

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Gustavo de Paula Santos

**Implementação e estimação de parâmetros de modelo de predição de
sinterização utilizando Python**

Florianópolis

2024

Gustavo de Paula Santos

Implementação e estimação de parâmetros de modelo de predição de
sinterização utilizando Python

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Sergio Yesid Gómez González

Florianópolis

2024

Santos, Gustavo de Paula

Implementação e estimação de parâmetros de modelo de predição de sinterização utilizando Python / Gustavo de Paula Santos ; orientador, Sergio Yesid Gómez González, 2024.

53 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Sinterização. 3. Modelagem. 4. Simulação. 5. Predição de densificação. I. González, Sergio Yesid Gómez. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Gustavo de Paula Santos

Implementação e estimação de parâmetros de modelo de predição de sinterização utilizando Python

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 27 de junho de 2024

Banca examinadora

Prof. Dr. Eng. Sergio Yesid Gómez González
Orientador

Prof. Dr. Eng. Agenor de Noni Junior

M.e. Eng. Luis Eduardo Castro Anaya

**Para Maria Edna, Cláudio e Danilo.
Minha família e meu apoio.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Maria Edna e Cláudio que, mesmo de longe, me deram suporte, conselhos e amor durante todas as etapas de minha formação. E ao meu irmão, Danilo, que vem me servindo de inspiração todos os dias de minha vida. Obrigado por sempre me incentivarem em minha trajetória.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura, conhecimento e oportunidades proporcionadas. Aos mestres que diariamente se empenharam em compartilhar e passar seu conhecimento.

Agradeço ao meu professor orientador, Sérgio Gómez, pela prontidão em me ajudar e pela dedicação durante a elaboração deste trabalho.

À minha namorada, Maria Clara, pelo amor e carinho incondicionais. Obrigado pela paciência e por ouvir meus devaneios.

Agradeço ainda aos meus colegas e amigos Luiza, Lucas, Pedro Paulo, Gabriela, Jeyse, Giovanna e Millene. Obrigado por tornarem a vivência da UFSC mais prazerosa e tranquila de viver. Me sinto grato de tê-los escolhido para compartilhar meus momentos da graduação.

*“Qualquer tecnologia suficientemente
avançada é indistinguível da magia”¹*
(Clarke, 1977, p. 39)

¹ Do original *“Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic”*

RESUMO

A simulação de processos é uma importante ferramenta na redução de custos e desperdício de recursos. A sinterização é um dos processos da Engenharia de Materiais que mais recentemente foi compreendida e modelada. A partir de um modelo desenvolvido por Gómez e Hotza é possível aplicar a simulação do processo de sinterização para prever a densificação de diversos materiais. O modelo necessita de ajuste de parâmetros para cada material a partir de resultados experimentais de densificação durante a sinterização, o que pode ser trabalhoso e custoso. O processo de ajuste de parâmetros segue uma lógica e pode ser automatizado por meio de aplicação de um algoritmo de validação em grade, adaptado da área de aprendizado de máquina. Foram desenvolvidas duas versões do algoritmo de ajuste de parâmetros, a segunda versão teve melhor desempenho. Para a versão de melhor desempenho, desenvolveu-se a usabilidade do programa, gerando um protótipo de calculadora de sinterização. Propõe-se ainda uma interface *web* para acesso à calculadora.

Palavras-chave: sinterização; densificação; Master Sintering Curve; modelagem; simulação; calculadora de sinterização.

ABSTRACT

Process simulation is an important tool in reducing costs and resource waste. Sintering is one of the processes in Materials Engineering that has most recently been understood and modeled. Using a model developed by Gómez and Hotza, it is possible to apply the simulation of the sintering process to predict the densification of various materials. The model requires parameter tuning for each material based on experimental data of densification during sintering; this process can be laborious and costly. The parameter adjustment process is a logical process and can be automated through the application of a grid validation algorithm, adapted from the field of machine learning. Two versions of the parameter adjustment algorithm have been developed; the second version demonstrated better performance. For the version with better performance, the program's usability was enhanced, resulting in a prototype of a sintering calculator. Additionally, a web interface was suggested for access to the calculator.

Keywords: sintering; densification; Master Sintering Curve; modeling; simulation; sintering calculator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estágios de sinterização numa curva de densificação	15
Figura 2 - Esquema de microestrutura do estágio inicial	16
Figura 3 - Esquema de microestrutura do estágio intermediário	16
Figura 4 - Esquema de microestrutura do estágio final	17
Figura 5 - Mecanismos de transporte de massa na densificação	18
Figura 6 - Dependência da temperatura na densidade final	20
Figura 7 - Influência do tamanho de partícula na sinterização	21
Figura 8 - Influência da densidade a verde na sinterização	22
Figura 9 - Resultados experimentais de densificação de alumina	25
Figura 10 - MSC feita com dados experimentais	26
Figura 11 - Curvas de densificação de 3Y-TZP	29
Figura 12 - Representação diagramática do algoritmo	31
Figura 13 - Esquema gráfico de identificação de dados	32
Figura 14 - Vetores de valores de parâmetros	34
Figura 15 - Esquema gráfico do algoritmo de validação de parâmetros	35
Figura 16 - Comparação entre Duran et al. (1996) e Versão 1 do modelo	37
Figura 17 - Comparação entre Mazaheri et al. (1996) e Versão 1 do modelo	38
Figura 18 - Validação 1 Versão 2 - Mazaheri	40
Figura 19 - Validação 2 Versão 2 - Mazaheri	41
Figura 20 - Versão 2 - Duran	41
Figura 21 - Exemplo de curva fornecida pelo programa	44
Figura 22 - Home de interface para calculadora de densificação	45
Figura 23 - Detalhamento da interface	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da 3Y-TZP	30
Tabela 2 - Dados de referência para Versão 1	36
Tabela 3 - Intervalos de parâmetros testados para Versão 1	36
Tabela 4 - Intervalos de parâmetros testados para validação 1 da Versão 2	39
Tabela 5 - Intervalos de parâmetros testados para validação 2 da Versão 2	40
Tabela 6 – Base de dados de materiais	42
Tabela 7 - Exemplo de interação com usuário	43

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade aparente ou densidade relativa
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
L	Distância de retração
γ	Energia livre de superfície
Ω	Volume atômico
k	Constante de Boltzmann
G	Diâmetro médio de partícula
D_v	Coefficiente de difusão volumétrica
D_b	Coefficiente de difusão no contorno de grão
δ	Espessura de contorno de grão
Γ_v	Parâmetros de escala agrupados para difusão volumétrica
Γ_v	Parâmetros de escala agrupados para difusão no contorno de grão
E_a	Energia de ativação aparente
R	Constante dos gases
D_0	Coefficiente de difusão
n	Coefficiente de mecanismo de transporte de massa
V_{total}	Volume total do corpo particulado
V_{poros}	Volume do corpo particulado ocupado por poros
$V_{sólidos}$	Volume do corpo particulado ocupado por sólidos
θ	Porosidade relativa
θ_0	Porosidade relativa a verde
ρ_0	Densidade relativa a verde
A	Coefficiente combinado – dependente do material
β	Taxa de aquecimento
T_0	Temperatura inicial
m	Metros
K	Kelvin
s	Segundos

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MSC	<i>Master Sintering Curve</i>
3Y-TZP	Zircônia tetragonal estabilizada com ítria 3%mol
CSV	<i>Comma separated values</i>
RMSE	<i>Root-mean-square error</i>
HTML	<i>Hyper Text Markup Language</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 SINTERIZAÇÃO	14
2.1.1 Estágios da sinterização	15
2.1.1.1 Estágio inicial	15
2.1.1.2 Estágio intermediário	16
2.1.1.3 Estágio final	17
2.1.2 Mecanismos de transporte de massa	17
2.1.2.1 Difusão pelo reticulado cristalino	18
2.1.2.2 Difusão pelo contorno de grão	18
2.1.2.3 Fluxo viscoso	19
2.1.3 Influência das características do processo	19
2.1.3.1 Temperatura	19
2.1.3.2 Tempo	20
2.1.3.3 Tamanho de partícula	20
2.1.3.4 Densidade a verde	21
2.2 MODELOS NUMÉRICOS DE SINTERIZAÇÃO	22
2.2.1 Master Sintering Curve	23
2.2.2 Modelo de Gómez-Hotza	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 MATERIAIS	29
3.2 MÉTODOS	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36

4.1 VERSÃO 1	36
4.2 VERSÃO 2	39
4.2.1 Usabilidade da Versão 2	42
4.3 PROPOSTA DE INTERFACE	44
5 CONCLUSÕES	46
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O processo de sinterização é utilizado por milhares de anos (German, 2001). Devido à alta complexidade dos mecanismos de transporte de massa que atuam no processo, o estudo de predição da sinterização é complexo (Su; Johnson, 1996).

O processo de sinterização depende de uma série de parâmetros, como tempo, temperatura, densidade a verde (densidade antes da sinterização), distribuição e tamanho de partículas (Gómez; Hotza, 2018). Su e Johnson (1996) definiram um modelo, chamado *Master Sintering Curve* (MSC), que visa prever o comportamento de um material quando exposto ao processo de sinterização. No entanto, tais estudos têm a capacidade de avaliar o comportamento de um material somente em um dado conjunto de parâmetros.

Um modelo definido por Gómez e Hotza (2018) considera a variação do comportamento do material quando há alteração dos parâmetros do processo, obtendo um resultado mais próximo à realidade quando comparado ao modelo de Su e Johnson (1996) (Gómez; Hotza, 2018).

Os cálculos necessários para a utilização do modelo de Gómez e Hotza (2018) são complexos e demandam tempo. Uma alternativa à necessidade de se calcular os parâmetros todas as vezes que se for utilizar o modelo é ter uma ferramenta que o faça e guarde os resultados para uso posterior mais facilitado.

Existe uma ferramenta utilizada para facilitar a aplicação da MSC (Pouchly; Maca, 2010), consiste em um software que realiza todos os cálculos necessários para a utilização do modelo. Não há, no entanto, registro de ferramenta similar para o modelo de Gómez e Hotza (2018).

A diminuição no orçamento para ciência no Brasil nos últimos anos (Câmara dos Deputados, 2022) aumenta a necessidade de economizar recursos no desenvolvimento de pesquisa. Uma ferramenta que auxiliasse na definição do programa de sinterização a ser utilizado poderia ser importante para evitar desperdício de recursos.

O presente trabalho objetiva estabelecer a metodologia de utilização do modelo de Gómez e Hotza (2018) bem como desenvolver protótipo de programa para utilização facilitada do modelo.

1.1 OBJETIVOS

Detalham-se abaixo os objetivos do presente trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estabelecer a metodologia de utilização computacional do modelo de Gómez e Hotza (2018), através de linguagem de programação Python. Bem como propor a criação de um protótipo de interface para utilização do modelo em materiais sinterizados.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Definir passos a serem realizados para aplicação do modelo de Gómez e Hotza (2018);
- b. Aplicar a série de passos em um algoritmo em linguagem de programação Python;
- c. Identificar e descrever as limitações do algoritmo;
- d. Desenvolver protótipo de interação com usuário;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SINTERIZAÇÃO

De acordo com Thümmler e Oberacker (1993), o processo de sinterização é um tratamento térmico de pós ou compactados porosos que visa alterar as propriedades em direção às propriedades do material não poroso. A sinterização, portanto, envolve processos termicamente ativados que reduzem a porosidade do material e, por conseguinte, geram a densificação dele.

A sinterização é utilizada em materiais metálicos, materiais cerâmicos e também em materiais compósitos cerâmico-metálicos, os *cermets*. (Thümmler; Oberacker, 1993). Mesmo tendo ampla utilização na indústria, ainda há muito desenvolvimento na área de sinterização e materiais sinterizados, como exemplos há: aplicação de processo de sinterização assistido por ultrassom em silicatos (Liao *et al.* 2022) e utilização de sinterização com reações *in-situ* para obtenção de cerâmicas de elevada porosidade (Chen *et al.* 2021).

