

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Guilherme Marin

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS SiC-FeSi
PARA SUA APLICAÇÃO COMO RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS
VIA TECNOLOGIA DO PÓ**

Dissertação submetida ao Programa de
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Binder

Co-orientadora: Prof. Dra. Sonia
Maria Hickel Probst

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Marin, Guilherme
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS SiC-FeSi PARA SUA
APLICAÇÃO COMO RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS VIA TECNOLOGIA
DO PÓ / Guilherme Marin ; orientador, Cristiano
Binder, coorientadora, Sonia Maria Hickel Probst,
2019.

183 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Resistência Elétrica. 3. Materiais Compósitos. 4.
Chuveiro Elétrico. 5. Carbetos de Silício. I. Binder,
Cristiano. II. Probst, Sonia Maria Hickel. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
IV. Título.

Guilherme Marin

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS SiC-FeSi
PARA SUA APLICAÇÃO COMO RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS
VIA TECNOLOGIA DO PÓ**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 22 de março de 2019.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Cristiano Binder,

Orientador

Prof.^a, Dr.^a Sonia Maria Hickel Probst,

Co-Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Henrique Cezar Pavanati,

Instituto Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Sergio Yesid Gomez Gonzalez,

Universidade Federal de Santa Catarina

A minha família Marin e Fernandes
Niehues, aos meus amigos e colegas
de trabalho.

AGRADECIMENTOS

São tantas pessoas a agradecer, pois esse trabalho é fruto do auxílio de diferentes pessoas, desde meus colegas de trabalho que me auxiliaram com conhecimento e vontade de ensinar, até minha família que é a motivação para que tudo isso fosse possível. Aos Professores Cristiano Binder e Sônia Maria Hickel Probst pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho. Ao Coordenador do LabMat, o Professor Aloisio Nelmo Klein, com todo seu conhecimento e sua capacidade em transmitir conhecimento. Aos meus colegas de sala que convivi ao longo desses anos desenvolvendo minha pesquisa, principalmente o Tiago de Souza Lamin e João Pedro de Medeiros os quais dividiram o espaço de trabalho. Ao Frederico Pereira Junior, técnico do LabMat, que sempre esteve disponível em auxiliar na utilização e manutenção dos equipamentos. Ao Antonio Itamar Ramos Filho e Renan Oss Giacomelli que são exemplos de pesquisadores. A toda equipe do projeto ESR: Thábata Closs, Maurício Baesso, Victor Vieira da Freiria, Artur Magnus, Felipe Vieira Leandro, Vicente Hammes Bastos, Gabriel Beltrame, os integrantes do GGI, integrantes do LabMat e ao Laboratório GRUCAD, vocês fazem parte desse trabalho. A empresa Hydra-Corona por investir tempo e recurso em pesquisa e desenvolvimento, precisamos de maiores investimentos nesse setor para que o país possa prosperar.

Aos meus familiares que são base de tudo, fonte de inspiração e motivação. Mãe, vó, vô e tia eu amo vocês. A minha nova família que é por quem eu dedico e faço tudo na minha vida Bruna Fernandes Niehues e nossa filha Felícia, por me acompanhar, compreender e apoiar

em tudo que eu faço e sem vocês nada disso faria sentido, amo vocês para sempre. Aos meus amigos que posso contar para sempre, independente do que acontecer, vocês são extensão da minha família. Ao futebol de quarta que foi momento de descontração com colegas de trabalho e atividade física, fundamental para relaxar, manter o foco e saúde nesses anos, espero continuar jogando com vocês.

O pessimista se queixa do vento, o otimista espera que ele mude, o realista ajusta as velas.

William George Ward

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos materiais compósitos para aplicação em resistência elétrica para chuveiros, com baixo custo de fabricação, atendendo as premissas de funcionamento, operação e que aumente a vida útil da resistência significativamente. Atualmente os chuveiros elétricos deixam de funcionar devido à falha da resistência elétrica. O material utilizado hoje não é propício para utilização em contato com a água e restringe o *design* do chuveiro. A composição da resistência é majoritariamente Fe com até 23,5% de Cr, 4,8% de Al, 0,7% Si, 0,5% Mn e 0,08% C. Este trabalho tem como proposta estudar o sistema FeSi com 45% de Si (FeSi45) e SiC, substituindo os materiais tradicionais. Para isso inicialmente foi realizada uma pesquisa por patentes, literatura o que indica que o material para aplicação pode ser provido de novidade. Para validar suas propriedades estudadas na revisão bibliográfica foi elaborado um modelo conceitual microestrutural e desenvolvida uma metodologia de trabalho com base no *know how* do LabMat e direcionada pelo TRL. Ao todo foram desenvolvidas seis composições de amostras, empregando-se partículas de SiC em dois tamanhos, 10 e 40 μm , mantendo-se o pó metálico com o tamanho médio de partícula fixo em 22 μm . O percentual em massa da fase metálica e cerâmica foi variado entre 40 e 60%. Outra variável estudada foi a temperatura de sinterização onde cada uma das composições foi sinterizada a 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C fixando em 1 hora de patamar. As propriedades avaliadas foram resistência mecânica, resistividade e ensaios elétricos e de aquecimento em água. Com relação à resistência mecânica foi possível quantificar um

teste de queda qualitativo, no qual as amostras precisam resistir à queda de um metro, sendo esse valor quantificado através de um ensaio de flexão e, foi determinado o valor mínimo de resistência de 4 MPa. Ensaio de resistividade foram realizados nas amostras, chegando-se a um valor 100 vezes superior ao que é encontrado hoje nas resistências usuais. Esses resultados possibilitam novas geometrias para resistência elétrica e um novo *design* para o chuveiro. Os ensaios elétricos foram promissores, já que foi possível aquecer a água de maneira mais eficiente, para uma mesma tensão aplicada, isto quando se compara o material compósito desenvolvido nesse trabalho e a convencional.

Palavras-chave: Chuveiro Elétrico. Resistência Elétrica. Material Compósito. SiC. FeSi45.

ABSTRACT

In the present work were developed composite materials for application in electric resistance for showers, with low cost of manufacture, attending to the premises of operation, operation and that increase the useful life of the resistance significantly. Currently, many of the electric showers fail due to electric resistance burn. The material used today is not conducive to use in contact with water and restricts shower design. The composition of the resistance is mostly Fe with up to 23.5% Cr, 4.8% Al, 0.7% Si, 0.5% Mn and 0.08% C. This work has as a proposal to study the FeSi45 system with SiC instead of traditional materials. For this purpose, patent research was carried out, which indicates that the material for the application can be provided with novelty. To validate its properties studied in the bibliographic review, a conceptual microstructural model was developed and a working methodology was developed based on the know-how of LabMat and directed by TRL. In all, six sample compositions were developed by varying the particle size of the SiC in two sizes 40 and 10 μm , maintaining the metal phase having the same particle size of 22 μm . The mass percentage of the metal and ceramic phase was varied between 40, 50 and 60%. Another variable studied was the sintering temperature where each of the compositions was sintered at 1180 ° C, 1200 ° C and 1250 ° C always with 1 hour of landing. The evaluated properties were mechanical resistance, resistivity and electrical and heating tests in water. Regarding the mechanical resistance, it was possible to quantify a qualitative fall test in which the samples must withstand a fall of one

meter, this value being quantified through a flexural test and the minimum resistance value of 4 N / mm² was determined. Resistivity tests were performed on the samples, reaching a value 100 times higher than what is found today in the usual resistance. These results enable new geometries for electrical resistance and a new design for the shower. The electrical tests were extremely promising since it was possible to heat the water more efficiently, for the same applied voltage, if the composite and usual samples were compared.

