necessário aumentar a precisão dos sistemas utilizados. Para a leitura de corrente, o sistema atual possui um ruído de 0,001 a 0,005 A, mesmo em circuito aberto. Como não foram observadas variações significativas na corrente com o aumento da taxa de aquecimento, acredita-se que os valores de corrente são inferiores a esse ruído. Outra necessidade é aumentar a velocidade de aquisição de imagens de 60 fps para 120 fps, o que permitiria uma análise de retração com o dobro de imagens, permitindo um acompanhamento mais preciso.

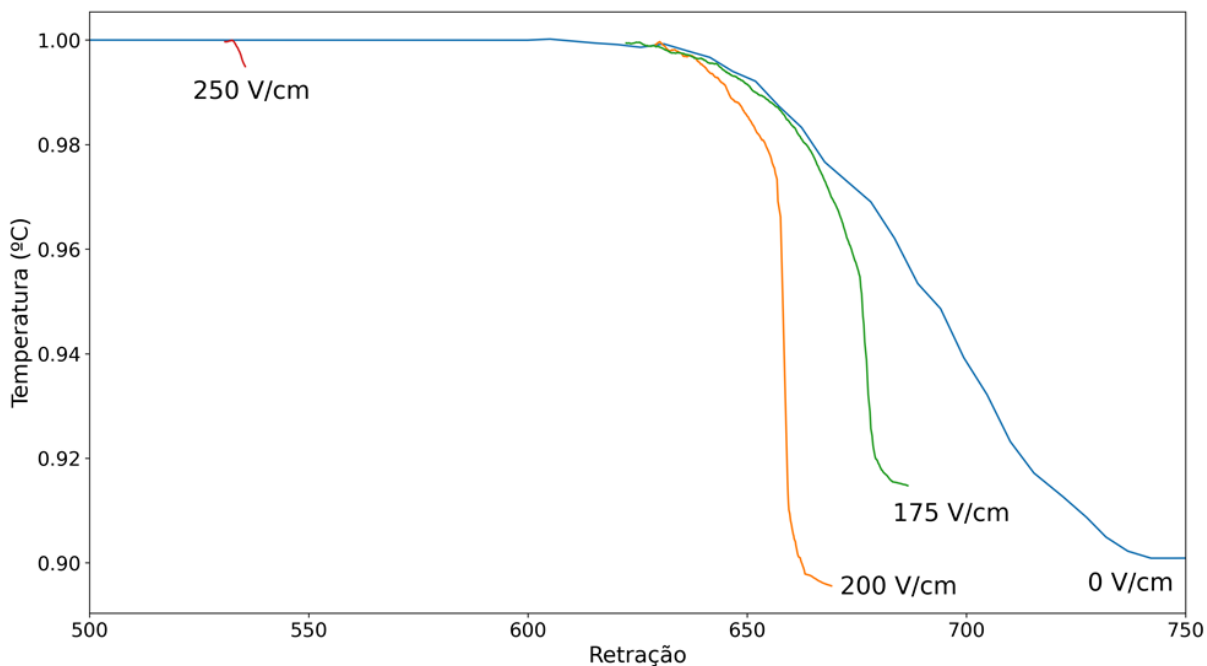
5.10. Sinterização

Com o domínio da análise de imagens para identificação e acompanhamento da retração linear do corpo de prova durante o Flash, bem como da medida das variáveis para observação de seu comportamento elétrico, diversas medidas foram realizadas, com diferentes campos elétricos, visando compreender os mecanismos do processo.

Experimentos sem a presença de campo elétrico serviram de grupo de controle. Além desses experimentos, foram realizados experimentos com os campos de 150, 175, 200, 225, 250 V/cm. Todos os experimentos foram realizados com corrente contínua em corpos de prova com 2 cm entre os eletrodos. Como já dito, abaixo de 175 V/cm o *Flash* não ocorreu.

Dos mais de 30 experimentos com campo elétrico de 250 V/cm, nenhum apresentou retração observável em um primeiro momento, levando à hipótese de que o LS2 não era adequado para o *Flash Sintering*. Uma análise mais fina mostrou, no entanto, que o LS2 pode ser sinterizado por *Flash Sintering* em campos elétricos menores. A Figura 87 mostra o comportamento da sinterização por Flash de amostras de LS2 para diferentes campos elétricos, indicando onde a retração ocorreu e qual sua porcentagem.