A força motriz do processo de sinterização no estado sólido é a redução da energia livre do sistema (Thümmler; Oberacker, 1993). A redução pode ser obtida por meio de três principais fenômenos para a sinterização de um sistema

monocomponente, isto é, um sistema com apenas um tipo de pó. De acordo com Thümmler e Oberacker (1993), os fenômenos se elencam, sem ordem específica:

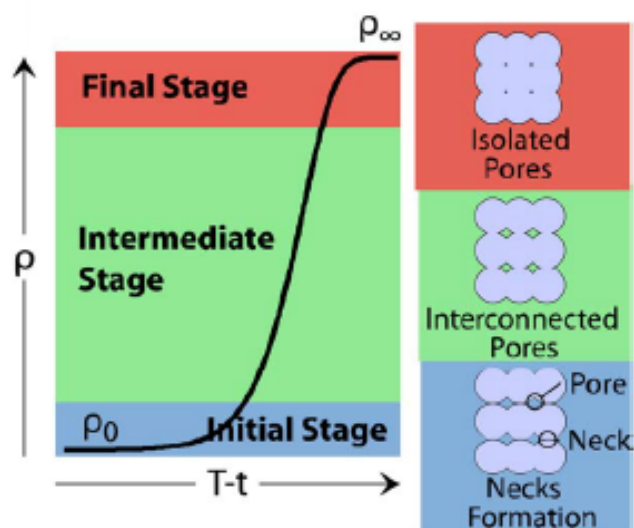
- 1) Redução da área superfície por meio do crescimento e iniciação do contato entre partículas;
- 2) Redução do volume de poros e/ou esferoidização de poros;
- 3) Eliminação de defeitos no retículo cristalino do particulado compactado

2.1.1 Estágios da sinterização

O processo de sinterização é dividido em três diferentes estágios: inicial, intermediário e final (Thümmler, Oberacker, 1993).

A Figura 1 mostra uma curva de densificação com a divisão dos três estágios. Na curva, tem-se a densidade aparente (ρ) no eixo y e tempo (t) ou temperatura (T) no eixo x.

Figura 1 - Estágios de sinterização numa curva de densificação



Fonte: Gómez; Hotza, 2018.

2.1.1.1 Estágio inicial

Trata-se do estágio do início do processo de sinterização. Nesse estágio há formação de *necks* nas regiões de contato entre partículas. Há ainda a discretização das partículas, sendo possível identificá-las. Por não haver aproximação entre os centros das partículas, a redução de volume e, conseqüentemente, aumento da densidade não são perceptíveis nessa etapa (Thümmler; Oberacker, 1993, p. 184).

A Figura 2 mostra um esquema da microestrutura esperada durante o estágio inicial da sinterização, em branco estão as partículas e em preto estão os poros.

Figura 2 - Esquema de microestrutura do estágio inicial



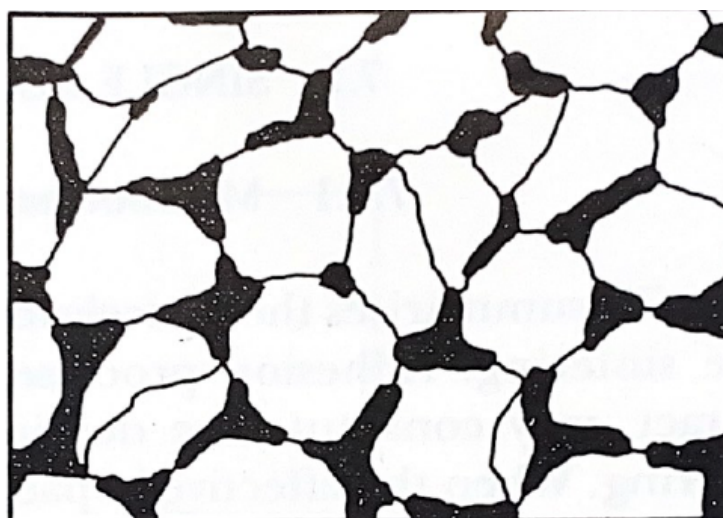
Fonte: Thümmler, Oberacker; 1993, p. 185.

2.1.1.2 *Estágio intermediário*

O estágio intermediário, como visto na Figura 1, é o estágio em que há maior densificação durante a sinterização. Segundo Thümmler e Oberacker (1993), durante este estágio as partículas perdem sua identidade e passam a formar uma rede cristalina. A porosidade do material neste estágio é, em sua maioria, aberta.

A Figura 3 mostra um esquema da microestrutura esperada durante o estágio intermediário da sinterização, assim como na Figura 2, em branco estão as partículas e em preto estão os poros.

Figura 3 - Esquema de microestrutura do estágio intermediário



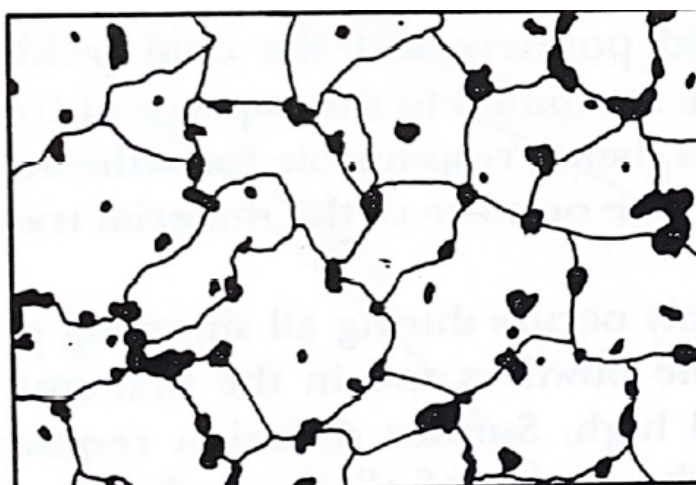
Fonte: Thümmler, Oberacker; 1993, p. 185.

2.1.1.3 Estágio final

O estágio final ocorre entre 90 e 95% da densidade teórica do material. Ocorre a esferoidização e fechamento dos poros, caso haja gases que não conseguem se difundir pelo material no interior dos poros. (Thümmler; Oberacker, 1993).

A Figura 4 mostra um esquema da microestrutura esperada durante o estágio final da sinterização, assim como nas Figura 2 e Figura 3, em branco estão as partículas e em preto estão os poros.

Figura 4 - Esquema de microestrutura do estágio final



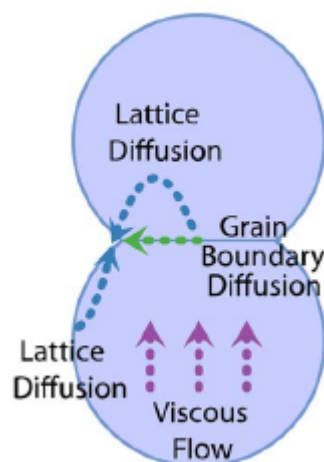
Fonte: Thümmler, Oberacker; 1993, p. 185.

2.1.2 Mecanismos de transporte de massa

No processo de sinterização, há uma série de mecanismos atuando simultaneamente (Grupp *et al.*, 2011). No presente trabalho, serão considerados apenas aqueles que contribuem majoritariamente com a densificação, de acordo com Gómez e Hotza (2018), são eles: difusão no reticulado cristalino, difusão pelo contorno de grão, fluxo viscoso ou plástico. Esses são os mecanismos que geram aproximação dos centros das partículas e, portanto, geram densificação (Thümmler, Oberacker, 1993, p. 189).

A Figura 5 representa graficamente os três tipos de mecanismos de transporte de massa que geram alterações na densidade do material durante a sinterização.

Figura 5 - Mecanismos de transporte de massa na densificação



Fonte: Gómez; Hotza, 2018.

2.1.2.1 *Difusão pelo reticulado cristalino*

Também chamada de difusão volumétrica, é considerada o mecanismo mais influente no processo de sinterização em altas temperaturas e altas densidades (Thümmler; Oberacker, 1993).

A difusão volumétrica supera a difusão pelo contorno de grão a altas temperaturas pela dualidade de atuação dos contornos de grão (Thümmler, Oberacker, 1993). Ao mesmo tempo que servem como caminho para a difusão, os contornos de grão servem como poço de vacâncias, facilitando a atuação da difusão volumétrica.

Analisando o caso para altas densidades, a difusão pelo reticulado cristalino supera a difusão superficial pois, em altas densidades, a área de superfície do interior do material é menor (Thümmler, Oberacker, 1993).

Portanto, a atuação da difusão pelo reticulado cristalino é a mais influente tanto no estágio intermediário, que gera a maior densificação, quanto no estágio final do processo de sinterização, uma vez que esses estágios ocorrem em temperaturas mais altas.

2.1.2.2 *Difusão pelo contorno de grão*

Por ter uma baixa energia de ativação, o mecanismo de transporte pelo contorno de grão tem atuação maior em baixas temperaturas. Sua atuação é dificultada não somente pelo descrito na seção 2.1.2.1, mas também pela não

uniformidade dos contornos de grão do material e pela dependência dos ângulos de contato entre os cristalitos de um material. (Thümmler; Oberacker, 1993).

O mecanismo de transporte pelo contorno de grão atua mais a baixas temperaturas, estágio em que não há ativação do mecanismo de difusão volumétrica. Ele tem, portanto, menor influência no processo de densificação do material durante a sinterização do que a difusão volumétrica. (Thümmler; Oberacker, 1993).

2.1.2.3 *Fluxo viscoso*

Para materiais amorfos, pela ausência de reticulado cristalino, o fluxo volumétrico ocorre por meio de fluxo viscoso, as propriedades determinantes para a atuação do fluxo viscoso são a tensão superficial e a viscosidade do material (Thümmler; Oberacker, 1993).

2.1.3 **Influência das características do processo**

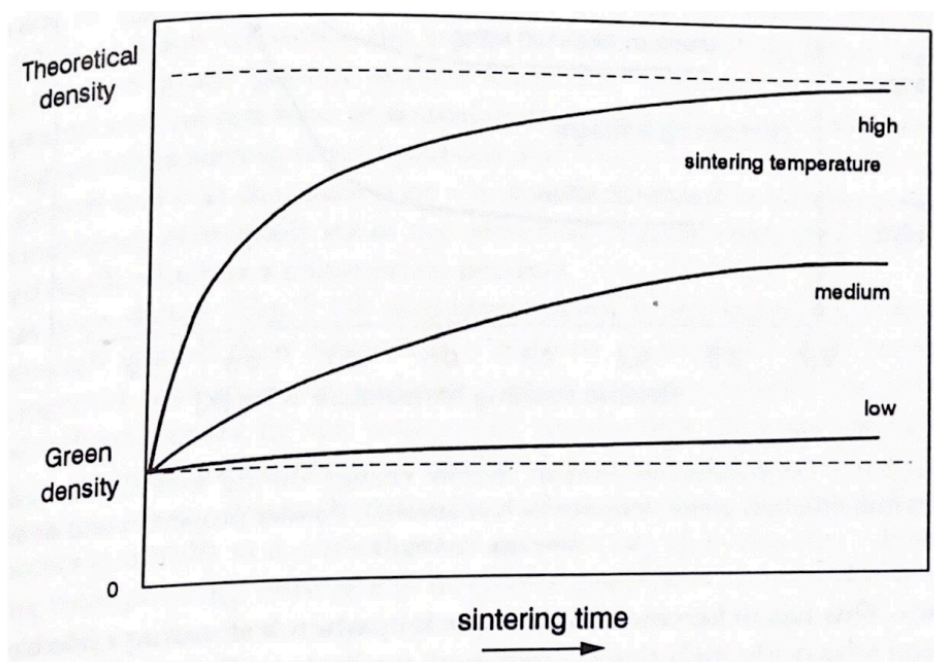
De acordo com Thümmler e Oberacker (1993) o resultado final obtido na sinterização é dependente de parâmetros externos e internos ao material. Descrevem-se a seguir os parâmetros mais importantes ao trabalho e suas influências na sinterização.