Keywords: Electric Shower Resistance. SiC. FeSi45. Composite Material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistência Nua.....	23
Figura 2 - Resistência Blindada.....	24
Figura 3 – Circuito esquemático chuveiro elétrico.	31
Figura 4 – Etapas do processo PIM.	35
Figura 5 – Esquema da LPS.....	40
Figura 6 – Esquema ângulo de contato.....	42
Figura 7 – Energia livre de formação de Gibbs.....	52
Figura 8 – Tempo para o desenvolvimento de pesquisa e produto.....	59
Figura 9 – Modelo microestrutural idealizado da resistência elétrica.	65
Figura 10 – Energia livre de formação do Óxido de Silício..	67
Figura 11 – Diagrama de fases Ferro-Silício.....	69
Figura 12 – Fluxograma do processo de compactação.....	72
Figura 13 – Fluxograma do processo PIM.	74
Figura 14 – Importância da definição da quantidade em massa do sistema ligante.	77
Figura 15 – Problemas ocasionados durante extração térmica do sistema ligante.	79
Figura 16 – Análise química (EDS) no pó de FeSi45.	83
Figura 17 – Imagem obtida por MEV do pó de FeSi45.	84
Figura 18 – Análise química pó F240.	87
Figura 19 – Análise química pó F1200.	89
Figura 20 – Imagem obtida por MEV do pó de SiC F240. ...	90
Figura 21 – Imagem obtida por MEV do pó de SiC F1200. .	91

Figura 22 – Diagrama FeSi elaborado no <i>ThermoCalc</i>	95
Figura 23 – Fluxograma do processo da etapa 1 para definição da composição para etapa 2.....	98
Figura 24 – Geometria e dimensões do molde do protótipo da resistência.	102
Figura 25 – Fluxograma de processo da etapa 2 utilizado para o desenvolvimento a resistência elétrica para chuveiros por moldagem de pós por injeção.....	108
Figura 26 – Ilustração do circuito magnético confeccionados pelo GRUCAD-UFSC.....	112
Figura 27 – Circuito elétrico da bancada de testes para o chuveiro.....	115
Figura 28 – Esquema da bancada para os testes elétricos... ..	116
Figura 29 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de 1180 °C.....	122
Figura 30 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1180 °C.	123
Figura 31 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1180 °C, em vermelho fase líquida com molhabilidade e azul sem.	125
Figura 32 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de 1200 °C.....	126
Figura 33 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-2 sinterizada a 1200 °C, com as ilhas destacadas em vermelho.....	128
Figura 34 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-2 sinterizada a 1200 °C.	129

Figura 35 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C, em vermelho a fase com molhabilidade e azul a fase sem.....	130
Figura 36 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C, em vermelho a fase com molhabilidade e azul sem.....	131
Figura 37 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C.	133
Figura 38 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C.	134
Figura 39 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de 1250 °C.....	135
Figura 40 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C.....	137
Figura 41 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C.....	138
Figura 42 – Análise EDS na superfície da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C, região clara é referente a superfície e escura é região fraturada com inclinação.....	140
Figura 43 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-4 sinterizada a 1250 °C.....	141
Figura 44 – Curva de aquecimento da resistência comercial.	147
Figura 45 – Variação da temperatura da água com a potência para amostras condutoras (RE-1).....	150
Figura 46 – Comparativo entre a variação de temperatura entre a amostra RE-1 (1180 °C) e Comercial.....	152

Figura 47 – Variação da temperatura da água com a potência para amostras condutoras (RE-6).	154
Figura 48 – Comparativo entre a variação de temperatura entre a amostra RE-6 (1200 °C) e Comercial.	156
Figura 49 – Protótipo da resistência elétrica injetado.	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição liga Kanthal D.....	24
Tabela 2 - Relevância dos resultados da pesquisa por patentes.	27
Tabela 3 – Propriedades SiC.....	44
Tabela 4 – Composição metalúrgica silício.....	47
Tabela 5 – Diferentes composições de Ferrosilício.....	48
Tabela 6 – Classificação da reatividade dos metais com SiC.	50
Tabela 7 – Ângulos de contato dos metais líquidos com o SiC.	54
Tabela 8 – Classificação do nível de maturidade tecnológica.	61
Tabela 9 – Informações do fabricante sobre a composição do pó de FeSi.....	82
Tabela 10 – Distribuição Granulométrica pó de FeSi45.	85
Tabela 11 – Composição química pó de SiC.....	86
Tabela 12 – Análise de distribuição granulométrica dos pós de SiC F240 e F1200.....	92
Tabela 13 – Misturas realizadas para o desenvolvimento do compósito da resistência elétrica.....	93
Tabela 14 – Condições de processamento para sinterização – etapa 1.....	96
Tabela 15 – Parâmetros de injeção.....	104
Tabela 16 – Condições de processamento para extração térmica e sinterização – etapa 2.	106

Tabela 17 – Pós utilizados para o desenvolvimento das ligas compósitas com objetivo de avaliar a influência do tamanho de partícula de SiC nas propriedades.	118
Tabela 18 – Resistência mecânica à flexão para cada uma das composições em 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C.	120
Tabela 19 – Composições aprovadas no ensaio mecânico..	142
Tabela 20 – Resistividade das amostras para temperatura de sinterização de 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C.	144
Tabela 21 – Classificação das amostras em relação ao aquecimento da água.	148
Tabela 22 – Compilação dos resultados da Resistência elétrica, Resistividade e Testes elétricos.	157
Tabela 23 – Quantidade dos materiais do <i>feedstock</i>	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- MP – Metalurgia do pó;
- PIM – Moldagem de pós por injeção;
- MIM – Moldagem de pós por injeção metálica;
- CIM – Moldagem de pós por injeção cerâmica;
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina;
- LabMat – Laboratório de Materiais;
- GGI – Grupo de Gestão da Informação;
- Espacenet – *European Patente Office*;
- Patentescope – *World Intellectual Property Organization*;
- INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual;
- Sistema Internacional de Unidades (SI);
- MMC – Material compósito metálico;
- LPS – *Liquid phase sintering*;
- DFT – *Density Functional Theory*;
- ISO – *International Organization for Standarization*;
- NASA – *National Aeronautics and Space Administration*;
- TRL – *Technology Readiness Levels*;
- PP – Polipropileno;
- EVA – Polietileno-co-acetato de vinila;
- PADS – *Plasma Assisted Debiding and Sintering*;
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;
- EDS – Energia Dispersiva de Raios X;
- BSE – Elétrons Retroespalhados;
- SE – Elétrons Secundários;

GRUCAD – Grupo de Concepção e Análise de Dispositivos
Eletrônicos;

TRIAC – *Triode for Alternating Current*;

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ – Resistividade elétrica ou resistência elétrica específica;

R – Resistência;

Ω – ohms;

Ωm – ohm metro;

l – Comprimento;

A – Área;

P – potência elétrica;

V – Tensão da rede elétrica;

I – Corrente elétrica;

C – Carga superficial;

P – Potência;

A_p – Área relativa ao perímetro considerada;

W – Watt;

γ_{sv} – Energia superficial sólido-vapor;

γ_{sl} – Energia superficial sólido-líquido;

γ_{lv} – Energia superficial líquido-vapor;

θ – ângulo de contato.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	17
1.2	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	19
1.2.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>20</i>
1.2.2	<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>21</i>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	CHUVEIRO ELÉTRICO	22
2.1.1	<i>Resistência elétrica para chuveiros</i>	<i>22</i>
2.1.2	<i>Pesquisa de anterioridade relacionada ao tema do trabalho em patentes.....</i>	<i>25</i>
2.1.3	<i>Propriedades Elétricas</i>	<i>28</i>
2.2	METALURGIA DO PÓ.....	32
2.2.1	<i>Moldagem de pós por injeção.....</i>	<i>33</i>
2.3	MATERIAIS.....	36
2.3.1	<i>Compósitos.....</i>	<i>36</i>
2.3.2	<i>Sinterização com fase líquida</i>	<i>39</i>
2.3.3	<i>Seleção dos pós</i>	<i>43</i>
3	METODOLOGIA.....	57
3.1	REQUISITOS E PREMISSAS DA RESISTÊNCIA PARA O CHUVEIRO ELÉTRICO.....	57
3.2	METODOLOGIA DO DESENVOLVIMENTO	59
3.3	CONCEITOS BÁSICOS A SEREM APLICADOS	63
3.4	TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO.....	70

3.4.1	<i>Etapa 1: Estudo preliminar da proporção em massa de SiC e FeSi.</i>	75
3.4.2	<i>Etapa 2: Desenvolvimento de amostras via moldagem de pós por injeção.</i>	76

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....81

4.1	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS - ETAPA 1	81
4.1.1	<i>Matérias-Primas</i>	81
4.1.2	<i>Misturas e compactação</i>	92
4.1.3	<i>Sinterização</i>	94
4.2	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS - ETAPA 2	99
4.2.1	<i>Matérias primas</i>	99
4.2.2	<i>Preparação das misturas</i>	100
4.2.3	<i>Moldagem</i>	100
4.2.4	<i>Remoção dos ligantes e sinterização</i>	105
4.3	METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	109
4.3.1	<i>Densidade</i>	109
4.3.2	<i>Variação dimensional</i>	109
4.3.3	<i>Caracterização microestrutural</i>	110
4.3.4	<i>Resistência à flexão</i>	111
4.3.5	<i>Resistividade elétrica</i>	112
4.3.6	<i>Ensaio elétricos</i>	113

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - ETAPA 1117

5.1	RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO	117
5.1.1	<i>Temperatura de sinterização de 1180 °C</i>	121
5.1.2	<i>Temperatura de sinterização de 1200 °C</i>	125
5.1.3	<i>Temperatura de sinterização de 1250 °C</i>	135
5.2	RESISTIVIDADE	143

5.3	TESTES ELÉTRICOS	145
6	RESULTADOS - ETAPA 2.....	159
7	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO.....	162
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165

1 Introdução

1.1 Introdução e Contextualização

A Duratex S.A. é uma empresa brasileira, privada e de capital aberto, com controle compartilhado entre os conglomerados Itaúsa - Investimentos Itaú S.A e Companhia Ligna de Investimentos. A Hydra-Corona, é uma empresa desse conglomerado, sendo que o nome Hydra remete a antiga empresa Thermosytem, de Tubarão, Santa Catarina, que em 2016 foi adquirida pela Duratex. A vocação da nova empresa Hydra-Corona é a fabricação de chuveiros elétricos, onde trabalharam quatro Engenheiros de Materiais formados pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que viabilizaram e incentivaram a parceria com o Laboratório de Materiais (LabMat). As atividades desenvolvidas neste projeto de parceria são de caráter inovador com foco no mercado, agregando valor à empresa e seus produtos.