Figura 87 – Comparativo de retração para sinterização comum e diferentes campos elétricos



Autor: Próprio.

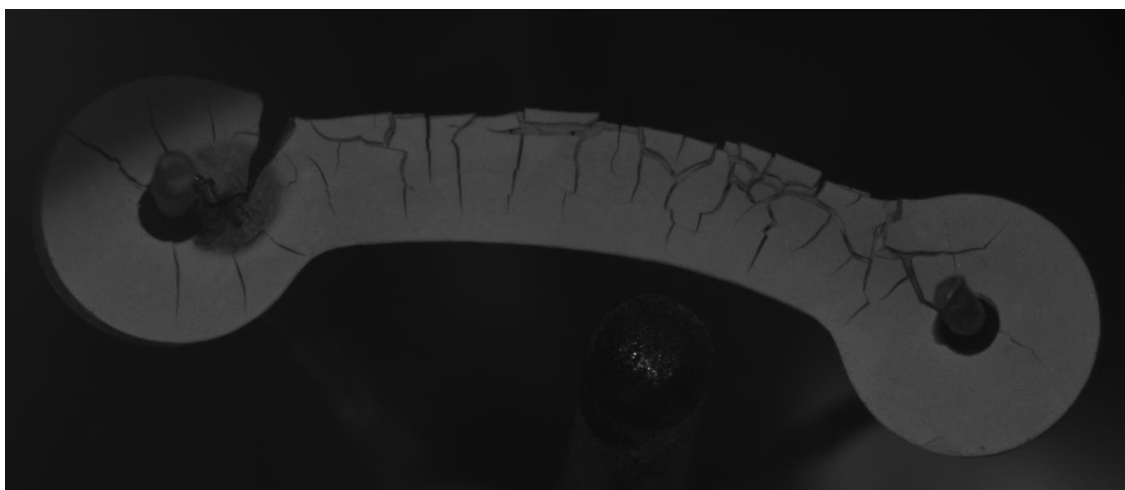
A análise da Figura 87 indica que o *Flash Sintering* não reduziu a temperatura de início de sinterização, mas acelerou fortemente o processo. Assim, parece ser necessário que o corpo de prova tenha a sinterização iniciada por tratamento térmico para que o Flash ocorra acelerando o processo. Outra possibilidade é utilizar o Flash Sintering para fabricar vitrocerâmicas LS2 de reduzida densidade relativa, tendo em vista que a sinterização do material não levou à densificação, resultando em um material com elevada porosidade.

O Flash com campo elétrico de 250 V/cm apresentou baixa retração. Alguns ensaios mantiveram o aquecimento mesmo após o Flash. Nota-se que o corpo de prova apresenta tendência de formar trincas e empenar, o que pode indicar que o aquecimento ocorreu majoritariamente nas regiões superficiais das partículas, promovendo a cristalização do material antes mesmo do início da sinterização.

A tentativa de seguir com o aquecimento das amostras com 250 V/cm de campo não funcionou. Como pode ser visto na Figura 88, os corpos de prova apresentaram grandes rachaduras, chegando inclusive a se desfazer durante o experimento. As trincas obtidas mostram algo curioso, a região superior do corpo de prova não retraiu e foi tensionada pela retração da região inferior, sem trincas,

indicando uma grande diferença na cristalinidade ao longo da seção transversal do corpo de prova. A região superior apresentou forte passagem de corrente, o que pode ter interferido na cristalização. Outra possibilidade está em relação à temperatura, a região superior sofreu taxas altíssimas de aquecimento, a região inferior também apresentou aquecimento elevado, mas um pouco menos brusco.

Figura 88 – Continuação do processo em um corpo de prova com 250 V/cm após o Flash Sintering



Autor: Próprio.

Com a análise da Figura 87, é possível concluir que a “janela” que permite o uso do processo envolve os campos elétricos que permitem a ocorrência do Flash Sintering apenas após cerca de 620 °C.

5.11. Modelo de Simulação do processo

O estudo do processo utilizando simulação como ferramenta de análise foi capaz de descrever muito bem o processo. Infelizmente não foi possível mensurar as variáveis necessárias para a simulação, mas todo o processo apresenta muita semelhança com a situação prática.