2.1.3.1 *Temperatura*

Estudos como o de Jana, Barick e Saha (2018) mostraram que o aumento da temperatura gera um aumento da densidade final até uma temperatura em que o aumento não surte efeito na densidade final. O mesmo efeito foi mostrado em outros estudos, como o de Javanbakht, Salahinejad, Hadianfard (2016), que, variando 300°C na temperatura de sinterização, conseguiu-se um aumento de 11 pontos percentuais na densidade relativa.

A Figura 6 apresenta uma comparação hipotética entre curvas de densificação para a sinterização do mesmo material em 3 temperaturas de sinterização diferentes: *high* - alta, *medium* - média e *low* – baixa.

Figura 6 - Dependência da temperatura na densidade final



Fonte: Thümmeler, Oberacker; 1993, p. 199.

É possível observar na Figura 6 dois principais fenômenos. Primeiramente, o aumento da temperatura causa um aumento significativo da densidade relativa final do produto sinterizado. Em segundo plano, observa-se que, independentemente da temperatura e do tempo, atingir a densidade teórica é um processo que necessita alteração em mais parâmetros do que o tempo e temperatura do processo.

2.1.3.2 *Tempo*

Como indicado nas seções 2.1.1 e 2.1.3.1, o tempo de processo de sinterização é determinante para a obtenção de uma densidade relativa alta. Isso se dá pelo caráter difusivo dos processos causadores da densificação, vide seção 2.1.3.

Por se tratarem de processos difusivos, o tempo é essencial para o funcionamento dos mecanismos.

2.1.3.3 *Tamanho de partícula*

Herring (1950) definiu que, fazendo a comparação entre dois pós de um mesmo material, variando apenas o tamanho de partícula, o tempo necessário para atingir a mesma densidade é exponencialmente proporcional à diferença de

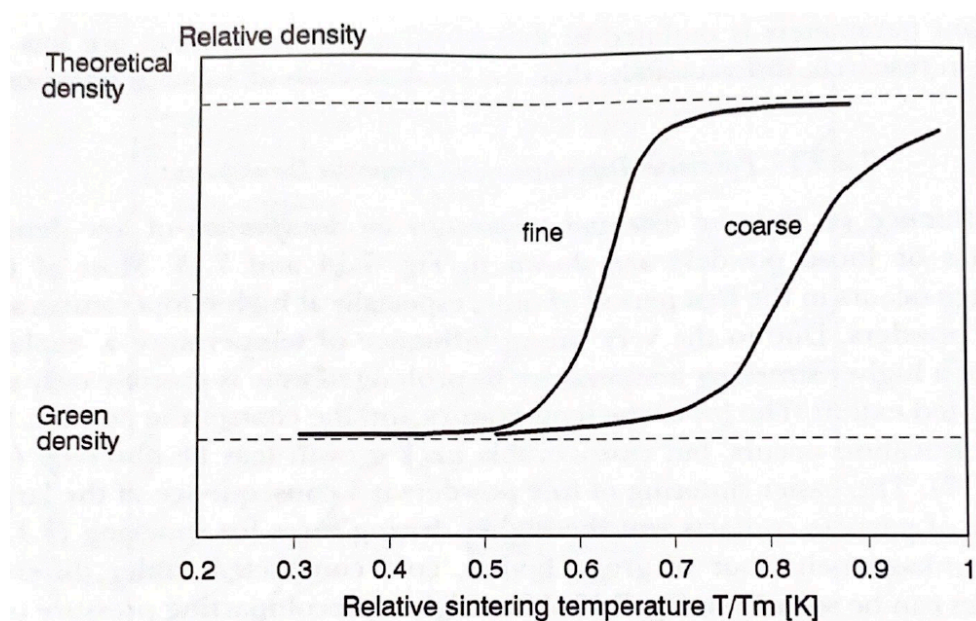
tamanhos. Isto é, para dois pós, um com raio R_1 e outro com raio R_2 , sendo que $R_2 = \lambda R_1$, o tempo Δt necessário para obter a mesma densidade é tal que $\Delta t_2 = \lambda^\alpha \cdot \Delta t_1$, α sendo um número inteiro não negativo, dependente do mecanismo de transporte de massa atuante no processo de densificação.

Pelo definido acima, é possível verificar que se λ for maior que 1, isto é, $R_2 > R_1$, Δt_2 também deverá ser maior que Δt_1 . Resumindo, quanto maior o tamanho de partícula, maior será o tempo necessário para atingir uma mesma densificação.

Isto se dá porque um compactado de partículas menores geram um número maior de contatos entre partículas, facilitando a atuação dos mecanismos de densificação (Thümmler; Oberacker, 1993).

Thümmler e Oberacker (1993) também mostraram esquematicamente que o tamanho de partícula influencia na densificação durante a sinterização. Os resultados estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Influência do tamanho de partícula na sinterização



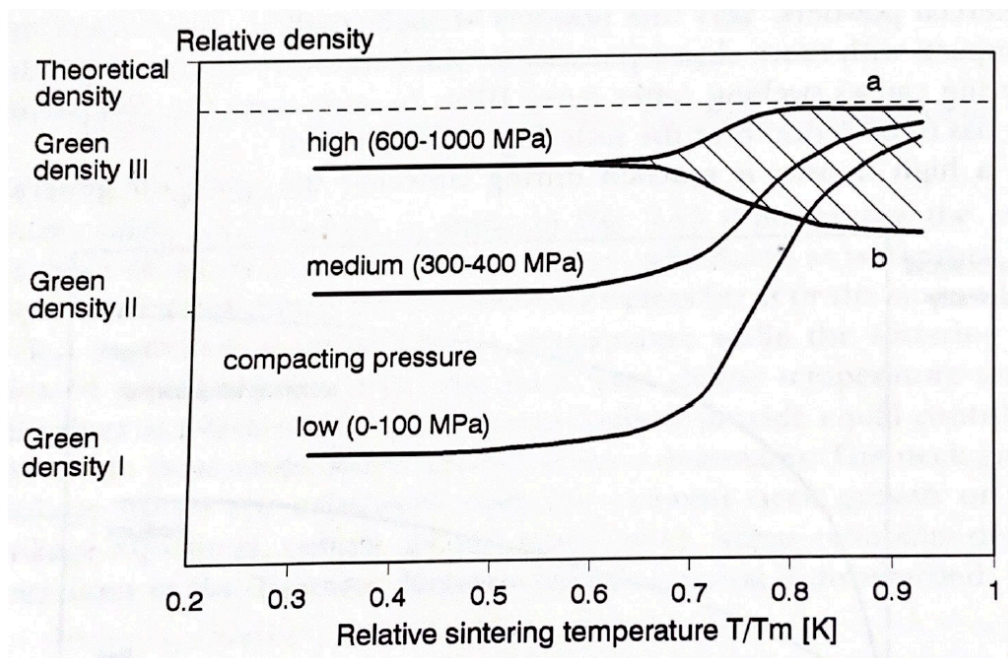
Fonte: Thümmler, Oberacker; 1993, p. 200.

2.1.3.4 Densidade a verde

A densidade a verde do compactado influencia no estágio intermediário da sinterização (Occhionero; Halloran, 1984). Por isso, materiais compactados com alta densidade a verde sofrem menor retração do que materiais com baixa densidade a verde (Thümmler; Oberacker, 1993).

A Figura 8, abaixo, mostra a influência da densidade a verde no processo de sinterização.

Figura 8 - Influência da densidade a verde na sinterização



Fonte: Thümmler, Oberacker; 1993, p. 200.

É possível observar na Figura 8 que altas densidade a verde resultam numa retração menor do que densidade a verde baixas. No entanto, ao se analisar o resultado final da densificação, percebe-se que a densidade relativa final é maior no caso do material que tem maior densidade a verde.

É necessário, contudo, se atentar à curva III-b, que apresenta queda da densidade relativa após certa temperatura de sinterização. Esse fenômeno ocorre com materiais de elevada ductilidade quando compactado com elevada força e altas temperaturas (Thümmler; Oberacker, 1993).

2.2 MODELOS NUMÉRICOS DE SINTERIZAÇÃO

Michael Murray (s.d. apud Pan, 2003) disse “somente quando conseguirmos controlá-las e prevê-las as cerâmicas avançadas serão aceitas como parte do mercado de novas tecnologias”. Desde então, muito se desenvolveu na tentativa de prever o comportamento de materiais produzidos por sinterização. O presente trabalho tratará de dois principais modelos: *Master Sintering Curve* (MSC) (Su; Johnson, 1996) e o modelo de Gómez-Hotza (2018).

2.2.1 Master Sintering Curve

O modelo desenvolvido por Su e Johnson (1996) teve a premissa de substituir outros modelos existentes e servir de solução para alguns dos problemas que apresentavam. Entre os problemas apresentados havia: a impossibilidade de se utilizar o modelo desenvolvido por Reid (1994 apud Su; Johnson, 1996) na indústria, a não consideração da influência da forma e distribuição de tamanho de partícula no processo de sinterização do modelo de Soppe *et al.* (1994 apud Su; Johnson, 1996) e a desconsideração dos estágios iniciais da sinterização no modelo desenvolvido por Hassold, Chen e Srolovitz (1990 apud Sun; Johnson, 1996).

A definição do modelo da MSC combina modelos definidos para os estágios individuais de sinterização, no que se chamou de “modelo de sinterização de estágios combinados” (Su; Johnson, 1996). Descreve-se abaixo o modelo definido por Su e Johnson (1996).

A Equação 1 apresenta a combinação dos modelos dos estágios individuais de sinterização. Ela descreve a relação da taxa de retração instantânea ($-\frac{dL}{Ldt}$) com a energia de superfície (γ), o volume atômico (Ω), a constante de Boltzmann (k), a temperatura absoluta (T), o diâmetro médio de partícula (G), o coeficiente de difusão volumétrica (D_v), o coeficiente de difusão no contorno de grão (D_b), a espessura de contorno de grão (δ) e os parâmetros de escala agrupados para difusão volumétrica (Γ_v) e para difusão no contorno de grão (Γ_b).

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (1)$$

Na Equação 1, são considerados os dois mecanismos de difusão mais atuantes na densificação, a difusão volumétrica e a difusão por contorno de grão. A parcela à esquerda da soma é referente à difusão volumétrica e a parcela à direita da soma é referente à difusão no contorno de grão.

Para retração isotrópica, a taxa de retração pode ser convertida para taxa de densificação de acordo com a Equação 2.

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \quad (2)$$

Para o modelo, considerou-se um caso em que há apenas um mecanismo de difusão dominante no processo de sinterização, sendo possível simplificar a Equação 1 e obter a Equação 3.

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(G(\rho))^n} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Os valores D_0 e n , coeficiente de difusão e coeficiente de mecanismo de transporte de massa, respectivamente, são variáveis que se alteram de acordo com o mecanismo de transporte de massa atuante. Para a difusão volumétrica, $D_0 = (D_v)_0$ e $n = 3$. Para difusão no contorno de grão, $D_0 = (\delta D_b)_0$ e $n = 4$.

Integrando e rearranjando a Equação 3, obtém-se a Equação 4, que é a forma final da MSC.

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (4)$$

Isolando os termos dependentes do tempo e temperatura do restante dos termos e fazendo rearranjos algébricos, é possível separar a Equação 4 em duas partes, obtendo as Equações 5 e 6.

$$\Phi(\rho) \equiv \frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho \quad (5)$$

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (6)$$

A forma final da MSC fica como mostrada na Equação 7.