A ducha elétrica é um produto genuinamente brasileiro e está presente em mais de 75% dos lares nacionais. Atualmente, estima-se que no território brasileiro são produzidas e comercializadas 20 milhões de unidades anuais de duchas elétricas que, correspondem a um *market cap* de aproximadamente R\$ 1,2 bilhão/ano. Neste cenário, a empresa Hydra/Corona é a segunda maior do mercado nacional, responsável por aproximadamente 30% das duchas elétricas produzidas e comercializadas no Brasil.

Os principais itens que compõem uma ducha elétrica são feitos em materiais poliméricos, como o espalhador de água em

polipropileno além dos componentes metálicos, como a resistência elétrica em liga de aço inoxidável (Kanthal™).

Em contrapartida, cerca de 2% das duchas elétricas produzidas retorna aos fabricantes em virtude de defeitos técnicos. Entre as principais causas estão problemas relacionados à resistência elétrica, como a falha prematura do componente. Essa falha prematura ocorre em razão do processo corrosivo na resistência elétrica. A corrosão consome uma seção transversal da resistência e ao passar a mesma quantidade de corrente pela seção acaba fraturando a amostra. Um grande problema relacionado à vida útil das resistências diz respeito aos diferentes tipos de água encontrados no país. Sabe-se que existem águas com impurezas de diferentes composições e “durezas”, que é a presença principalmente dos elementos Ca e Mg em altas concentrações. Isto pode acelerar os mecanismos de corrosão que atuam nas resistências.

A liga utilizada para a fabricação das resistências, que é utilizada hoje, foi desenvolvida na Suécia (Sandvik/Kanthal) para utilização em que o ambiente é o ar, para aplicação em produtos como: torradeiras, aquecedores de ambiente, ferro elétrico, forno elétrico, chaleira elétrica, etc. Apesar de o Brasil ser o país pioneiro em chuveiros elétricos, nunca foi desenvolvida nenhuma pesquisa para encontrar uma liga mais adequada a este uso. Alguns produtos já utilizam ligas de menor custo, a exemplo do aço inoxidável AISI 430 empregado em produtos populares.

Com base no contexto apresentado, a presente dissertação apresenta uma opção inovadora de material e do processo de fabricação - que atenda a demanda de produção da resistência elétrica e a complexidade - que é a técnica de moldagem de pós por injeção. Essa

proposta tem como objetivo que a empresa Hydra-Corona resolva problemas de qualidade relatados e principalmente conquistar uma fatia maior do mercado em função de um produto diferenciado, minimizando os problemas relacionados a falha prematura, portanto, com maior durabilidade.

1.2 Introdução e Justificativa

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material compósito cerâmico-metálico que possua, ao mesmo tempo, elevada resistência mecânica, resistência à corrosão, boas propriedades elétricas e térmicas, produzido via moldagem de pós por injeção.

Os chuveiros elétricos foram desenvolvidos em 1930 e têm funcionamento bastante simples: uma resistência (resistor elétrico) composta por metais com elevado ponto de fusão, que convertendo a energia elétrica em calor aquecem a água. Desde então, viu-se poucas inovações e um consequente atraso tecnológico nesse equipamento. Em 1970, com a introdução dos termoplásticos foi possível uma redução nos custos, maior segurança e consequentemente uma maior popularização do chuveiro. Ainda pode-se destacar como avanço tecnológico significativo a introdução de dispositivo eletrônico para o controle de temperatura no ano de 1990. O chuveiro elétrico é o eletrodoméstico de maior difusão nacional por dois motivos: a falta de aquecimento a gás nas residências brasileiras e a incorporação da cultura dos índios que passaram o hábito de banhar-se diariamente aos europeus que colonizaram o Brasil. Com o avanço dos meios de comunicação o

consumidor tornou-se mais informado e então busca cada vez mais investir o seu dinheiro em um produto que atenda à um nível mínimo de satisfação. Nessa satisfação o cliente busca um equipamento que atenda a uma série de requisitos, entre eles: facilidade de operação e de instalação, sustentabilidade, inovação tecnológica, estabilização na qualidade, conforto, confiança, segurança e credibilidade. O principal problema com os chuveiros elétricos é a falha da resistência, que gera um desconforto e insatisfação no bem estar e financeiro do cliente, pois é necessária, com alguma frequência, a troca do componente.

Dessa forma, o projeto propõe substituir o material de fabricação das resistências, para obter a melhora da confiabilidade dos resistores elétricos visando a minimizar as falhas prematuras e, conseqüentemente, o aumento da vida útil média das mesmas. Para isso o projeto propõe a fabricação de um compósito com dois materiais, carbeto de silício e ferro silício. O processo de fabricação dos materiais será por moldagem de pós por injeção. Esses materiais serão estudados e caracterizados tanto no que tange às suas propriedades mecânica, microestrutural e elétricas.

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de um material compósito cerâmico-metálico que possua, ao mesmo tempo, elevada resistência mecânica, resistência à corrosão, boas propriedades elétricas e térmicas, produzido via moldagem de pós por injeção.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a proporção do material compósito (SiC + FeSi45) para atender as propriedades mecânicas e elétricas do produto;
- Quantificar para as amostras produzidas o que representa a aprovação em um teste de queda de 1 m de altura;
- Determinar a influência do tamanho de partícula de SiC na resistência mecânica, resistividade e testes de aquecimento;
- Determinar a influência da proporção do material compósito na resistência mecânica, resistividade elétrica e testes de aquecimento;
- Determinar a influência da temperatura na resistência mecânica, resistividade e testes de aquecimento;
- Quantificar o valor da resistividade elétrica das amostras compósitas produzidas;
- Determinar a proporção ótima do sistema ligante para produção de amostras injetadas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Chuveiro Elétrico

O chuveiro elétrico é um produto genuinamente nacional, foi desenvolvido na primeira metade do século XX e desde então passou por poucos avanços tecnológicos se comparado a outros eletrodomésticos. O maior avanço se deu na década de 70, quando a empresa Duchas Corona lançou a DuchaSS (Super Segura), substituindo a maioria dos componentes metálicos por componentes poliméricos, como carenagens, tampas e espalhador. Isto reduziu substancialmente a possibilidade de descargas elétricas nos usuários. Até hoje, o produto é composto basicamente por 85% de itens poliméricos e por 15% de componentes metálicos. Dentro desses componentes metálicos estão as resistências elétricas que serão melhor detalhadas na seção seguinte.

2.1.1 Resistência elétrica para chuveiros

Atualmente, existem dois tipos de resistência no mercado: nuas e blindadas.

- **Nuas:** são aquelas que estão em contato direto com a água, de maior facilidade de processamento, compõem 98% dos produtos no mercado e possuem menor custo (R\$2,00 por unidade - 2018), apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Resistência Nua



Fonte: Hydra-Corona (2018).

- **Blindadas:** Não há contato da resistência com a água com isso apresentam: maior durabilidade, eliminação de corrente de fuga e possuem maior custo (R\$15,00 por unidade - 2018), apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Resistência Blindada.

Fonte: Hydra-Corona (2018).

A Kanthal D é a liga comercial utilizada hoje em 95% dos chuveiros e possui a composição apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição liga Kanthal D.

Elementos	C%	Si%	Mn%	Cr%	Al%	Fe%
Composição Nominal	-	-	-	-	4,8%	Bal.
Mínimo	-	-	-	20,5	-	
Máximo	0,08	0,7	0,5	23,5	-	

Fonte: Kanthal (2018).

Essa adaptação da resistência elétrica, desenvolvida para outros equipamentos acaba limitando o design do chuveiro elétrico, que de maneira geral precisa se enquadrar ao formato da resistência. Logo no início do projeto indagou-se, se realmente a utilização do material proposto era inovadora e se já existia algum estudo sobre o assunto, então foi realizada uma pesquisa por patentes, aproveitando-se o *know-how* do Grupo de Gestão da Informação (GGI) do LabMat. O resultado da pesquisa, bem como as palavras chaves serão apresentados na seção seguinte.