O estudo do *Flash* com transferência de calor indicou que o fato de o forno ter um pequeno gradiente de temperatura resulta em maior probabilidade de o início da condução ocorrer na parte superior do corpo de prova. Isso não tinha sido notado durante os experimentos, com a tendência clara obtida na simulação, os

experimentos foram reavaliados e foi constatado que o mesmo aconteceu na grande maioria dos corpos de prova. A Figura 89-B1 mostra essa situação, a região com maior passagem de corrente, e conseqüentemente mais aquecida, é a região superior da imagem.

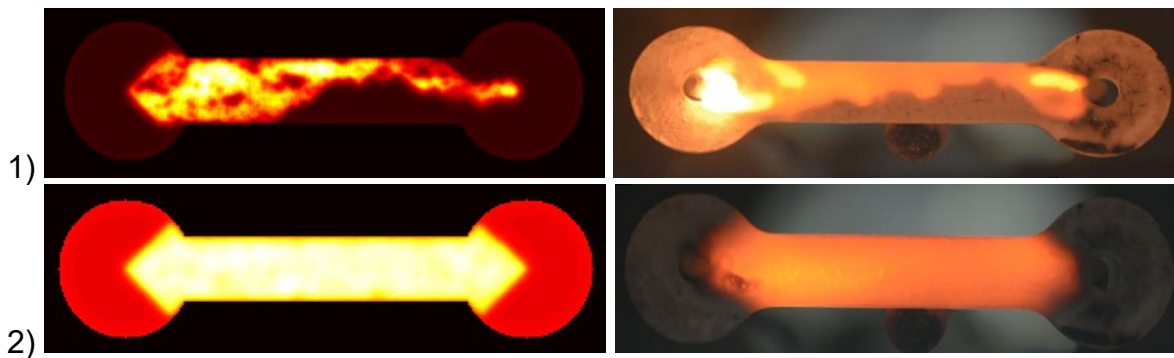
Outro aspecto é a forma com que o aquecimento se distribui. Nas medidas experimentais, é possível notar que, de início uma pequena linha está mais quente e nos próximos milissegundos a região com passagem de corrente cresce de modo não linear. O mesmo foi observado na simulação, pois a condução depende da percolação das partículas. O fenômeno pode ser observado na Figura 89-A1 e Figura 89-B1.

Algo que também não havia sido observado é que a condução de corrente forma algo próximo a um triângulo na região próxima ao eletrodo, com todas as simulações indicando o mesmo comportamento, assim como as observações experimentais e como mostram a Figura 89-A2 e a Figura 89-B2.

Figura 89 – Retração no *Flash Sintering* comparado com o modelo de Clusters.

A) Simulação.

B) Experimental



Autor: Próprio.

Um limitante para a aplicação do método está no poder computacional. O cálculo de um modelo simples chega a levar algumas horas desde o início do aquecimento até o *Flash*. Um modelo com uma matriz de tamanho mais adequado para simular a realidade não é possível de ser calculado em tempos aceitáveis com os computadores atualmente disponíveis. Dessa forma, o cálculo foi limitado à percolação de partículas com *Flash* ou a transferência de calor com *Flash* envolvendo apenas matrizes pequenas, para demonstrar a ideia. A junção de todos

os algoritmos é viável do ponto de vista de programação, mas inviável na execução com os atuais recursos computacionais, é necessário avaliar formas de otimização do algoritmo para encontrar uma forma aceitável de simular o processo.

Embora o modelo tenha sido capaz de nortear o comportamento do *Flash*, a análise do processo é dependente de diversas constantes que não foram devidamente mensuradas, como os dados de percolação, resistividade, condução térmica ar-material, entre outros. Mesmo com essa limitação, os resultados mostram um paralelo notável com a realidade, levando inclusive à identificação de fenômenos que de fato ocorriam, mas que não haviam sido notados. Dessa forma, os resultados qualitativos foram excepcionais, mas quantitativamente o modelo ainda precisa ser aprimorado, entretanto a lógica de análise aparenta estar correta e deve ser aprofundada.

6. CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um software de análise de imagens para determinar a evolução do *Flash Sintering* que apresentou excelentes resultados, aumentando consideravelmente a precisão das medidas e permitindo a observação de fenômenos ignorados devido à limitação dos mecanismos de medição utilizados anteriormente, tal como uma possível transição entre *FAST Sintering* e *Flash Sintering*.