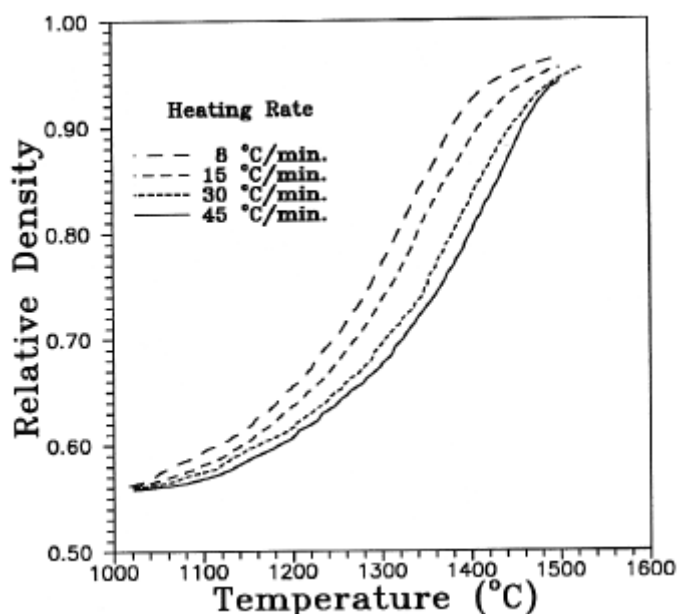
$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (7)$$

É possível perceber que a Equação 7 relaciona a densidade relativa do material sinterizado com o tempo e a temperatura do processo. Outro fator a ser destacado é a dependência na energia de ativação, isto é, varia com o material a ser observado.

Su e Johnson (1996) utilizaram de dados experimentais para a definição de MSCs para diversos materiais. A variação na taxa de aquecimento do processo, gera variação no comportamento da densificação de um dado material. Contudo, quando analisada a relação entre a temperatura e o tempo conforme o definido na Equação 6, a taxa de aquecimento passa a não surtir tanto efeito e se observa a formação de uma única curva, que foi chamada de *Master Sintering Curve* (Su; Johnson, 1996).

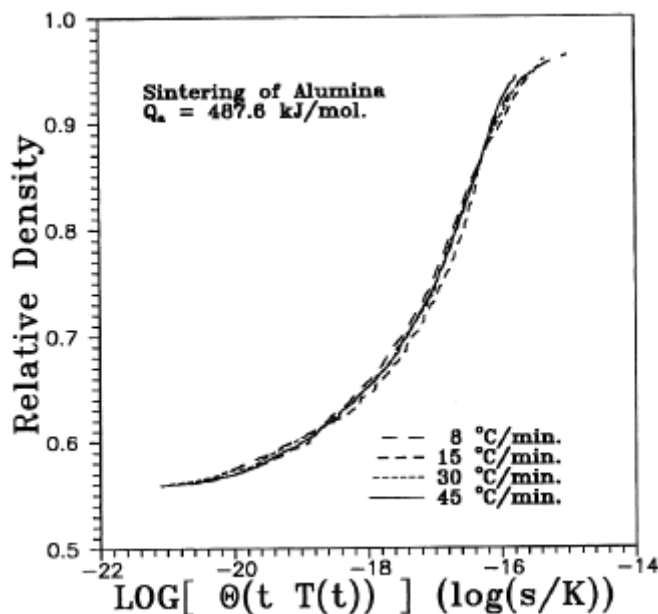
A Figura 9 apresenta os resultados experimentais da densificação de alumina. Comparativamente com a Figura 10, é possível verificar que a transformação utilizando a relação entre tempo e temperatura gera a aproximação das curvas de densificação.

Figura 9 - Resultados experimentais de densificação de alumina



Fonte: Su; Johnson, 1996.

Figura 10 - MSC feita com dados experimentais



Fonte: Su; Johnson, 1996.

Verifica-se, portanto, que o método de MSC atende à necessidade de um modelo matemático de densificação durante a sinterização. Há, porém, uma série de lacunas no modelo proposto. Gómez e Hotza (2018) elencam as limitações:

- 1) Há dependência da densidade inicial. Portanto, se a curva MSC for formulada com base em uma densidade inicial, ao alterá-la, há necessidade de construção de uma nova curva.
- 2) A energia de ativação obtida pela MSC não corresponde a um valor global e sim a um valor para aquelas condições. Isto é, quando se varia o tamanho de partículas a predição da densificação fica abaixo ou acima do valor real.
- 3) O processo de obtenção de dados não é direto. Sendo assim, é necessário calcular novos dados para encontrar o valor da densidade na curva.

Visando suprir as lacunas do modelo de Su e Johnson (1996), Gómez e Hotza (2018) desenvolveram outro modelo de densificação da sinterização.

2.2.2 Modelo de Gómez-Hotza

Para o modelo de Gómez e Hotza (2018) é necessário definir variáveis novas: volume total (V_{total}), representando o volume total do corpo particulado,

volume de poros (V_{poros}), representando o volume do corpo ocupado por poros, volume de sólidos ($V_{\text{sólidos}}$), representando o volume do corpo ocupado por sólidos. De forma que a relação descrita na Equação 8 seja verdadeira.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{poros}} + V_{\text{sólidos}} \quad (8)$$

Dividindo a Equação 8 pelo V_{total} obtém-se a Equação 9.

$$1 = \theta + \rho \quad (9)$$

Em que θ representa a porosidade e ρ representa a densidade relativa.

Assim como no modelo MSC (Su; Johnson, 1996), o modelo de Gómez-Hotza (2018) faz a combinação das equações que descrevem os mecanismos de densificação durante o processo de sinterização.

O trabalho de Gómez e Hotza (2018) visa encontrar uma solução para a Equação 10, que descreve a densificação na sinterização.

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = - C_5 n \frac{t^{n-1}}{GT} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (10)$$

Em seu trabalho, Gómez e Hotza (2018) definem soluções para a Equação 10 em 3 diferentes casos: isotérmico, não isotérmico e com variação constante de temperatura

Para o caso isotérmico, a solução encontrada é a solução mostrada na Equação 11.

$$\ln\left[\frac{\theta}{\theta_0}\right] = -\frac{A}{GT} t^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (11)$$

Em que, A, assim como C_5 , é um coeficiente combinado, que depende das propriedades do material e θ_0 , representa a porosidade inicial, ou a porosidade a verde.

Para o caso não isotérmico, encontrou-se uma solução baseada na soma de pequenos pedaços da curva formada por $\ln(\theta/\theta_0)$ vs. t^n . A Equação 12 apresenta a solução encontrada.

$$\ln\left[\frac{\theta}{\theta_0}\right] = -\frac{A}{G} \sum_{j=1}^n \frac{1}{T_j} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] (t_{j+1}^n - t_j^n) \quad (12)$$

A Equação 13 apresenta a solução para o caso de se ter uma taxa de aquecimento (β) constante, e $E_a \gg R$.

$$\ln\left[\frac{\theta}{\theta_0}\right] = -n \frac{R}{E_a} \frac{A}{G} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] t^n \quad (13)$$

Recomenda-se a leitura do material complementar do trabalho de Gómez e Hotza (2018) para compreender as etapas realizadas para se chegar às equações 11, 12 e 13.

Por fim, aplicando as relações descritas nas Equações 8 e 9 às Equações 11, 12 e 13, obtêm-se as Equações 14, 15 e 16. Descritas abaixo.

A Equação 14 apresenta a expressão de densidade para temperatura constante.

$$\rho(t) = 1 - \theta_0 \exp\left[-n \frac{A}{GT} t^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]\right] \quad (14)$$

Para o caso de a taxa de aquecimento ser constante e energia de ativação ser significativamente maior que a constante de gases ($\beta = \text{constante}$ e $E_a \gg R$), tem-se a Equação 15.

$$\rho(t, T_0 + \beta t) = 1 - \theta_0 \exp\left[-n \frac{R}{G} \frac{A}{E_a} t^n \exp\left[-\frac{E_a}{R(T_0 + \beta t)}\right]\right] \quad (15)$$

A solução geral discretizada é apresentada na Equação 16, essa solução vale para valores arbitrários de tempo (t) e temperatura (T) (Gómez; Hotza, 2018).

$$\rho(t, T) = 1 - \theta_0 \exp\left[\frac{A}{G} \sum_{j=1}^z \exp\left[-\frac{E_a}{RT_j}\right] \frac{t_{j+1}^n - t_j^n}{T_j}\right] \quad (16)$$

Para utilizar a equação na predição de densificação de um material é necessário obter os valores de E_a , A e n para o material que se quer prever os resultados. Para isso, segundo Gómez e Hotza (2018), é necessário utilizar de dados experimentais da densificação do material que se quer estudar e aplicar os valores do material experimental, como tamanho de partícula, ciclo térmico e densidade da amostra que forneceu os dados experimentais.

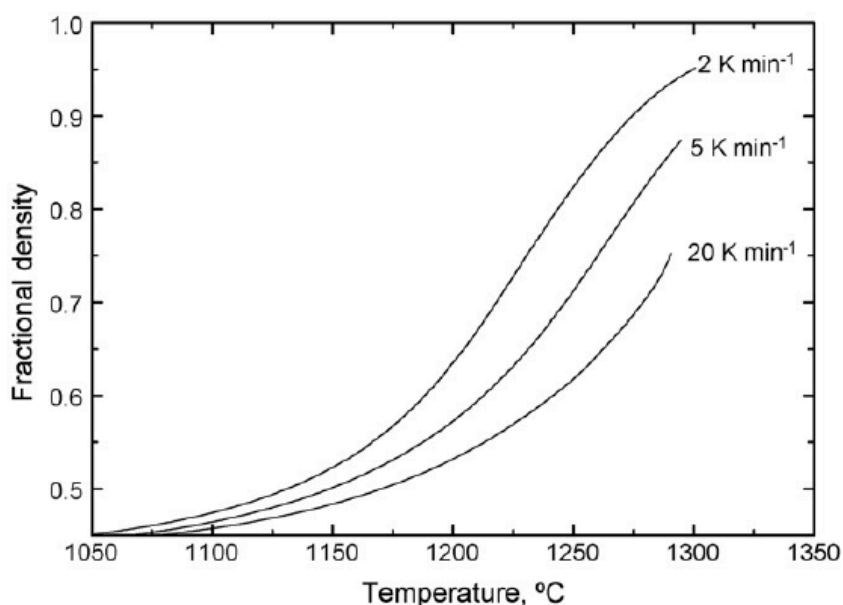
A partir das constantes E_a , A e n obtidas, é possível fazer a predição para qualquer outro regime, tamanho de partícula e densidade inicial para esse mesmo material (Gómez; Hotza, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os dados utilizados para testar a solução são dados de densificação não isotérmica de zircônia tetragonal estabilizada por ítria 3% mol (3Y-TZP). Foram utilizadas as 3 curvas presentes no artigo de Mazaheri *et al.* (2009, p. 550), apresentadas na Figura 11, abaixo.

Figura 11 - Curvas de densificação de 3Y-TZP



Fonte: Mazaheri *et al.*, 2009.

Cada curva foi utilizada individualmente na solução e os dados atrelados a cada uma delas estão descritos na Tabela 1, abaixo. Todos os dados foram retirados do artigo de Mazaheri *et al.* (2009).

Tabela 1 - Dados da 3Y-TZP

Informação	Curva 1	Curva 2	Curva 3
β [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]	2	5	20
θ_0 [m^3/m^3]	0,57	0,57	0,57
ρ_0 [m^3/m^3]	0,43	0,43	0,43
G [m]	$7,5\cdot 10^{-8}$	$7,5\cdot 10^{-8}$	$7,5\cdot 10^{-8}$
T_0 [$^{\circ}\text{C}$]	1050	1050	1050
T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]	1211	1255	1288

Fonte: Elaborada pelo autor com base em Mazaheri *et al.*, 2009.