2.1.2 Pesquisa de anterioridade relacionada ao tema do trabalho em patentes

Para garantir a inovação do projeto de pesquisa, foi realizada periodicamente (06 em 06 meses) uma pesquisa por patentes abordando a aplicação de carbeto de silício (SiC) em resistências de chuveiros; totalizando quatro buscas por patentes, chegando-se a conclusão de que a aplicação de SiC em resistências de chuveiro é provida de novidade; visto que, nenhuma patente fez qualquer referência desta aplicação, seja de forma explícita (e.g. chuveiro) quanto implícita (quando o escopo de aplicação é genérico e.g. aquecedores de água).

Na realização da busca foram utilizadas de forma prioritária a base de dados Questel - Orbit (r), em conjunto de outras bases como ISI - *Web of Knowledge* (conteúdo Derwent), Espacenet (*European Patente Office*), Patentoscope (*World Intellectual Property*

Organization), Google Patentes e INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual).

As palavras-chave (termos) e suas variações utilizadas foram as seguintes: *silicon carbide*, SiC, *carborundum*, *heat*, *ohm*, *resistance*. Outros termos genéricos como *water*, *air*, *shower*, *hair*, *bath*, *clothes*, *kettle*, *oven*, *toaster*, *kitchen*, *domestic*, *household*, *rice*, *coffe*, *sandwich*, *cooker* para afunilar o escopo para aplicação doméstica, visto que o uso de Carbetto de Silício em aplicações industriais ou mesmo invenções relacionadas ao material como resistência são comuns.

Com a realização da pesquisa foram levantadas 3.953 invenções para análise, desse total foram selecionadas 27 invenções conforme apresentadas na Tabela 2. Para filtrar essas patentes foi definido um critério de graduação de relevância sendo:

- Alto grau de relevância – são patentes que apresentem a utilização do SiC na fabricação de resistências elétricas para chuveiros, o que poderia impedir a utilização do material para o projeto;
- Médio grau de relevância – são patentes que apresentem a utilização do SiC na fabricação de resistências elétricas e em contato com a água mas que não impossibilite o desenvolvimento do projeto pois não mencionam nada sobre chuveiros;
- Baixo – são patentes que apresentem ou a utilização do SiC na fabricação de resistências elétricas ou apresentem a utilização de outros materiais (que não sejam SiC) em contato com a água,

que não apresentam qualquer risco no desenvolvimento do projeto.

Tabela 2 - Relevância dos resultados da pesquisa por patentes.

GRAU DE RELEVÂNCIA	CRITÉRIO	NÚMERO DE PATENTES
ALTO	Resistência de SiC para chuveiros elétricos	Nenhuma
MÉDIO	Contato da resistência com a água e SiC como material da resistência	01
BAIXO	Contato da resistência com a água ou SiC como material da resistência	26

Finalizada a pesquisa chegou-se a conclusão que não existem patentes com referência de aplicação de SiC como resistência elétrica para chuveiros, o que possibilitar a continuidade do projeto. Ainda assim, existe essa única patente, classificada como média relevância, que reivindica a utilização de SiC como elemento resistivo e em contato com a água mas ela não específica a aplicação para chuveiros elétricos, pois como apresentado se trata de um aparelho praticamente exclusivo

do Brasil. As demais patentes são referentes a utilização de SiC como material para resistência elétrica mas sem mencionar o contato com a água ou então patentes sobre a utilização de outros materiais como resistência elétrica em contato com a água. Com essas pesquisas por patentes foi possível confirmar a utilização de SiC como resistência elétrica e também a aplicação em contato com a água do material.

Na seção seguinte serão apresentadas as principais equações utilizadas para se determinar as especificações de uma resistência elétrica.

2.1.3 Propriedades Elétricas

A resistência elétrica é basicamente um elemento de aquecimento controlado através do fluxo de eletricidade. Esses elementos podem ser condutores, com baixa resistência elétrica, ou seja, a corrente flui facilmente por eles, como por exemplo, a prata e o cobre. Há também os isolantes, materiais com alta resistência, onde a corrente tem dificuldade para percorrer o material, como por exemplo, o vidro, borracha e o plástico. As resistências funcionam convertendo energia elétrica em calor, nada mais é do que materiais que aquecem a medida que a eletricidade flui por eles, portanto, é preciso que a corrente tenha capacidade de fluir pelo material mas também seja resistente a ponto de gerar calor. Os materiais com tal comportamento são denominados semicondutores, amplamente utilizados em componentes eletrônicos tais como diodos, transistores e microprocessadores.

As principais equações, encontradas em todos os livros clássicos de física ou circuitos elétricos, que regem o funcionamento da resistência elétrica são as seguintes:

Resistividade elétrica ou **resistência elétrica específica**, ρ , é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente. Essa é uma propriedade intrínseca do material. Quanto mais baixa for a resistividade, mais facilmente o material permite a passagem de uma corrente elétrica. Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é o ohm metro (Ωm).

Resistência (R) é a capacidade de um corpo qualquer se opor à passagem de corrente elétrica mesmo quando existe uma diferença de potencial aplicada. Seu cálculo é dado pela equação apresentada a seguir, e, segundo o Sistema Internacional de Unidades (SI), é medida em ohms (Ω).

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Onde,

ρ – Resistividade Elétrica [Ωm];

l – Comprimento [m];

A – Área [m^2].

Potência elétrica pode ser definida como a quantidade de energia liberada em certo intervalo de tempo. Para esse projeto a

potência elétrica (P) será calculada a partir do produto da tensão da rede elétrica (127 ou 220 V) pela corrente elétrica.

$$P = V \cdot I$$

Onde,

P – Potência elétrica [W];

V – Tensão da rede elétrica [127 ou 220 V];

I – Corrente elétrica [A].

Carga superficial (C) é a potência dissipada por cm² do material condutor. Ou seja, é a quantidade de energia liberada em certo intervalo de tempo em cada centímetro do material.

$$C = \frac{P}{A_P}$$

Onde,

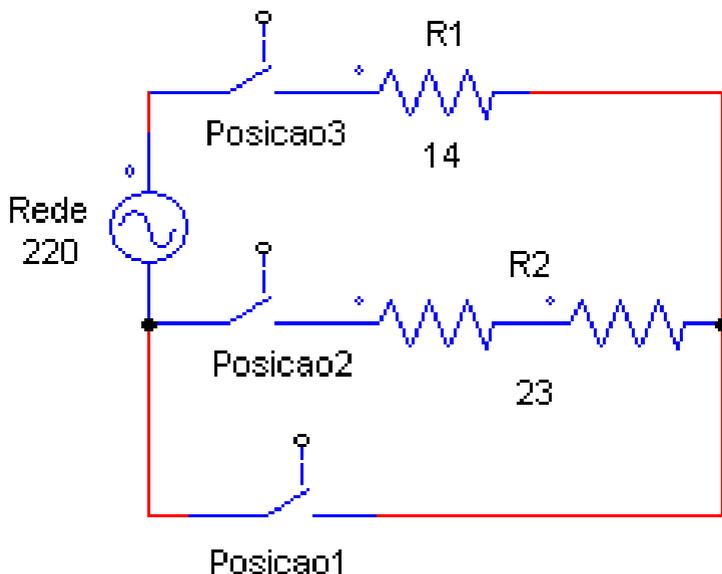
P – Potência [W]

A_P – Área relativa ao perímetro considerado [cm²].

Com essas equações é possível explorar as dimensões finais do componente resistivo, dando margem a um novo design de chuveiro elétrico. Outro fator que precisa ser levado em consideração é que o chuveiro precisa operar em quatro opções de temperatura (verão, primavera, outono e inverno), determinadas pelo acionamento no

circuito elétrico, esquematizado na Figura 3. Na posição 1 a água não é esquentada, ou seja, a resistência não opera então a potência total é zero (verão). Na posição 2, a resistência é acionada de maneira que opere em uma faixa temperatura correspondente a primavera. Na posição 3, a resistência é acionada de maneira que opere em uma faixa de temperatura correspondente ao outono. Na posição 4, as duas resistências são ligadas em paralelo, operando então em uma faixa de temperatura correspondente ao inverno. É essencial que esse valor de potência para cada uma das posições aumente de maneira linear, atendendo aos requisitos de operação do chuveiro elétrico.

Figura 3 – Circuito esquemático chuveiro elétrico.



Fonte: Autoria própria.

Software: PSIM.

Finalizada a revisão sobre chuveiros elétricos e seu funcionamento será abordado agora o processo de fabricação bem como os materiais envolvidos no processo.

2.2 Metalurgia do Pó

Existem diversos processos de fabricação, entre eles pode-se citar: usinagem, fundição, conformação mecânica, soldagem e consolidação de pós. Todos esses processos apresentam vantagens e desvantagens. A seleção de um processo em particular vai depender da experiência sobre o processo, disponibilidade dos equipamentos, tamanho da peça e forma, bem como o volume de produção, facilidade de produção e considerações com relação ao custo. Na revisão serão apresentados os motivos do por que foi selecionado o processo de fabricação de moldagem de pó por injeção para o desenvolvimento do projeto e os motivos da escolha dos pós de Carbetto de Silício e Ferro Silício (FeSi).