Embora o sistema desenvolvido tenha apresentado bons resultados, os materiais escolhidos (LS2 e S70L30) apresentaram crescimento rápido de condutividade, isso impediu um estudo mais adequado dos limites de corrente.

A diferença de granulometria das amostras impediu uma comparação direta, mas aparentemente a sinterização via Flash ocorre em temperaturas mais altas para o S70L30 em baixos campos (abaixo de 200 V/cm), mas o LS2 passa a ocorrer em temperaturas mais altas em campos acima de 200 V/cm. Abaixo de 150 V/cm nenhuma das duas composições apresentou *Flash Sintering*.

Os cálculos da cinética de sinterização pelo modelo de Clusters de amostras processadas por *Flash Sintering*, deixando a taxa de aquecimento como fator de ajuste, apresentaram grande similaridade com os resultados experimentais. A taxa

de aquecimento no momento do Flash alcançou 1000 °C/min para campos de 200 V/cm nas amostras de LS2.

O *Flash Sintering* tem sido uma promessa no campo do processamento de materiais cerâmicos, no entanto, o domínio da técnica ainda não está completo. Para tirar proveito dos benefícios do processo para vidros, é necessário estudar com mais profundidade os mecanismos de sinterização por *Flash* desse tipo de material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No estudo do processo, o uso de algoritmos de visão computacional já se mostrou eficaz e indispensável na detecção e análise do *Flash Sintering*. O aprofundamento do estudo utilizando vidros estequiométricos e não estequiométricos com propriedades conhecidas para a determinação das cinéticas de sinterização por fluxo viscoso e cristalização, mas mais resistivos que o LS2 e o S70L30, deverá trazer mais compreensão sobre o fenômeno.

Um estudo futuro deverá focar em reproduzir os parâmetros físicos de amostras de diferentes composições, como o controle da granulometria em todas as amostras, maximizando a comparabilidade dos resultados.

O uso de dois materiais com composições próximas levou a algumas hipóteses que poderiam ser mais bem explicadas com o estudo de outras composições no mesmo sistema. Assim, uma possível sugestão é complementar o trabalho realizado com mais algumas composições próximas ao LS2.

Por fim, a análise qualitativa do procedimento de simulação elaborado apresentou resultados melhores do que o esperado na representação da realidade, um estudo quantitativo desse algoritmo pode trazer benefícios no estudo do *Flash Sintering*.

8. REFERÊNCIAS

- [1] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, vol. 716. Springer, 2007.
- [2] E. D. Zanotto, “Bright future for glass-ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 89, no. 8, pp. 19–27, 2010.
- [3] R. D. Rawlings, J. P. Wu, and A. R. Boccaccini, “Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 733–761, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6554-3.
- [4] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering*, vol. 5. John Wiley & Sons NY, 2011.
- [5] M. O. Prado and E. D. Zanotto, “Glass sintering with concurrent crystallization,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, no. 11, pp. 773–786, 2002.
- [6] G. C. Kuczynski, “Study of the sintering of glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 12, pp. 1160–1163, 1949.
- [7] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, “Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850 C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, 2010.
- [8] J. A. Downs and V. M. Sglavo, “Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, doi: 10.1111/jace.12281.
- [9] O. Guillon *et al.*, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.
- [10] M. Cologna, A. L. G. Prette, and R. Raj, “Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750° C for possible use in SOFC manufacturing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 2, pp. 316–319, 2011.
- [11] M. G. Bacha, “Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico.” Universidade de São Paulo.
- [12] M. O. Prado, M. Biesuz, M. Frasnelli, F. E. Benedetto, and V. M. Sglavo, “Viscous flow flash sintering of porous silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 476, pp. 60–66, 2017.
- [13] M. O. Prado, E. D. Zanotto, and R. Müller, “Model for sintering polydispersed glass particles,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 279, no. 2–3, pp. 169–178, 2001.
- [14] F. A. Santos, “Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica,” 2013.
- [15] A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*. Elsevier, 2013.
- [16] I. AMATO, “Island of Glass,” *MRS Bull.*, vol. 22, no. 12, p. 54, 1997.
- [17] J. B. L. B. DAVID, “Elusive decisions: A case study of intuitive strategic decision Making in the exploitation of the Pilkington Float glass process, 1952-1987.” Citeseer, 2007.
- [18] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, pp. 490–495, 2017.
- [19] S. Krüger and J. Deubener, “The TTT curves of the heterogeneous and homogeneous crystallization of lithium disilicate—a stochastic approach to crystal nucleation,” *Front. Mater.*, vol. 3, p. 42, 2016.
- [20] M. LF Nascimento, “Centenary of a Serendipitous Inventor: Stookey and a Short Statistical Overview of Photosensitive Glass & Glass-Ceramics Science and Technology,” *Recent Patents Mater. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 33–44, 2016.
- [21] A. R. Boccaccini, “Machinability and brittleness of glass-ceramics,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 65, no. 1–3, pp. 302–304, 1997.
- [22] H. Bach, *Low thermal expansion glass ceramics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [23] L. Alkadi and N. D. Ruse, “Fracture toughness of two lithium disilicate dental glass ceramics,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 116, no. 4, pp. 591–596, 2016.
- [24] G. H. Beall, “Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915–2014): Pioneering Researcher and Adventurer,” *Front. Mater.*, vol. 3, p. 37, 2016.
- [25] J. Deubener and W. Höland, “Nucleation and crystallization of glasses and glass-ceramics,”