3.2 MÉTODOS

Para a captação dos dados apresentados nas curvas ilustradas na Figura 11, utilizou-se o software WebPlotDigitizer (Rohatgi, 2022). O software realiza a captação de dados de gráficos e curvas em formato de imagem. Os arquivos podem ser exportados em formato *comma separated values* (CSV).

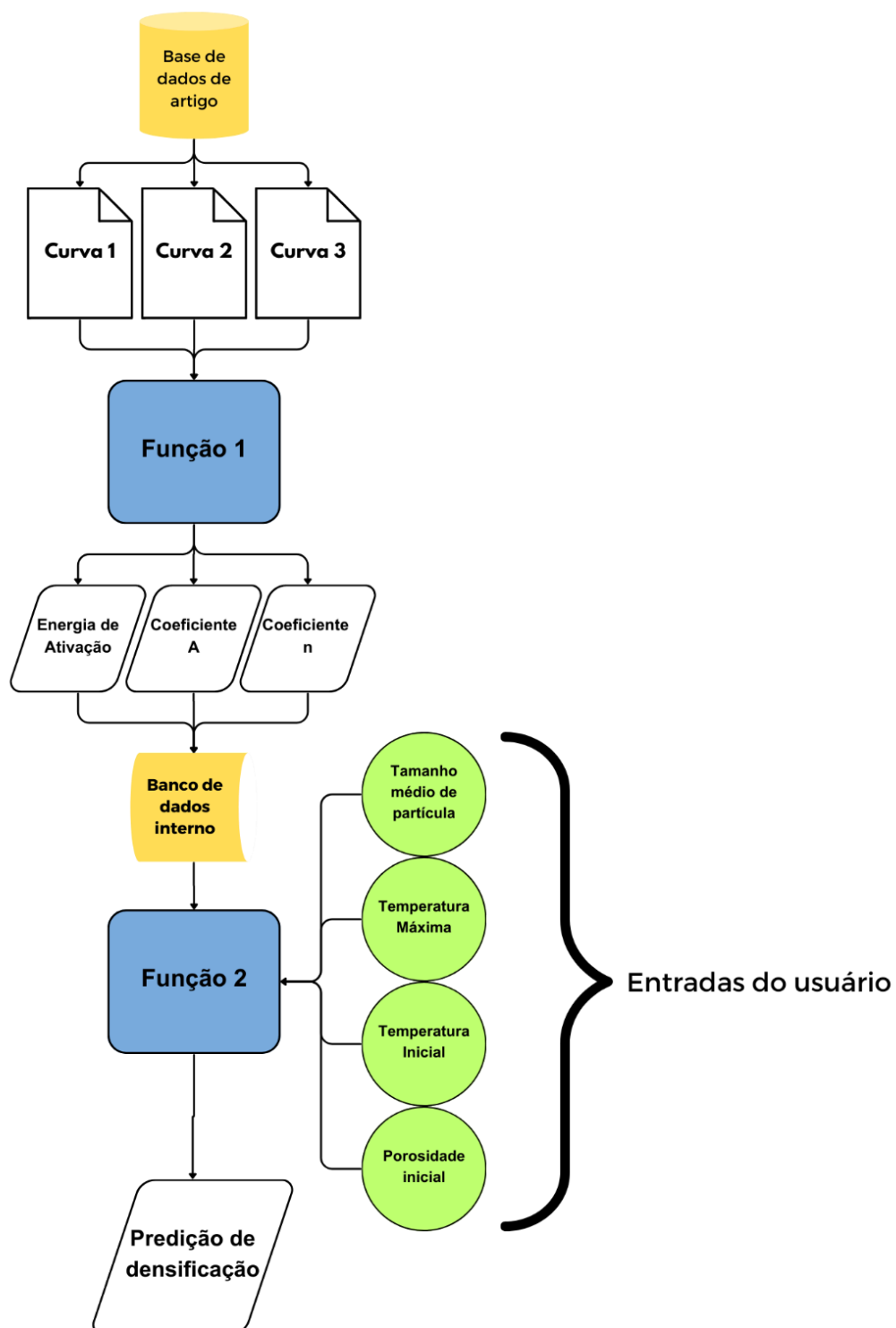
Para tratar e aplicar os dados CSV utilizou-se a linguagem de programação Python (Van Rossum; Drake, 2009) em sua versão 3.10.12. Além da linguagem base, utilizaram-se duas bibliotecas para tratamento de dados: pandas (The pandas

development team, 2023) em sua versão 2.0.3 e NumPy (Harris *et al.*, 2020) em sua versão 1.25.2.

A visualização de dados foi realizada por meio das bibliotecas seaborn (Waskom, 2021) em sua versão 0.12.2 e Matplotlib (Hunter, 2007) em sua versão 3.7.2. Utilizou-se ainda a biblioteca inquirer (García, 2014).

Para a aplicação digital do modelo de Gómez e Hotza (2018) foi necessário criar um *pipeline*, isto é, uma sequência de passos entre os resultados experimentais de um artigo e obtenção de predições de curvas de densificação. A Figura 12 apresenta um esquema gráfico definindo as etapas de realização da aplicação digital.

Figura 12 - Representação diagramática do algoritmo



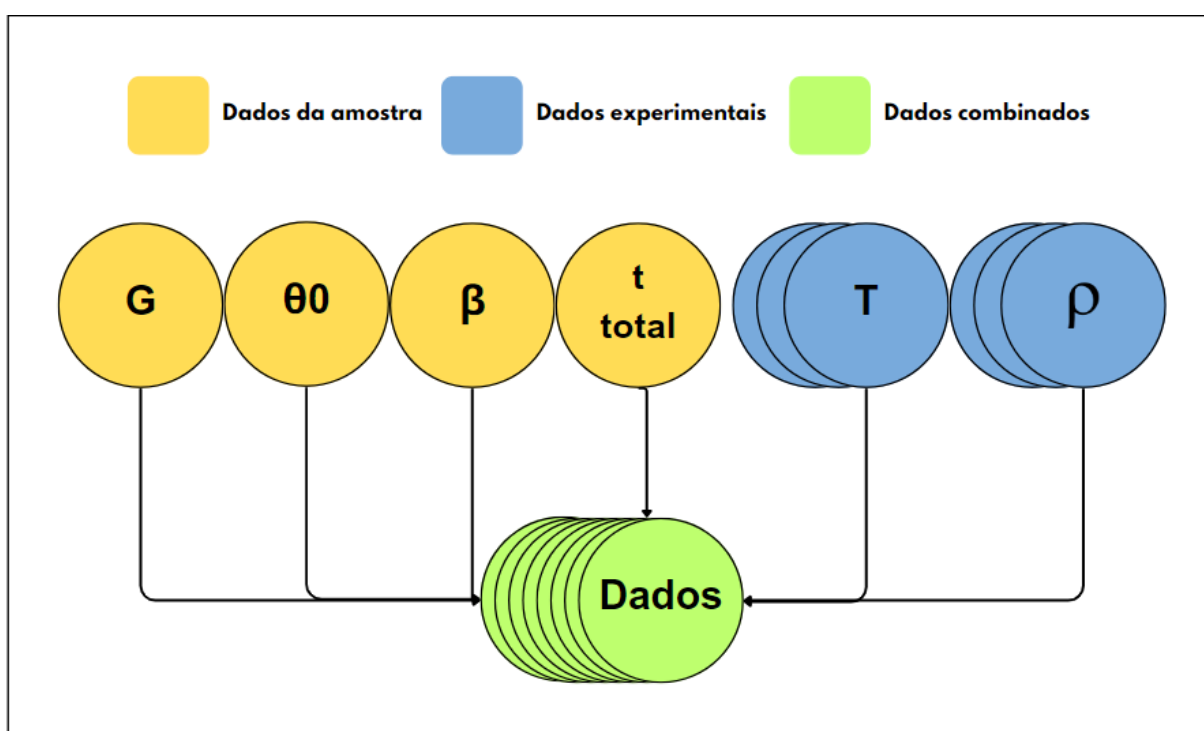
Fonte: Autoria própria, 2023.

Observando cada etapa do processo, representado na Figura 12, descreve-se o processo completo.

Na primeira etapa do processo, selecionou-se três curvas em artigos disponíveis em bases de dados de artigos científicos. O presente trabalho avaliou trabalhos disponíveis na base de dados ScienceDirect e selecionou 3 curvas de uma mesma publicação. Seria possível, no entanto, selecionar curvas de fontes e bases de dados diferentes.

Com as curvas selecionadas, faz-se necessária a caracterização de cada uma delas, isto é, atrelar os dados experimentais da densificação com os dados da amostra utilizada para obtenção dos resultados. Os dados necessários para a caracterização são: taxa de aquecimento (β), em K/min ou K/s; densidade relativa a verde do compactado (ρ_0) ou porosidade relativa a verde do compactado (θ_0), em valor decimal; tamanho médio de partícula (G), em metros (m); temperatura inicial do processo (T_0) em °C ou K, temperatura máxima do processo (T_{max}), em °C ou em K, tempo total no processo (t_{total}), em segundos (s). Desta forma, obtêm-se as curvas caracterizadas, como ilustrado no esquema gráfico de uma curva caracterizada apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Esquema gráfico de identificação de dados



A partir dos dados, obtidos como representado na Figura 13, é possível obter os três parâmetros descritos no item 2.2.2: coeficiente combinado (A), energia de ativação aparente (E_a) e coeficiente de mecanismo de transporte de massa (n). Para isto, desenvolveu-se a função em Python descrita abaixo.

A função realiza uma busca de parâmetros a fim de reduzir o erro entre o modelo e as curvas experimentais. Para a busca de parâmetros, foi selecionada a metodologia de *Grid Search*, que consiste no teste extensivo de uma série de valores possíveis para um parâmetro a fim de encontrar o melhor valor para o problema definido (Chan; Treleaven, 2015).

Como métrica de comparação entre a predição e as curvas experimentais, selecionou-se o *root-mean-square error* (RMSE), ou raiz do erro quadrático médio, que representa bem a variação entre uma curva alvo e uma curva de predição (Kambeizidis, 2012). A Equação 17 apresenta o cálculo do RMSE.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \left[\left(y_i - \hat{y}_i \right)^2 \right]} \quad (17)$$

Para z igual ao número total de valores observados, y_i igual ao valor experimental, \hat{y}_i igual ao valor da predição.

No problema apresentado, a metodologia segue os seguintes passos:

- 1) Definir intervalos de valores a serem testados para cada parâmetro;
 - a) Definir x_A valores para serem testados como parâmetro A ;
 - b) Definir x_E valores para serem testados como parâmetro E ;
 - c) Definir x_n valores para serem testados como parâmetro n ;
- 2) Combinar os intervalos definidos no passo 1, de maneira a formar $x_P = (x_A \cdot x_E \cdot x_n)$ trios de parâmetros;
- 3) Aplicar cada trio no modelo de Gómez-Hotza para os mesmos dados das amostras experimentais;
- 4) Comparar o resultado das predições com as curvas experimentais calculando o RMSE entre elas;
- 5) Selecionar os parâmetros que obtiverem a menor soma dos RMSE para as três curvas;

Cada intervalo de parâmetros foi armazenado na forma de um *numpy.array*, a forma mais comum de representação de vetores na linguagem Python. A Figura 14 ilustra os vetores criados nos passos 1) e 2) da lista de passos acima.