Thümler e Oberacker (1993) definem o processo tradicional de tecnologia do pó como sendo um processo onde um metal sólido, um material cerâmico ou compósito (metal com cerâmica), na forma de partículas, normalmente menor do que 150 micrometros de diâmetro são convertidos em um componente com formato e propriedades que permitem serem diretamente utilizados, geralmente sem necessidade de outro processamento.

Entre as vantagens da utilização do processo de metalurgia do pó é importante mencionar que ele requer menor energia de trabalho quando comparado aos métodos tradicionais, é ecologicamente limpo,

produz componentes de alta qualidade, com homogeneidade e com propriedades reprodutíveis (THÜMLER: OBERACKER, 1993).

Como o presente trabalho tem foco no processo de injeção, maiores informações sobre o processo de metalurgia do pó podem ser encontrados nos diversos trabalhos produzidos pelo grupo de pesquisa do LabMat-UFSC, que reúne teses, dissertações, patentes e artigos. Como sugestão fica a recomendação dos livros Thümmler e Oberacker, 1993 e German, 1996, além das teses do PGMAT-UFSC orientadas pelo Professor Klein como a de Binder, 2009 e o artigo *Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials*, 2014.

Entre os processos de metalurgia do pó existe o processo de Moldagem de Pós por Injeção (PIM – *Powder Injection Molding*), que é o processo escolhido para desenvolvimento do produto e confecção das amostras neste trabalho devido suas vantagens de produção, custo e acabamento do produto.

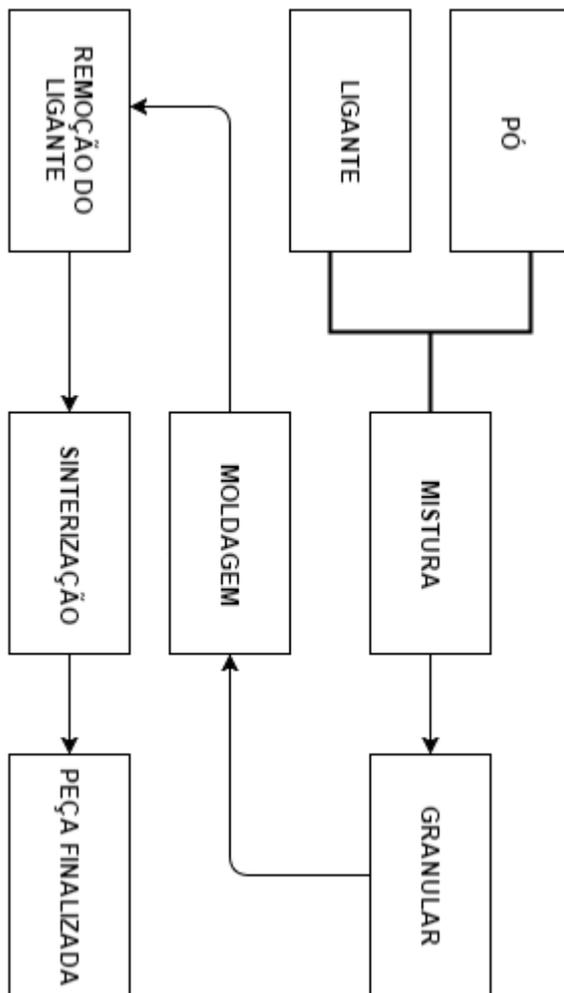
2.2.1 Moldagem de pós por injeção

A moldagem por injeção é um processo amplamente utilizado na fabricação de componentes plásticos. Esse processo garante aos componentes um alto acabamento mesmo para formas complexas, com um baixo custo de fabricação. Sabemos que os materiais metálicos e cerâmicos possuem algumas vantagens nas propriedades em relação aos polímeros como: maior resistência mecânica, maior rigidez, temperaturas operacionais mais altas, propriedades elétricas, magnéticas e térmicas inatingíveis com os polímeros. Para atingir essas propriedades com os benefícios do processo de moldagem, que é o

processo PIM foi desenvolvido. Há registros do processo PIM desde o final do ano de 1920 (GERMAN, 1990). A seguir as etapas do processo serão melhores apresentadas.

O processo PIM pode ser dividido em dois processos, onde a parte que trabalha com materiais metálicos ficou universalmente conhecida como *Metal Injection Molding* (MIM), enquanto a parte que trabalha com materiais cerâmicos ficou universalmente conhecida como *Ceramic Injection Molding* (CIM).

As etapas do processo PIM são apresentadas na Figura 4, o método consiste na mistura de substâncias orgânicas (como resinas termoplásticas, resinas termoendurecíveis, lubrificantes e plastificantes) com pó cerâmico ou metálico - denominado *feedstock* ou massa de injeção - seguida de moldagem por injeção para atribuir formato, sujeitando o material a decomposição química, térmica e remoção do ligante e na sequência a sinterização do pó mantendo a geometria precisa (SRINIVASAN, 1989).

Figura 4 – Etapas do processo PIM.

Autor: Adaptado de German, 1990.

As vantagens do processo envolvem: possibilidade de confecção de peças com alta complexidade geométrica, baixo custo de produção e propriedades de alto desempenho (GERMAN, 1990).

Srinivasan (1989) já mencionava que o processo de moldagem de pós por injeção iria liderar o processo de fabricação de peças relacionadas a automóveis em razão da facilidade em fabricar peças com alta complexidade geométrica em larga escalas. Entre os fatores limitantes, Thümler e Oberacker (1993) trazem o tempo de remoção do ligante, custo do pó e restrições dimensionais com relação ao tamanho da peça fabricada que ficam em torno de 100 mm e 100 cm³ como sendo as maiores dimensões e volumes capazes de serem produzidos para época. Atualmente há registros da possibilidade da injeção de peças com até 0,5 kg.

2.3 Materiais

Nesta seção se discorrerá sobre os materiais selecionados para desenvolvimento do presente trabalho. A seleção dos materiais foi separada em um tópico, por se tratar de um processo de fabricação complexo que é a sinterização de materiais compósitos por fase líquida, o que torna imprescindível a seleção e definição dos materiais para o sucesso no desenvolvimento.

2.3.1 Compósitos

Materiais compósitos não são novos, eles são usados desde a antiguidade. A madeira, palha e lama eram usados diariamente. No entanto, se considerarmos o termo compósito com seu significado mais amplo, uma peça de qualquer metal (policristalino) é um composto de muitos grãos.

Para definir um material compósito metálico (MMC), será utilizada uma restrição da abrangência do termo compósito através do critério designado por Taya e Arsenault (1989):

- Deve ser fabricado pelo homem;
- Combinação de pelo menos dois materiais quimicamente distintos com uma interface separando os materiais;
- Os materiais que formam o compósito precisam ser combinados nas três dimensões;
- Deve ser criado para se obter propriedades que não seria possível atingir com os seus constituintes puros.

Definido o que é um material compósito metálico vamos ao processo de fabricação.

A fabricação de MMC por MIM busca conciliar a vantagem dos materiais e do processo. Peças com geometrias complexas podem ser facilmente fabricadas, o qual através da metalurgia do pó convencional não seria possível. Além disso, é possível manter a reprodutibilidade e precisão, com uma redução de custo significativa. Existem diversas composições de MMC produzidas através do MIM, entre elas: metais refratários, materiais a base de titânio, intermetálicos, materiais a base de aço e bimetálicos. Ye, Liu e Hong (2008), revisam todos esses materiais fabricados por MIM.

Ainda, Ye, Liu e Hong (2008), destacam que existem diferentes possibilidades ao se trabalhar com materiais compósitos, sendo alguns dos benefícios:

- Redução na temperatura de sinterização de metais com alto ponto de fusão;
- Combinação de propriedades de dois materiais distintos;
- Ganhos em resistência mecânica;
- Ganhos em resistência a corrosão.

Um famoso compósito que associa as propriedades de um metal e uma cerâmica é o Alumínio com Carbetto de Silício (Al-SiC). O compósito é amplamente utilizado em muitas aplicações aeroespacial, automotiva e na indústria eletrônica. A utilização desses dois materiais proporciona alta resistência, maior resistência ao desgaste e uma expansão térmica desejada (SULAIMAN; MARJOM; ISMAIL, 2017). No entanto, a utilização de pó de Alumínio é controlada pelo exército brasileiro e é preciso de uma autorização para compra e utilização do mesmo.