- Front. Mater.*, vol. 4, p. 14, 2017.
- [26] E. Bernardo, "Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 29, pp. 3486–3490, 2008.
- [27] I. Gutzow, R. Pascova, A. Karamanov, and J. Schmelzer, "The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 21, pp. 5265–5273, 1998.
- [28] R. A. Eppler, "Glass formation and recrystallization in the lithium metasilicate region of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 2, pp. 97–101, 1963.
- [29] K. Thieme and C. Rüssel, "CeO₂ and Y₂O₃ as nucleation inhibitors in lithium disilicate glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 989–999, 2016.
- [30] P. C. Soares Jr, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, and H. Jain, "TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, no. 1–3, pp. 217–227, 2003.
- [31] M. L. F. Nascimento, "Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros.," 2004.
- [32] J. J. Tuzzeo, "Effects of pressure on kinetics of crystal nucleation in lithium disilicate glass." The Ohio State University, 1976.
- [33] M. L. F. Nascimento, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and A. S. Abyzov, "Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 19, p. 194703, 2011.
- [34] F. Lodesani, M. C. Menziani, K. Maeda, Y. Takato, S. Urata, and A. Pedone, "Disclosing crystal nucleation mechanism in lithium disilicate glass through molecular dynamics simulations and free-energy calculations," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–14, 2020.
- [35] R. I. Smith, R. A. Howie, A. R. West, A. Aragón-Piña, and M. E. Villafuerte-Castrejón, "The structure of metastable lithium disilicate, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 46, no. 3, pp. 363–365, 1990.
- [36] A. Romero-Serrano, A. Hernández-Ramírez, J. López-Rodríguez, A. Cruz-Ramírez, M. Pérez-Labra, and E. Rivera-Salinas, "Modelling of viscosity of melts containing iron oxide in ternary silicate systems," *Mater. Res.*, vol. 23, no. 1, 2020.
- [37] A. A. Campos and A. Rodrigues, *Effect of crystallization on the electrical conductivity of lithium disilicate glasses*. 2002.
- [38] J. Hlavac, "Melting temperatures of refractory oxides: Part I," *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 681–688, 1982.
- [39] T. K. Gupta, "Sintering of MgO: Densification and grain growth," *J. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 25–32, 1971.
- [40] A. G. P. da Silva and C. Alves Júnior, "A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização," *Cerâmica*, vol. 44, no. 290, pp. 225–232, 1998.
- [41] R. M. German and R. M. German, "Thermodynamic and Kinetic treatments," *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.*, pp. 183–226, 2014.
- [42] R. M. C. V. Reis, "Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros," 2012.
- [43] D. do Carmo Vieira¹ and O. B. G. de Assis, "CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A SINTERIZAÇÃO VISCOSA E A FORMAÇÃO DE POROS NO PROCESSAMENTO DE FILTROS DE VIDRO DE INTERESSE DA AGROINDÚSTRIA."
- [44] J. J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension," *J. phys.*, vol. 9, p. 385, 1945.
- [45] O. Pokluda, C. T. Bellehumeur, and J. Vlachopoulos, "Modification of Frenkel's model for sintering," *AIChE J.*, vol. 43, no. 12, pp. 3253–3256, 1997.
- [46] H. E. Exner and G. Petzow, "Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres," in *Sintering and catalysis*, Springer, 1975, pp. 279–293.
- [47] J. K. Mackenzie and R. Shuttleworth, "A phenomenological theory of sintering," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 62, no. 12, p. 833, 1949.
- [48] M. O. Prado, C. Fredericci, and E. D. Zanotto, "Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331,