Figura 14 - Vetores de valores de parâmetros

Vetor A = [A1, A2, ..., Ax-1, Ax]

Vetor E = [E1, E2, ..., Ey-1, Ey]

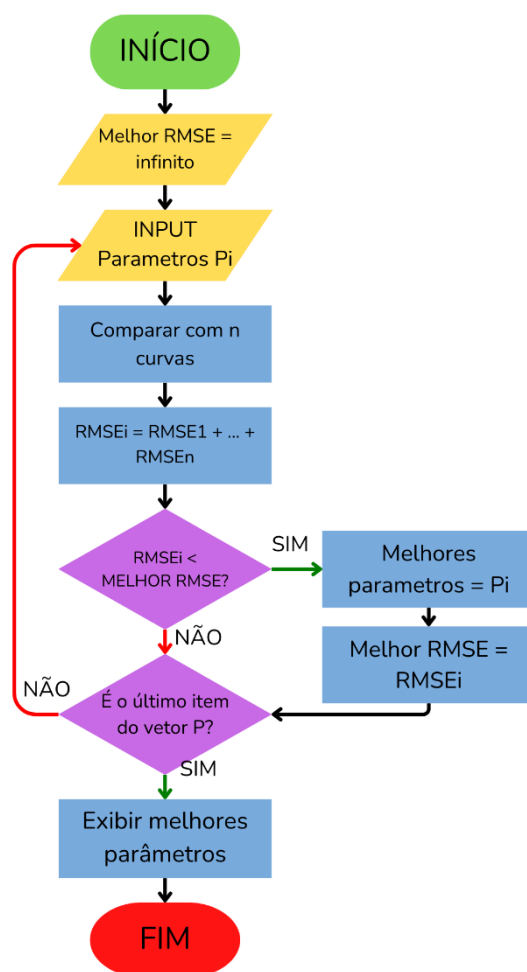
Vetor N = [N1, N2, ..., Nw-1, Nw]

Vetor P = [(A1, E1, N1), ..., (Ax, Ey, Nw)]

Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir dos vetores ilustrados na Figura 14, demonstra-se na Figura 15, abaixo, o funcionamento do algoritmo utilizado na validação de parâmetros.

Figura 15 - Esquema gráfico do algoritmo de validação de parâmetros



Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir da validação descrita acima, é selecionado o trio de parâmetros que melhor se aproxima dos dados experimentais. Estes parâmetros ficam atrelados àquele material e podem ser utilizados em simulações com diferentes tamanhos de partícula e ciclos térmicos.

A função 2, representada na Figura 12, recebe informações do material e do ciclo do usuário: tamanho de partícula, densidade a verde, temperatura inicial do processo e temperatura final. Com base nos parâmetros definidos pela função de validação e salvos na base de dados interna, a função 2 realiza a simulação e fornece os resultados ao usuário.

Pode-se ter acesso às funções relacionadas à definição de parâmetros, à predição e obtenção de dados do WebPlotDigitizer no repositório disponível no GitHub.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se os resultados para duas diferentes versões da solução, suas falhas e melhorias propostas.

4.1 VERSÃO 1

Na versão 1 do programa, não se considerou a etapa de validação tripla descrita no item 3.1. A seleção de parâmetros foi realizada apenas com uma curva de densificação de 3Y-TZP, do artigo de Duran *et al.* (1996).

A Tabela 2 apresenta os dados da amostra utilizada para produção experimental da curva de referência.

Tabela 2 - Dados de referência para Versão 1

Informação	Amostra Duran <i>et al.</i> (1996)
β [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]	5
θ_0 [m^3/m^3]	0,57
ρ_0 [m^3/m^3]	0,43
G [m]	10^{-9}
T_0 [$^{\circ}\text{C}$]	406
T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]	1386

Fonte: Elaborada pelo autor com base em Duran *et al.*, 1996.

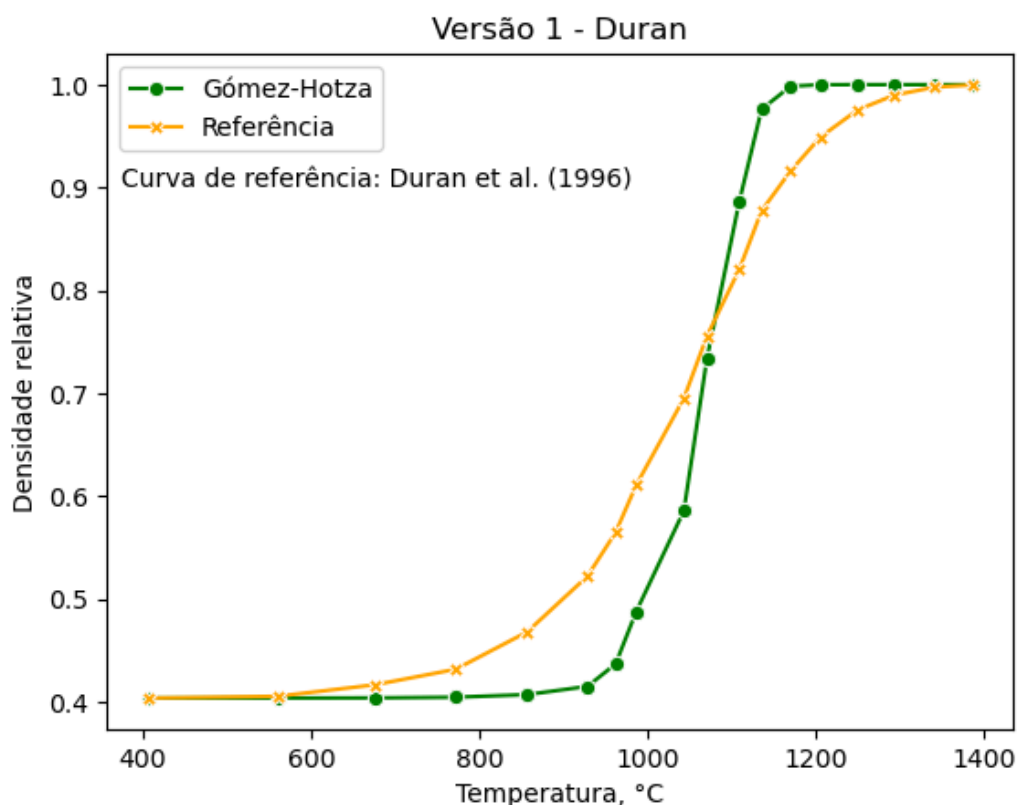
Os intervalos utilizados para cada parâmetro na validação em *Grid Search*, bem como os parâmetros que melhor se adaptaram à curva de referência estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Intervalos de parâmetros testados para Versão 1

Parâmetro	A	E_a [J]	n	RMSE
Início	100	$110\cdot 10^3$	0,35	0,2361
Fim	1000	$410\cdot 10^3$	0,45	0,3825
Passo	70	10^3	0,05	-
Melhor	100	$150\cdot 10^3$	0,35	0,0684

Fonte: Autoria própria, 2023.

Abaixo, na Figura 16, encontra-se a comparação entre os resultados obtidos experimentalmente por Duran *et al.* (1996) e a melhor curva encontrada pela validação de parâmetros.

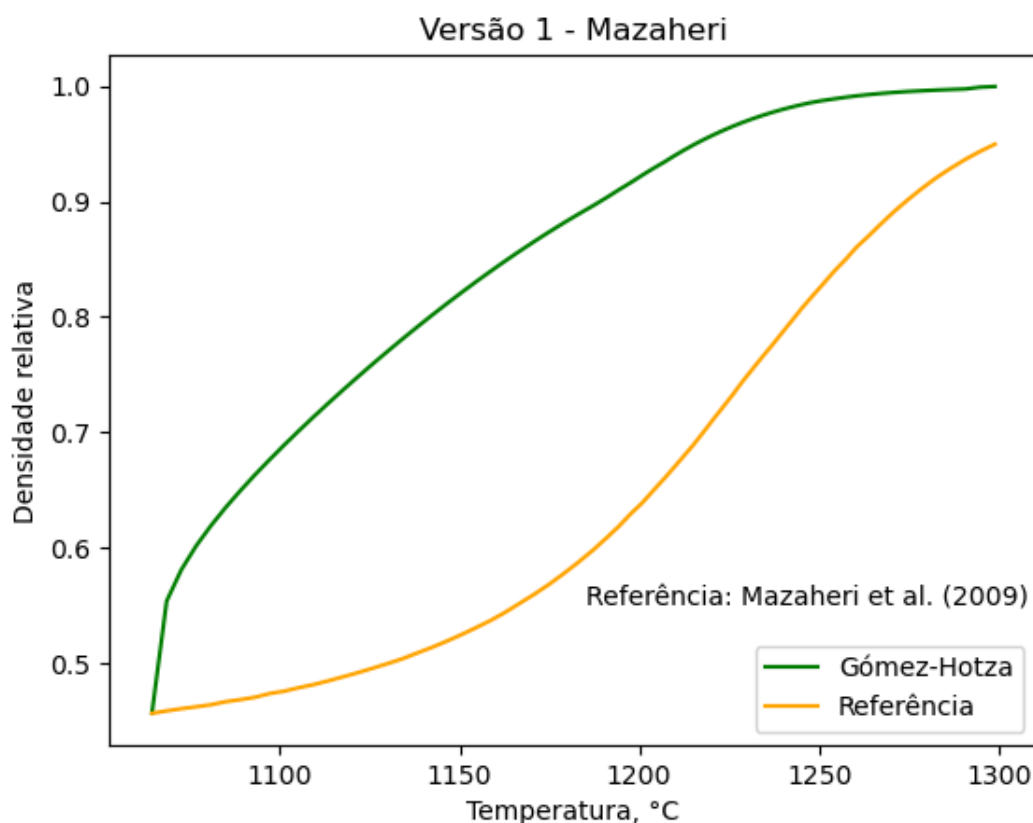
Figura 16 - Comparação entre Duran *et al.* (1996) e Versão 1 do modelo

Fonte: Autoria própria, 2023.

Como é possível avaliar na imagem, apesar de a curva verde não se alinhar perfeitamente à curva laranja, há certa semelhança no formato das duas curvas. Avaliando a métrica de comparação, o valor do RMSE variou significativamente ao se variar os parâmetros, partindo de $\sim 0,38$ no último trio para $\sim 0,07$ na melhor combinação, como demonstrado na Tabela 3.

Para avaliar se os parâmetros definidos na etapa de validação seriam ideais para serem utilizados na predição de densificação de qualquer processo de sinterização de 3Y-TZP, avaliou-se a diferença entre uma curva de densificação do artigo de Mazaheri *et al.* (2009) e a predição para os mesmos parâmetros de processo. O resultado da comparação está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Comparação entre Mazaheri et al. (1996) e Versão 1 do modelo



Fonte: Autoria própria, 2023.

É possível verificar, pelo formato da curva, que os parâmetros que funcionaram para a curva de Duran *et al.* (1996) não funcionaram para a curva de Mazaheri *et al.* (2009). Além disso, o valor da métrica de comparação RMSE foi de 0,22, aumento de 15 pontos percentuais em relação à predição representada na Figura 16.

Considerando o resultado apresentado na Figura 17 e a métrica de comparação, a versão 1 do modelo não obteve resultado suficiente para ser considerado satisfatório. Consideraram-se as seguintes hipóteses:

- A validação utilizando apenas uma curva não garante que os três parâmetros livres sejam otimizados;
- Por haver apenas 18 pontos disponíveis em Duran *et al.* (1996), o modelo não consegue captar a variação no formato da curva;
- Os intervalos testados para os parâmetros podem não ter sido significativamente amplos para captar os parâmetros ótimos.

Para avaliar as hipóteses elencadas acima, decidiu-se criar uma versão 2 do modelo, desta vez considerando as seguintes alternativas:

- Utilizar 3 curvas na etapa de validação;
- Usar curvas que tenham mais pontos disponíveis;
- Testar parâmetros em intervalos mais amplos e passo menor.

Define-se, portanto, a versão 2 do modelo.

4.2 VERSÃO 2

A versão 2 do modelo utilizou as curvas presentes no trabalho de Mazaheri *et al.* (2009), representadas na Figura 11, garantindo que fossem utilizadas 3 curvas e que as curvas utilizadas tivessem mais pontos disponíveis.