Os processos para fabricação de MMC podem ser separados em três: formação por fase líquida, estado sólido e semi-sólido. O processo de fase líquida é caracterizado pelo contato interfacial, com forte ligação, mas pode levar a formação de uma camada interfacial frágil (DWIVEDI; MISRA, 2014). Os materiais cerâmicos têm sido utilizados em muitas áreas devido às suas excelentes propriedades como resistência ao calor, resistência a altas temperaturas e resistência à corrosão. Entretanto, os materiais cerâmicos são geralmente frágeis com relação a choques e difíceis de sinterizar, com isso tem-se utilizados metais como aditivos para solucionar esses problemas (NOGI; OGINO, 1988). Na seção seguinte se discutirá sobre os conceitos de

sinterização por fase líquida que é uma das alternativas para contornar esses problemas.

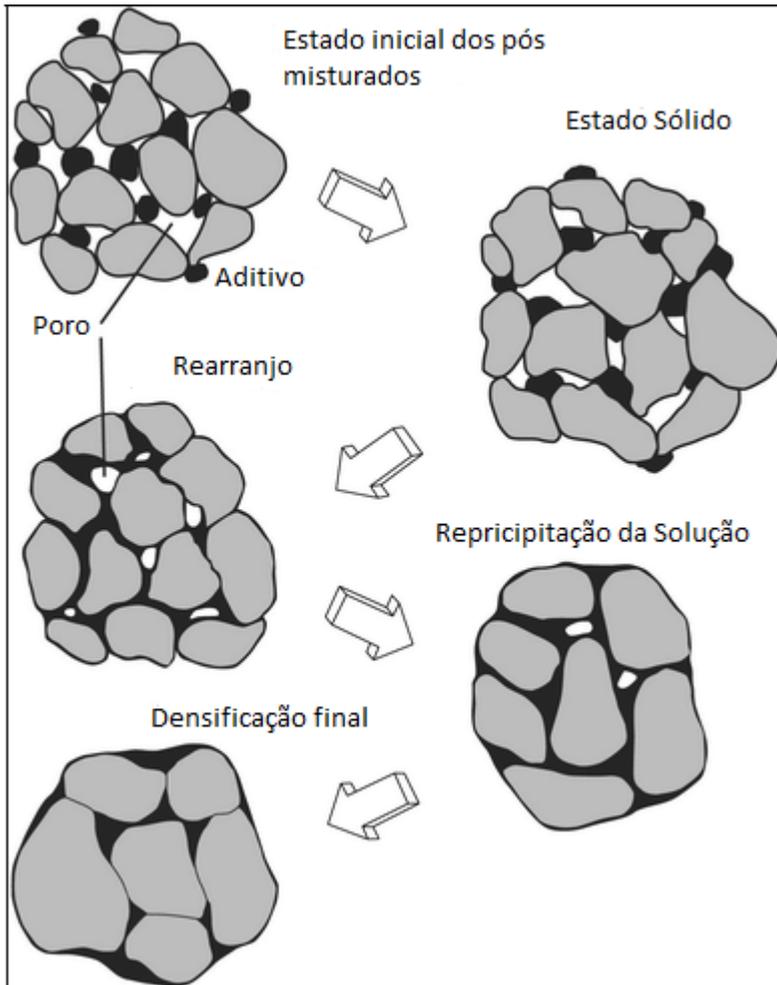
2.3.2 Sinterização com fase líquida

German, 1985, apresenta os conceitos de sinterização por fase líquida - *liquid phase sintering* (LPS). Na sinterização por fase líquida, esta fase, coexiste com uma partícula sólida na temperatura de sinterização. A fase líquida geralmente aumenta o contato entre partículas. Acompanhando esse aumento de contato há mudanças significativas na estrutura dos poros e algumas propriedades entre elas: ductilidade, condutividade, permeabilidade magnética e resistência à corrosão.

Na situação típica do LPS, os grãos sólidos são rearranjados no líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, proporcionando uma força capilar que une os grãos. Ao mesmo tempo, a alta temperatura suaviza o sólido, auxiliando ainda mais na densificação. As altas taxas de difusão estão associadas aos líquidos, que proporcionam ou a sinterização rápida ou temperaturas de sinterização mais baixas, se obtendo então o compósito com propriedades personalizadas (GERMAN; SURI, 2009).

A Figura 5 apresenta um esquema do que ocorre durante a LPS. Começando com a mistura dos pós e os poros entre as partículas, durante o aquecimento as partículas sinterizam, mas quando a fase líquida se forma há um rearranjo dos grãos sólidos. Na sequência há a densificação e para muitos produtos existe a eliminação completa dos poros.

Figura 5 – Esquema da LPS.



Fonte: Adaptado German, Suri, 2009.

Um fator importante a ser considerado na fase líquida é a molhabilidade. A Figura 6 apresenta um esquema comparativo. Na

horizontal é representado o material sólido, molhado por dois materiais que formam dois diferentes ângulos de contato (θ). Para ocorrer a densificação é necessário um baixo ângulo de contato para garantir que os grãos fiquem os mais próximos o possível. German, 1985, define o ângulo de contato como uma característica física que representa o balanço entre as energias superficiais. Para um líquido molhar o sólido, a energia livre total deve diminuir. Como mostra a Figura 6, o ângulo de contato é associado com o vetor de equilíbrio das três energias superficiais. Então,

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Onde,

γ_{SV} – Energia superficial sólido-vapor;

γ_{SL} – Energia superficial sólido-líquido;

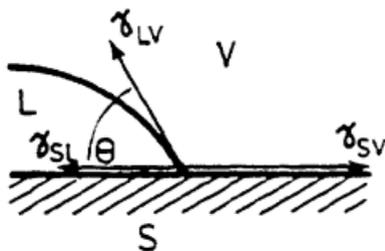
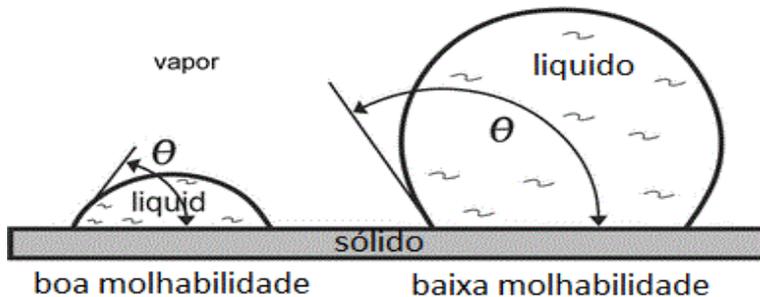
γ_{LV} – Energia superficial líquido-vapor;

θ – ângulo de contato.

Ou em termos do ângulo de contato:

$$\theta = \arccos \left[\frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \right]$$

Figura 6 – Esquema ângulo de contato.



Fonte: Adaptado German, Suri, 2009.

German e Suri, 2009, constata que altos ângulos de contato (acima de 90°) indica baixa molhabilidade. Já para baixos ângulos de contato, com valores menores que 90° , ocorre um espalhamento líquido pelas partículas sólidas, que proporcionam uma atração capilar que ajuda a densificar o sistema.

Geralmente além da boa molhabilidade, é preciso também baixa reatividade para se contornar as dificuldades no processo de fabricação, para evitar danos às cerâmicas com excesso de reação entre a matriz e para atingir as propriedades desejadas (KALOGEROPOULON; BAUD; EUSTATHOPOULOS, 1994).

Entendido os conceitos de materiais compósitos e fase líquida o próximo capítulo apresentará sobre os materiais selecionados para fabricação da resistência e os motivos da escolha.

2.3.3 Seleção dos pós

Para atender as premissas de funcionamento dos chuveiros elétricos e minimizar danos devido a falha da resistência, buscou-se um material que atendesse essas características. Assim o carbetos de silício se mostrou o material adequado pelas suas propriedades. Porém, a elevada temperatura de sinterização somada à facilidade de oxidação do silício, levou a necessidade de se encontrar uma rota alternativa para utilização do material. Foi então que utilizando os conceitos de material compósito e a formação de fase líquida se chegou à opção da utilização do ferro silício. O FeSi é um material de baixo custo, semicondutor e resistente à corrosão. A utilização somente de Fe com SiC, através dos estudos de Binder, 2009, demonstrou que ocorre a dissociação do SiC, formando nódulos de C (grafita) em uma matriz ferrosa como resultado da estabilização da ferrita pelo elemento químico Si. O motivo da seleção do SiC, bem como a seleção do FeSi e porcentagem de Si serão discutidos na revisão nos próximos itens.