- no. 1–3, pp. 145–156, 2003.
- [49] R. Müller, M. Kirsch, and H. Lorenz, “Surface crystallization a limiting effect of sintering glass powders,” in *Proceedings of 15th congress on Glass, Leningrad*, 1989, vol. 3, pp. 334–338.
- [50] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. Teng, and D. L. Johnson, “Combined-stage sintering model,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1129–1135, 1992.
- [51] E. Zanutto and M. Prado, “Concurrent Sintering and Crystallization of Glass Spheres,” *Glas. Sci. Technol. Glas. Berichte*, vol. 73, pp. 194–196, Jan. 2000.
- [52] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, vol. 17. John Wiley & Sons, 1976.
- [53] L. Page and S. Brin, “Scholar Google,” 2021. <https://scholar.google.com.br/> (accessed May 01, 2021).
- [54] “Lucideon,” [Online]. Available: <https://www.lucideon.com/materials-technologies/flash-sintering/tileware-applications>.
- [55] G. C. Wei and J. Walsh, “Rapid sintering method for producing alumina-titanium carbide composites.” Google Patents, Aug. 30, 1994.
- [56] L. B. Caliman, “Sinterização Flash do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos,” USP, São Paulo, 2015.
- [57] W. Straka, S. Amoah, and J. Schwartz, “Densification of thoria through flash sintering,” *MRS Commun.*, vol. 7, no. 3, p. 677, 2017.
- [58] C. T. McLaren, C. Kopatz, N. J. Smith, and H. Jain, “Development of highly inhomogeneous temperature profile within electrically heated alkali silicate glasses,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, 2019.
- [59] T. Höche, R. Keding, C. Rüssel, and R. Hergt, “Microstructural characterization of grain-oriented glass-ceramics in the system Ba₂ TiSi₂O₈-SiO₂,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 195–208, 1999.
- [60] H. Ibach and H. Lüth, “An Introduction to Principles of Materials Science,” *Solid State and Physics*, Springer, Berlin, p. 244, 1995.
- [61] O. Levenspiel, *Engineering flow and heat exchange*. Springer, 2014.
- [62] K. S. N. Vikrant, H. Wang, A. Jana, H. Wang, and R. E. García, “Flash sintering incubation kinetics,” *npj Comput. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [63] A. dos Santos Ferreira *et al.*, “Inteligência artificial como método complementar na avaliação da qualidade fisiológica em sementes de *Leucaena leucocephala* (Lam.) Wit,” *Brazilian J. Dev.*, vol. 6, no. 8, pp. 63157–63172, 2020.
- [64] M. J. Aitkenhead, I. A. Dalgetty, C. E. Mullins, A. J. S. McDonald, and N. J. C. Strachan, “Weed and crop discrimination using image analysis and artificial intelligence methods,” *Comput. Electron. Agric.*, vol. 39, no. 3, pp. 157–171, 2003.
- [65] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [66] S. Spomberg, “Uso de Difractometria de Raios-X na Quantificação de Ferrita e Austenita em Aços Inoxidáveis Dúplex,” *São Bernardo do Campo, SP. 113f. Iniciação Cient. Eng. Met. FEI*, 2010.
- [67] W. L. Bragg, “The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. character*, vol. 89, no. 610, pp. 248–277, 1913.
- [68] G. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [69] C. H. Spink, “Differential scanning calorimetry,” *Methods Cell Biol.*, vol. 84, pp. 115–141, 2008.
- [70] M. Tashiro, S. Sukenaga, and H. Shibata, “Control of crystallization behaviour of supercooled liquid composed of lithium disilicate on platinum substrate,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–6, 2017.
- [71] M. R. Lindsay, “Development of Lithium Disilicate Microstructure Graded Glass-Ceramic.” Virginia Tech, 2012.
- [72] M. Sharifi, M. Fathy, and M. T. Mahmoudi, “A classified and comparative study of edge detection algorithms,” in *Proceedings. International conference on information technology:*