Além das alterações elencadas acima, realizou-se duas etapas de validação. Isto se deu para reduzir os custos computacionais da validação e definição de parâmetros. Em uma primeira etapa, escolheu-se faixas maiores e menos valores para cada parâmetro, como indicado na Tabela 4.

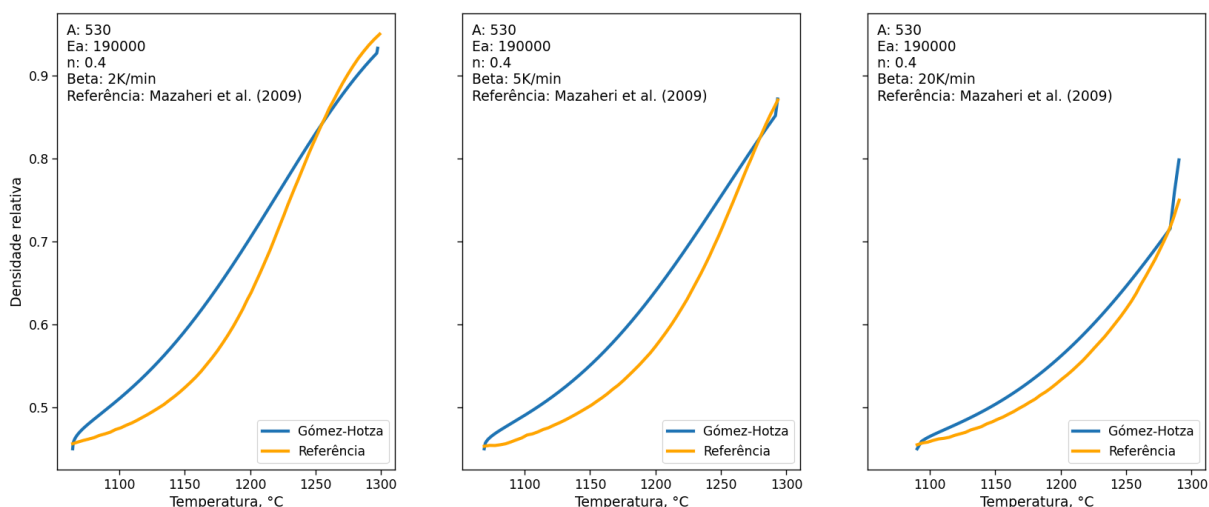
Tabela 4 - Intervalos de parâmetros testados para validação 1 da Versão 2

Parâmetro	A	E_a [J]	n	RMSE médio
Início	480	$190 \cdot 10^3$	0,3	0,1202
Fim	600	$250 \cdot 10^3$	0,5	0,1831
Passo	10	10^4	0,1	-
Melhor	530	$190 \cdot 10^3$	0,4	0,0340

Fonte: Autoria própria, 2023.

Abaixo, na Figura 18, estão ilustradas as curvas de predição em comparação às curvas de referência utilizadas para a primeira validação de parâmetros. Estão representadas as curvas para três taxas de aquecimento distintas.

Figura 18 - Validação 1 Versão 2 - Mazaheri



Fonte: A autoria própria, 2023.

Já na segunda etapa da validação, com base nos valores indicados na primeira etapa, selecionou-se mais valores em uma faixa mais estreita, como indicado na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Intervalos de parâmetros testados para validação 2 da Versão 2

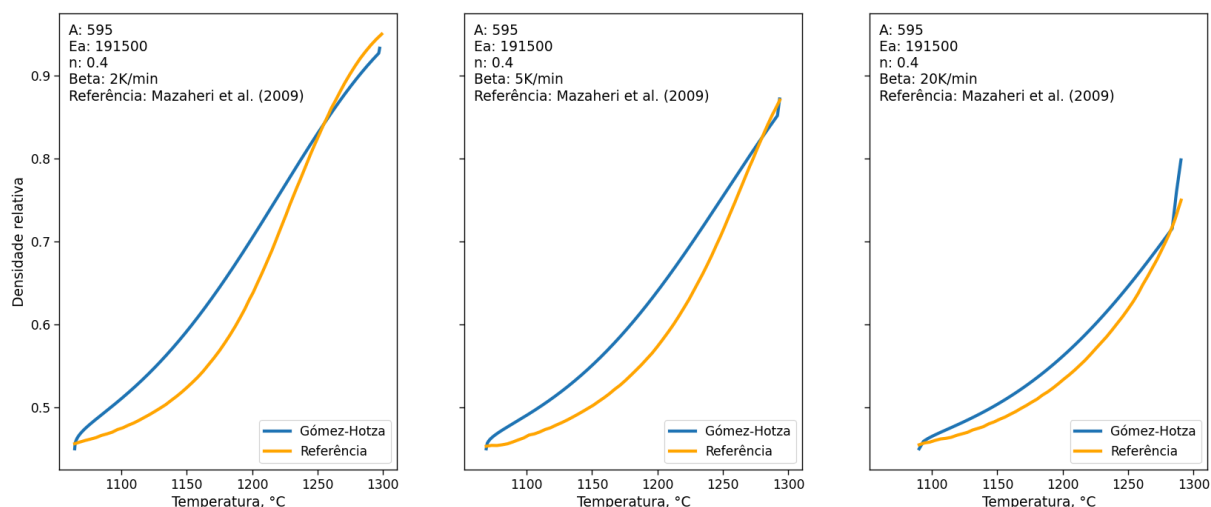
Parâmetro	A	E_a [J]	n	RMSE médio
Início	550	$170 \cdot 10^3$	0,1	0,1595
Fim	600	$220 \cdot 10^3$	1,0	0,2180
Passo	5	500	0,1	-
Melhor	595	191500	0,4	0,0338

Fonte: A autoria própria, 2023.

Levando em consideração os melhores valores de RMSE encontrados na versão 2, e comparando-nos ao melhor RMSE obtido na versão 1, conclui-se que as hipóteses definidas na seção 4.1 estavam corretas.

Abaixo, na Figura 19, estão ilustradas as curvas de predição em comparação às curvas de referência utilizadas para a segunda validação de parâmetros. Assim como na validação 1, estão representadas as curvas para três taxas de aquecimento distintas.

Figura 19 - Validação 2 Versão 2 - Mazaheri

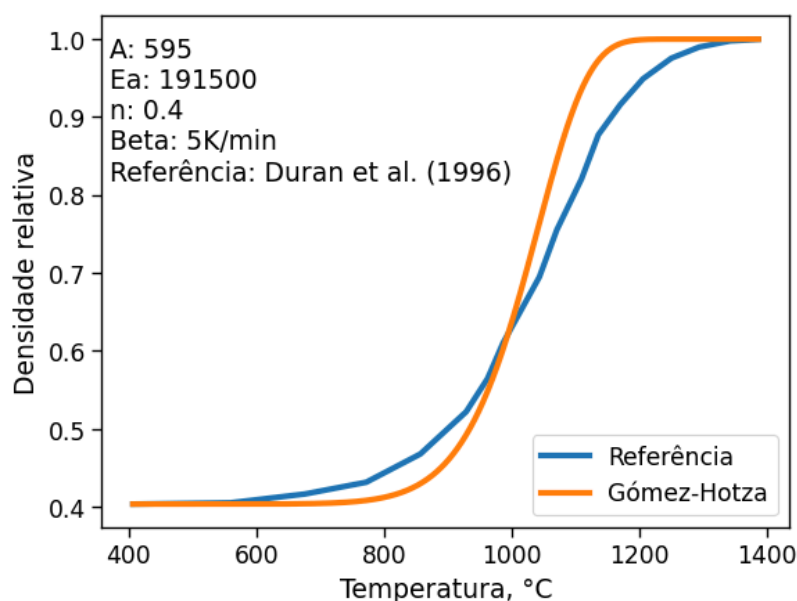


Fonte: Autoria própria, 2023.

Com base nos gráficos apresentados, percebe-se que as curvas de predição conseguem gerar o formato das curvas experimentais até certo grau. Além disso, a mudança nos intervalos dos parâmetros não surtiu efeito significativo no desempenho do modelo, gerando uma redução de apenas 0,02 pontos percentuais no erro.

Para comparar com a versão 1 do modelo, fez-se a análise comparativa em relação à curva experimental de Duran *et al.* (1996). A comparação, apresentada na Figura 20, é útil para garantir que a validação com 3 curvas é suficiente para obter parâmetros que podem ser utilizados em diferentes parâmetros de sinterização de 3Y-TZP.

Figura 20 - Versão 2 - Duran



Fonte: Autoria própria, 2023.

A métrica de desempenho RMSE para os melhores parâmetros na validação 2, vide Tabela 5, foi de 0,148, resultado melhor do que a versão 1 do modelo quando comparada a uma curva não utilizada na seleção de parâmetros. Além da métrica, é possível avaliar que o modelo de Gómez-Hotza (2018), em sua versão 2, se adaptou melhor à forma da curva do que a versão 1.

O resultado apresentado foi satisfatório, registrou-se os resultados em uma base de dados interna, para que fosse acessada e utilizada posteriormente pelo usuário. A Tabela 6 apresenta a esquematização da base de dados registrada.

Tabela 6 – Base de dados de materiais

Informação	Dado
Material	Yttria-stabilized zirconia
Referência química	3YTZP
A	595
Ea	191500
n	0,4

Fonte: Autoria própria, 2023.

Além da validação utilizando curvas de 3Y-TZP, realizou-se a etapa de validação para alumina, que foi adicionada à base de dados no programa.

Com o modelo de aquisição e parametrização validado, é possível avaliar alternativas para o usuário ter acesso à base de dados apresentada na Tabela 6 e simular o processo de sinterização.

4.2.1 Usabilidade da Versão 2

Observando o fluxo ilustrado na Figura 12, a usabilidade do algoritmo atuaria na inserção de informações do usuário. É necessário construir uma forma de o usuário solicitar a simulação de um processo que pensou.

A alternativa encontrada foi realizar inserções por meio de duas diferentes funções do Python (Van Rossum, Drake, 2009): *input()* e *inquirer.List()*. A função *input()* permite que o usuário coloque respostas para perguntas definidas pelo programador, a função *inquirer.List()* permite que o usuário selecione uma opção entre as determinadas pelo programador.

A Tabela 7, abaixo, apresenta um exemplo de interação entre o programa e o usuário.