2.3.3.1 Carbetos de Silício

O carbetos de silício é considerado por diversos autores como um dos mais promissores materiais nas diferentes áreas da engenharia em razão da combinação de suas propriedades únicas. Entre elas boas

propriedades mecânicas em altas temperaturas e temperatura ambiente, propriedades elétricas, alta condutividade térmica, boa inércia química e excelentes propriedades anti-corrosivas (BAXTER; BELLOSI; MONTEVERDE, 2000; KIM et al., 2005; LARA et al., 2012; MAGNANI; MINOCCARI; PILOTTI, 2000; MANOJ KUMAR et al., 2011; RIXECKER et al., 2001; SCITI; BELLOSI, 2000; STRECKER; HOFFMANN, 2005; SUZUKI; KAGEYAMA; KANNO, 2005; SAJGALIK, 2015; CHARTIER, LAURENT, 1998)

Srinivasan (1989) apresenta um capítulo completo sobre SiC, relatando que o material apresenta várias formas cristalinas polimórficas, sendo dividido em duas categorias: cúbicas, denominadas β -SiC, e não cúbicas (hexagonal e romboédrica), denominadas α -SiC. Pierson (1996) apresenta uma tabela que contém as propriedades de α -SiC e β -SiC. Os valores apresentados na Tabela 3 são para materiais produzidos por prensagem a quente. Os testes foram realizados na temperatura de 20°C, a não ser que seja mencionada outra temperatura. A maioria do estudo elaborado por Pierson foi para o β -SiC, por isso algumas colunas encontram-se vazias.

Tabela 3 – Propriedades SiC.

PROPRIEDADE	α-SiC	β-SiC
DENSIDADE (g/cm³)	3,211	3,214
PONTO DE FUSÃO (°C)	2545 °C a 1 atm 2830 °C a 35 atm	
PESO MOLECULAR	40,097 (g/mol)	

CALOR ESPECÍFICO	27,69 J/mol.K	28,63 J/mol.K
CONDUTIVIDADE TÉRMICA (W/m°C)	41,00	25,5
EXPANSÃO TÉRMICA (x10⁶ °C)	5,12	3,8
RESISTIVIDADE ELÉTRICA	0,0015 a 10 ³ Ω.cm	10 ⁻² a 10 ⁶ Ω.cm
DUREZA VICKERS (GPa)	24,5-28,2 (varia com a fase do cristal - anisotrópico)	
MÓDULO DE ELASTICIDADE	-	475 GPa em 293 K 441 GPa em 1173 K
MÓDULO DE CISALHAMENTO	-	192 GPa
RESISTÊNCIA A FLEXÃO	-	350-600 (MPa)
RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO	-	Excelente devido à formação de uma camada de SiO ₂
RESISTÊNCIA QUÍMICA	-	Essencialmente inerte à temperatura ambiente

Fonte: Pierson (1996).

Ainda sobre os trabalhos referentes ao Carbetto de Silício, Kumar, Sivakumar e Gandhi (2012) comparam diferentes propriedades do SiC com compósitos contendo MoSi_2 e ZrBr_2 , apresentando as fases constituintes e microestrutura utilizando DRX, MEV e EDS. Além de propriedades mecânicas e resistividade elétrica. Lim, Kim, Joo Kim (2014) comparam as propriedades mecânicas e elétricas do SiC com a do SiC misturado com *polycarbosinales* (PCS). Munro (1997) também apresenta informações sobre as propriedades do SiC, com gráficos a respeito das propriedades térmicas e características tribológicas, além de características de fluência, propriedades de resistência mecânica, propriedades elásticas, cristalografia e densidade. Roy (2014) faz uma revisão dos principais artigos referentes a oxidação do SiC e apresenta as vantagens e desvantagens da oxidação ativa e passiva do material. Andrews (2007) faz o estudo eletroquímico do comportamento corrosivo do SiC em meio alcalino e ácido, apresentando importantes resultados sobre a resistência a corrosão. Suzuki (2005) faz uma relação entre a microestrutura e as propriedades elétricas de SiC sinterizado em fase líquida. Zhang, Evans, Woodthorpe (1995), injetaram SiC e apresentam informações sobre a parte experimental acerca do processo PIM. Zhang et al. (2016) também apresenta informações sobre o processo CIM de SiC. O trabalho mais relevante sobre o processo PIM de SiC é a tese de Chinn (2015) que aborda os efeitos de aditivos, propriedades do material e relata as principais publicações sobre o assunto.

2.3.3.2 Ferro Silício

Tangstad (2013) fala um pouco sobre a descoberta do silício, como se obtém a sílica, propriedades do silício e a reação da sílica com outros elementos, entre eles o carbono e o ferro. Ele classifica a aplicação da sílica em quatro principais áreas: fabricação de aço, aditivo no alumínio para melhorar as propriedades mecânicas, indústria química para produção de silicone e derivados e sua principal aplicação atualmente na indústria de eletrônicos por se comportar como um semicondutor quando em fase sólida.

Ainda Tugstad (2013) apresenta os principais produtores de silício, destacando que a China é o principal, mas que o Brasil também se encontra entre os grandes produtores. A Tabela 4 apresenta as principais composições metalúrgicas de FeSi e a Tabela 5 apresenta as diferentes composições de FeSi. No final do capítulo Tugstada finaliza falando dos problemas e cuidados ambientais que se tem que ter com esses materiais.

Tabela 4 – Composição metalúrgica silício.

COMPOSIÇÃO	Si	Fe	Al	Ca	Fe+Al+Ca
Si99	99	0,4	0,4	0,4	1
Si98	98	0,7	0,7	0,6	2
Si97	97	1	1,2	0,8	3
Si96	96	1,5	1,5	1,5	4

Fonte: Tugstad (2013).

Tabela 5 – Diferentes composições de Ferrosilício.

Tipo FeSi	Si	Fe	Al	P	S	C	Mn	Cr	Ti
FeSi10	8-13	Bal	<0,2	0,15	0,06	2	3	0,8	0,3
FeSi15	14-20	Bal	<1	0,15	0,06	1,5	1,5	0,8	0,3
FeSi25	20-30	Bal	<1,5	0,15	0,06	1	1	0,8	0,3
FeSi45	41-47	Bal	<2	0,05	0,05	0,2	1	0,05	0,3
FeSi50	47-51	Bal	<1,5	0,05	0,05	0,2	0,8	0,05	0,3
FeSi65	63-68	Bal	<2	0,05	0,04	0,2	0,4	0,4	0,3
FeSi75Al1	72-80	Bal	<1	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,2
FeSi75Al1 1,5	72-80	Bal	1-1,5	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,2
FeSi75Al2	72-80	Bal	1-2	0,05	0,04	0,2	0,5	0,3	0,3
FeSi75Al3	72-80	Bal	2-3	0,05	0,04	0,2	0,5	0,5	0,3
FeSi90Al1	87-95	Bal	<1,5	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,3
FeSi90Al2	87-95	Bal	1,5-3	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,3

Fonte: Fonte: Tugstad (2013).

Collins, Napier-munn e Scarone (1974) abordam sobre a produção de pó de Ferro Silício e destaca, dentro das suas propriedades, a resistência a abrasão, propriedades magnéticas, resistência à corrosão e baixo custo. Abordam também sobre formato de partícula, propriedades reológicas, viscosidade, densidade absoluta, propriedades magnéticas e distribuição do tamanho do ferro silício com teores de 14 a 16% de silício, além da resistência à corrosão. Sobre a resistência a corrosão eles trazem que para teores menores que 14% de silício há uma grande perda na resistência a corrosão e que conforme o aumento no teor há uma melhora. Destacando que a corrosão *in situ* pode levar a cementação das partículas de ferrosilício quando em contato com a água, o que dificulta a retomada do processo em alta velocidade após um longo período parado.

Mans (2003) apresenta uma revisão sobre a microestrutura e diagrama de fases do FeSi. Apresenta alguns conceitos e valores sobre dureza, passivação e propriedades magnéticas. Levantando também em seu estudo aspectos sobre a resistência a corrosão do FeSi. Afirma que a porcentagem de Silício influencia na densificação do material, quanto maior a porcentagem de Silício menor a densidade. A densidade do FeSi (45% Si) é 5,1 g/cm³, FeSi (75% Si) é 2,8 g/cm³ e FeSi (90%) é 2,4 g/cm³.

Entendendo-se os conceitos de materiais compósitos e molhabilidade entende-se que boa molhabilidade e baixa reatividade são fatores chaves para sucesso na fabricação de materiais, principalmente de compósitos metais-cerâmicos. O tópico a seguir apresenta mais detalhadamente sobre esses fenômenos do Carbetto de Silício com o Ferro-Silício (LIU; MUOLO; VALENZA, 2010).

2.3.3.3 SiC com FeSi

Liu, Muolo e Valenza (2010) apresentam um artigo de revisão sobre a molhabilidade do SiC por outros metais. Nesse artigo são abordados os métodos para medir a molhabilidade dos materiais e o que caracteriza uma boa molhabilidade, ou seja, apresenta métodos para determinar o ângulo de contato e quais parâmetros destes métodos e materiais o influenciam. A molhabilidade do SiC é dividida em dois grupos: molhabilidade não reativa e molhabilidade reativa. A molhabilidade não reativa é aquela em que não há reações na interface dos materiais. Com os estudos já realizados é possível separar os metais em quatro categorias com relação a reatividade, a Tabela 6 apresenta essa classificação.