- Coding and computing*, 2002, pp. 117–120.
- [73] L. Ding and A. Goshtasby, “On the Canny edge detector,” *Pattern Recognit.*, vol. 34, no. 3, pp. 721–725, 2001.
- [74] D. Ziou and S. Tabbone, “Edge detection techniques-an overview,” *Pattern Recognit. Image Anal. C/C Raspoznavaniye Obraz. I Anal. Izobr.*, vol. 8, pp. 537–559, 1998.
- [75] D. H. Ballard, “Generalizing the Hough transform to detect arbitrary shapes,” *Pattern Recognit.*, vol. 13, no. 2, pp. 111–122, 1981.
- [76] F. Masci, “Line Detection by Hough transformation.“.” 2009.
- [77] NIST-JANAF Thermochemical Tables. <https://janaf.nist.gov/tables/Si-index.html>. Accessed 15 Agosto. 2019.

ANEXO 1 – Parâmetros do LS2 e constantes do modelo de clusters.

Sigla	Valor	Unid.	Descrição	Fonte
Hm	61090	J/mol	Entalpia de fusão	Deubener [25]
d	$4,68 * 10^{-10}$	m	Aresta da célula unitária	Deubener [25]
σ	0,02885	J/m ²	Energia de superfície na Interface cristal-líquido super resfriado	Deubener [25]
ρ_0	0,55 - 0,67	-	Razão entre a densidade a verde e a densidade real do material	Experimental
Ns	$1 * 10^{13}$	m ²	Número de sítios de nucleação por unidade de superfície	
q	0,1667	K/s	Taxa de aquecimento (10 K/min)	Definição do projeto
Tm	1307	K	Temperatura de fusão	Janaf-Nist [77]
Tg	727	K	Temperatura de transição vítrea	Janaf-Nist [77]
Step	1	K	Passo de iteração do cálculo	Definição do projeto
γ	$2885 * 10^{-5}$	J/m ²	Energia de superfície na Interface ar-líquido super resfriado	Deubener [25]
Ks	$\cong 1,5$	-	Fator de forma	
A	-2,37	-	Parâmetro empírico da equação VFT	Deubener [25]
B	3248,62	K	Parâmetro empírico da equação VFT	Deubener [25]
To	500,24	K	Parâmetro empírico da equação VFT	Deubener [25]
R	8,3145	J/(mol*K)	Constante universal dos gases	Constante
Kb	$1,381 * 10^{-23}$	m ² *kg/(K*s ²)	Número de Boltzmann	Constante
NAv	$6,022 * 10^{23}$	mol ⁻¹	Número de Avogadro.	Constante

ANEXO 2 – Histórico Escolar

Impresso em: 26/04/2020 21:07:55

Janus - Sistema Administrativo da Pós-Graduação



Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Documento sem validade oficial
FICHA DO ALUNO

18158 - 7573941/1 - João Matheus Rugeri Murdiga

Sigla	Nome da Disciplina	Início	Término	Carga Horária	Cred.	Freq.	Conc.	Exc.	Situação
SMM5778-1/3	Processamento de Materiais Cerâmicos	11/03/2019	23/06/2019	150	10	100	A	N	Concluída
SMM5757-4/3	Ciência dos Materiais	12/03/2019	24/06/2019	225	15	100	A	N	Concluída
SMM5710-1/1	Técnicas Experimentais em Materiais III: Análise Térmica e Difração de Raios-X	13/03/2019	25/06/2019	150	10	100	A	N	Concluída
SMM5784-2/1	Preparação Pedagógica: Estratégias de Ensino em Engenharia	08/08/2019	20/11/2019	90	6	100	A	N	Concluída
ZEM5017-1/4	Métodos Matemáticos para Solução de Equações Diferenciais (Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo)	05/02/2020	14/04/2020	60	4	100	A	N	Concluída

	Créditos mínimos exigidos		Créditos obtidos
	Para exame de qualificação	Para depósito da dissertação	
Disciplinas:	20	40	45
Estágios:			
Total:	20	40	45

Créditos Atribuídos à Dissertação: 56