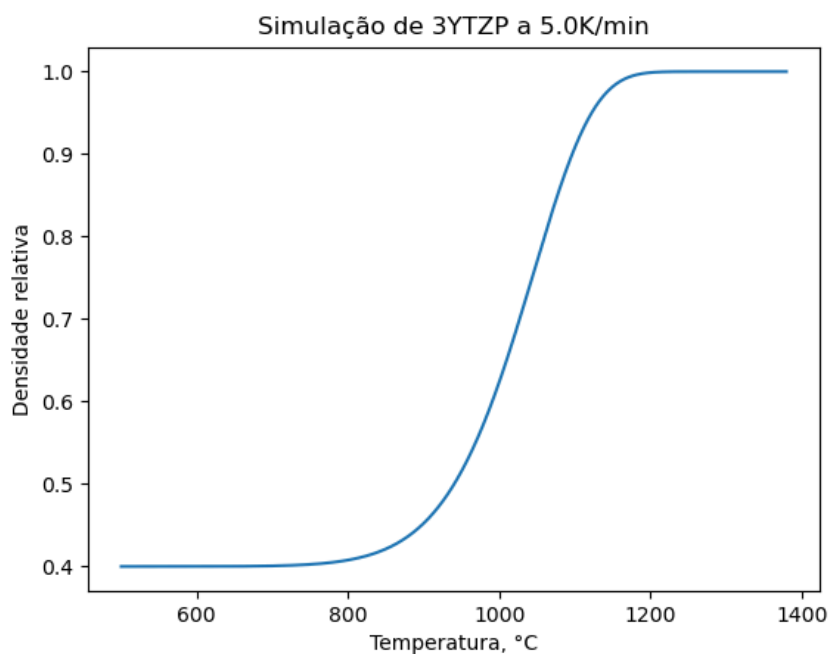
Tabela 7 - Exemplo de interação com usuário

Pergunta	Resposta	Tipo de resposta
<i>Qual material você deseja sinterizar?</i>	3YTZP	Seleção em uma lista de possibilidades
<i>Qual é o tamanho, em m, de partícula do seu material?</i>	10e-9	Numérica
<i>Qual taxa de aquecimento você deseja utilizar?</i>	5	Numérica
<i>Em qual unidade você indicou a taxa de aquecimento?</i>	K/min	Seleção em uma lista de possibilidades
<i>Qual é a temperatura máxima, em °C, que você deseja realizar a sinterização?</i>	1380	Numérica
<i>Qual é a temperatura inicial, em °C, que você deseja realizar a sinterização?</i>	500	Numérica
<i>Por quanto tempo, em s, você deseja sinterizar seu material?</i>	1e4	Numérica
<i>Qual é a porosidade relativa inicial de seu compactado?</i>	0.6	Numérica
<i>Em qual unidade você gostaria de obter o eixo X do gráfico?</i>	Temperatura(°C)	Seleção em uma lista de possibilidades
<i>Em qual unidade você gostaria de obter o eixo Y do gráfico?</i>	Densidade relativa	Seleção em uma lista de possibilidades

Fonte: Autoria própria, 2023.

Com as respostas fornecidas acima, o programa utiliza as bibliotecas seaborn (Waskom, 2021) e Matplotlib (Hunter, 2007) para fornecer ao usuário a curva de densificação para o material e características fornecidas. A Figura 21 apresenta o resultado obtido para os exemplos de resposta indicados na Tabela 7.

Figura 21 - Exemplo de curva fornecida pelo programa



Fonte: Autoria própria, 2023.

Validou-se, portanto, que a usabilidade do programa está suficiente para o usuário obter a simulação da densificação durante um processo de sinterização.

4.3 PROPOSTA DE INTERFACE

A Figura 22 apresenta a home da proposta de interface para a plataforma aberta ao público de simulação de densificação do processo de sinterização de materiais.

Figura 22 - Home de interface para calculadora de densificação

Material:

Tamanho da Partícula (m):

Taxa de Aquecimento:

Unidade da Taxa de Aquecimento:

Temperatura Máxima (°C):

Temperatura Inicial (°C):

Tempo de Sinterização (s):

Porosidade Inicial:

Eixo X:

Eixo Y:

Simular

Developed by: Gustavo Santos  

Please reference my work if this calculator helped you in your project.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Os elementos de interface incluem: a identidade visual do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, informações de contato do autor e recomendação para citar o projeto caso seja utilizada a plataforma.

Abaixo, é possível verificar detalhes acerca dos componentes do protótipo. Figura 23 apresenta os detalhes.

Figura 23 - Detalhamento da interface

The image shows a web interface with several dropdown menus. The first dropdown, labeled 'Material:', has a selected option 'Selecione o material' and a list of options including '3YTZP' and 'AL2O3'. The second dropdown, labeled 'Unidade da Taxa de Aquecimento:', has a selected option 'Selecione a unidade da taxa de aquecimento' and a list of options including 'K/min' and 'K/s'. The interface also includes input fields for 'Taxa de Aquecimento', 'Temperatura Máxima (°C)', 'Temperatura Inicial (°C)', and 'Tempo de Sinterização (s)'. The labels 'A' and 'B' are placed to the right of the first and second dropdowns, respectively.

Fonte: Autoria própria, 2023.

A divisão A mostra as opções de materiais disponíveis até o momento de publicação do trabalho, sendo 3YTZP referente à 3Y-TZP e AL2O3 sendo referente à alumina. Já a divisão B mostra as opções de unidades que o usuário pode fornecer a taxa de aquecimento no campo anterior. Listas de seleção semelhantes são apresentadas ao usuário nos campos Eixo X e Eixo Y.

Apesar de ter sido programada em *Hyper Text Markup Language* (HTML), a página não se encontra disponível *online* na data de publicação do trabalho. Os códigos encontram-se disponíveis no mesmo repositório GitHub citado na seção 3.2.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a implementação do modelo de Gómez-Hotza para predição de densificação durante a sinterização. Desenvolveu-se uma forma semi-automatizada de ajuste de parâmetros, a serem utilizados no modelo de Gómez-Hotza a partir de dados experimentais de densificação.

O processo de obtenção de dados foi testado e validado com dois materiais cerâmicos, zircônia tetragonal estabilizada com ítria e alumina. Para o ajuste de parâmetros, adaptou-se a técnica utilizada no aprendizado de máquinas, *Grid Search*. A adaptação apresentou desempenho satisfatório na nova aplicação.

Foram desenvolvidas duas versões do programa de predição de densificação na sinterização, com melhorias da primeira para a segunda versão. A versão 2, com desempenho otimizado, passou também pela etapa de desenvolvimento de usabilidade. Por fim, propôs-se uma interface *web* para utilização facilitada do programa.

A versão 1 do programa comparou o desempenho do modelo de simulação com apenas uma curva de sinterização de zircônia estabilizada com ítria. Apesar de conseguir ajustar os parâmetros, não obteve um baixo erro, comportamento atrelado à utilização de apenas uma curva para ajuste de três parâmetros simultaneamente.

A versão 2 do programa comparou o desempenho do modelo de simulação com três curvas distintas de sinterização de zircônia estabilizada com ítria. O desempenho foi significativamente maior quando comparado à versão 1 do programa. O desempenho foi medido quando comparado a uma quarta curva, não utilizada no ajuste de parâmetros. A versão 2 foi a versão escolhida para basear a usabilidade do programa.

A usabilidade da versão 2 foi criada a partir da adição de um formulário, em que o usuário fornece as características de sua amostra e seleciona as unidades que deseja visualizar na simulação. A partir das informações fornecidas pelo usuário, o programa fornece um gráfico representando a sinterização do material selecionado nas condições estabelecidas.

A partir da usabilidade validada, criou-se uma proposta de interface *web* para utilização do programa. Levou-se em consideração, ainda, o contexto em que se deseja fornecer o programa, fazendo menção à universidade e ao departamento de origem do trabalho.

Conclui-se, portanto, que o objetivo do trabalho foi cumprido, considerando que se desenvolveu o programa, validou-se seu funcionamento e propôs-se uma interface de usabilidade. Vale ressaltar que há melhorias a serem realizadas, como o design da interface ou o salvamento dos dados fora do próprio arquivo do programa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros elencam-se: utilização do *pipeline* desenvolvido para ajuste de parâmetros com mais materiais, a fim de estabelecer uma base de dados para sinterização e desenvolvimento de um *website* com as funcionalidades do programa. Sugere-se ainda estudo de comparação entre a simulação pelo programa e resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

CÂMARA DOS DEPUTADOS. Orçamento da pesquisa científica perdeu mais de R\$ 80 milhões nos últimos sete anos. 2022. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/noticias/883070-orcamento-da-pesquisa-cientifica-perde-u-mais-de-r-80-bilhoes-nos-ultimos-sete-anos/>>.

CLARKE, Arthur C. Profiles of the Future: An inquiry into the Limits of the Possible. **Popular Library**, Toronto, Setembro de 1977.

CHAN, Simon; TRELEAVEN, Philip. Continuous Model Selection for Large-Scale Recommender Systems. *In*: GOVINDARAJU, V.; RAGHAVAN, V.; RAO, C. **Handbook of Statistics**. Amsterdam: Elsevier, v. 33, 2015, p. 107-124.

CHEN, Y.; WANG, N.; OLA, O.; XIA, Y.; ZHU, Y. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 143, Janeiro de 2021.

DURAN, P.; VILLEGAS, M.; CAPEL, F.; RECIO, P.; MOURE, C. Low-temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP Powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, 1996, p. 945-952.

GARCÍA, Miguel Ángel. inquirer documentation. 2014. Disponível em: <https://python-inquirer.readthedocs.io/en/latest/index.html> Acesso em: 03 nov. 2023.

GERMAN, R. M. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, ed. 2, p. 8641 2001.

GÓMEZ, S.Y.; HOTZA, D. Predicting powder densification during sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1736-1741. 2018.

GRUPP, R.; NÖTHER, M.; KIEBACK, B., BANHART, J. Cooperative material transport during the early stage of sintering. **Nature Communications**, maio de 2011.

HARRIS, C.R *et al.* Array programming with NumPy. **Nature**, v. 585, p. 357-362, set. 2020.

HERRING, C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 301-303, 1950.

HUNTER, J.D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. **Computing in Science & Engineering**, v. 9, n. 3, p. 90-95, 2007.

IVANNIKOV, V.; THOMSEN, F.; EBEL, T.; WILLUMEIT-RÖMER, R. Coupling the discrete element method and solid-state diffusion equations for modeling of metallic powders sintering. **Computational Particle Mechanics**, v. 10, p. 185-207, 2023.

JANA, D. C.; BARICK, P.; SAHA, B. P. Effect of Sintering Temperature on Density and Mechanical Properties of Solid-State Sintered Silicon Carbide Ceramics and Evaluation of Failure Origin. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, p. 2960-2966, maio de 2018.

JAVANBAKHT, M.; SALAHINEJAD, E.; HADIANFARD, M.J. The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels. **Powder Technology**, v. 289, p. 37-43, 2016.

KAMBEZIDIS, H.D. The Solar Resource. *In*: SAYIGH, A. *et al.* **Comprehensive Renewable Energy**. Amsterdam: Elsevier, v. 3, 2012, p.27-84.

LIAO, S.; ZHANG, H.; JIA, B.; WU, H.; DI, Y.; WAN, X.; LIU, B. Ultrasound-assisted Conventional Sintering of Silicate Ceramics. **Ceramics-Silikáty**, v. 66, n. 4, p. 571-578, 2022.

MAZAHERI, M.; SIMCHI, A.; DOURANDISH, M.; GOLESTANI-FARD, F. Mastering sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts. **Ceramics International**, v. 35, p. 547-554, 2009.

OCCHIONERO, M. A.; HALLORAN, J. W. The Influence of Green Density Upon Sintering. *In*: KUCZYNSKI, G.C.; MILLER, A.E.; SARGENT, G.A. **Materials Science Research: Sintering and Heterogeneous Catalysis**, v. 16, 1984.

PAN, J. Modelling sintering at different length scales. **International Materials Reviews**, v. 82, n. 2, p. 69-85, 2003.

POUCHLY, V.; MACA, K. Master Sintering Curve: A Practical Approach to its Construction. **Science of Sintering**, n. 42, p. 25-32, 2010.

ROHATGI, A. WebPlotDigitizer. Versão 4.6, Pacifica, set. 2022. Disponível em: <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. Acesso em: 31 out. de 2023.

SU, H.; JOHNSON, D.L. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. n. 79, v. 12, p. 3211-3217, 1996

THE PANDAS DEVELOPMENT TEAM. pandas-dev/pandas: Pandas (v2.0.3). **Zenodo**, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8092754>. Acesso em: 31 out. 2023.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to Powder Metallurgy. **The Institute of Materials**. Londres, 1993.

VAN ROSSUM, G.; DRAKE, F.L. Python 3 Reference Manual. **Python Software Foundation**, versão 3.10.12, 2009. Disponível em: <https://docs.python.org/3.10/reference>. Acesso em: 31 out. 2023

WASKOM, M.L. seaborn: statistical data visualization. **Journal of Open Source Software**, v. 6, n. 60, p. 3021, 2021.