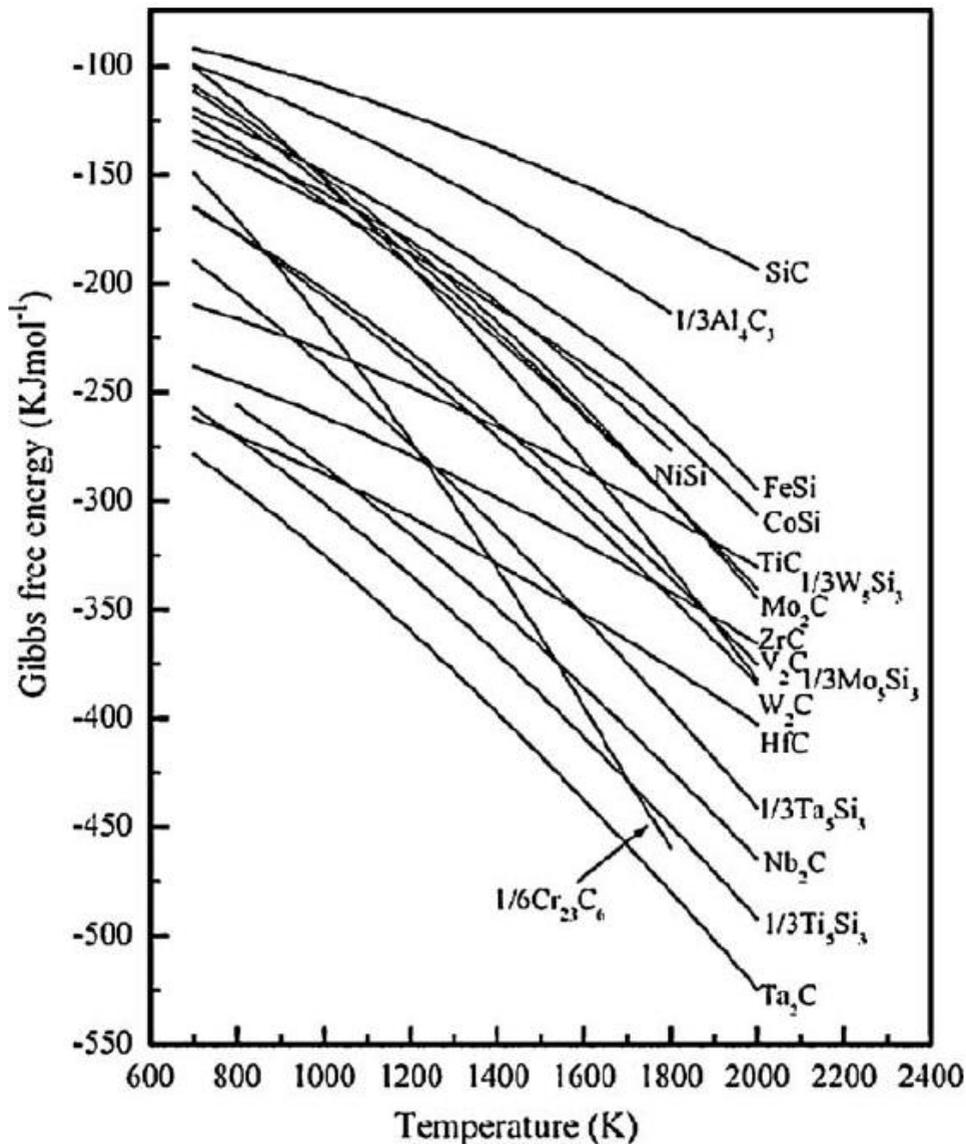
Tabela 6 – Classificação da reatividade dos metais com SiC.

CATEGORIA	REATIVIDADE	METAIS
1	Sem reação	Au, Ag, Sn, Pb, Ge
2	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Siliceto} + \text{C}$	Ni, Fe, Cu, Co
3	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Si} + \text{Carbeto}$	V, Al, Nb
4	$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Siliceto} + \text{Carbeto}$	Er, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo

Fonte: Liu, Muolo e Valenza (2010).

Através da Figura 7 que apresenta o gráfico de formação de energia livre de Gibbs pela temperatura em K, para o SiC e os principais carbetos e silicetos apresentados na Tabela 06 é possível identificar os metais que tem alta e baixa reatividade. Chegando a conclusão que o grupo da segunda categoria (Ni, Fe, Cu e Co) apresenta baixa reatividade com o carbeto de silício, sendo o Ta o elemento com maior reatividade.

Figura 7 – Energia livre de formação de Gibbs.



Fonte: Liu, Muolo e Valenza (2010).

A Tabela 7 apresenta os ângulos de contato dos metais com o SiC para diferentes temperaturas. Há uma grande variação nos ângulos em razão da temperatura mas sabe-se que para ter molhabilidade é preciso ângulos menores que 90° .

Tabela 7 – Ângulos de contato dos metais líquidos com o SiC.

METAL	TEMPERATURA (K)	ÂNGULO DE CONTATO (θ)
Au	1336-1703	150-110
Ag	1233-1473	140-110
Sn	505-1473	165-75
Ge	1073-1703	165-90
Ge	1473	42
Ge	1573, 1693	0
Ni	1623-1773	86-36
Fe	1633-1873	70-20
Cu	1356-1723	165-30
Co	1803	63-55
Pb	603	170-160
Al	933-1746	155-30
Si	1673-1773	54-30

Fonte: Liu, Muolo e Valenza (2010).

Ainda no trabalho de Liu, Muolo e Valenza (2010) é discorrido sobre a adesão. Diretamente relacionada a energia superficial, também são apresentadas equações e são comparados os valores calculados com aqueles realizados experimentalmente.

O trabalho conclui que a molhabilidade do SiC depende de três fatores: superfície do SiC, fenômeno de solubilidade entre a interface sólido-líquido e a presença de fenômeno de reação/dissolução entre o líquido e substrato. Outro fator que impede a molhabilidade e adesão é a presença de SiO₂. Com isso são apresentados resultados sobre a molhabilidade para processos reativos e não reativos, com e sem a presença de Silício, silicetos ou ligas ricas em silício. Outra importante conclusão e sugestão no trabalho é a utilização da *Density Functional Theory* (DFT) para determinar as interações e quantificar os efeitos de adesão dos metais com o SiC.

Aprofundando agora ainda mais sobre os conceitos de molhabilidade do SiC com FeSi há o trabalho de Nogi e Ogino (1988). Eles realizaram um estudo sobre a molhabilidade de três tipos de SiC (*reaction bonded*, prensagem a quente e cristal único de α -SiC) para os seguintes metais líquidos: Pb, Sn, Al, Si, Au, Ge, Ag, Fe, Ni e Co, através do método da gota sésil medindo o ângulo de contato. Apresentando assim resultados de molhabilidade para cada um desses metais. Sendo que para o Ferro puro o ângulo de contato foi sempre menor que 90° o que sabemos que demonstra boa molhabilidade.

Kalogeropoulon, Baud e Eustathopoulos (1994) realizaram experimentos específicos entre o SiC e o Fe com 33% e 66% de Si, também através do método de queda sésil. As conclusões foram que o Ferro reage fortemente, mas molha moderadamente o SiC. A adição do

Si no Ferro leva a uma forte redução na reatividade se a concentração de Silício é acima do valor crítico correspondente ao diagrama trifásico do líquido/grafite/SiC. Ainda sobre a adição do Si, ela levou a um aumento da molhabilidade.

No capítulo seguinte será apresentada a metodologia desenvolvida para atingir os objetivos propostos neste trabalho. Começando pelas premissas para o funcionamento do chuveiro elétrico, uma rota de desenvolvimento de produto e os caminhos escolhidos para acelerar a curva de aprendizado sobre os materiais selecionados.

3 Metodologia

Para atingir o objetivo do projeto que é a obtenção de um material para resistência elétrica inovador que aumenta significativamente o tempo de vida útil da resistência, será preciso avaliar inicialmente a aplicação desses dois materiais (carbeto de silício e ferro silício) como material para resistência. Para isto foram elaborados corpos de provas, caracterizados microestruturalmente e mecanicamente para então se validar suas propriedades elétricas. Portanto, inicialmente serão definidas quais são essas propriedades e quais os requisitos e premissas de funcionamento, desejados pela empresa Hydra-Corona.

3.1 Requisitos e premissas da resistência para o chuveiro elétrico.

Restrições são limitações de qualquer origem impostas ao trabalho realizado que diminuem a liberdade de opção. Dentro dessas restrições são destacadas:

- Restrições dimensionais: resistência que caiba dentro de uma esfera oca com 50 mm de diâmetro;
- Atenda aos requisitos de aquecimento: variação de temperatura aproximadamente 45 °C, diretamente proporcional à potência e a tensão aplicada;
- Chuveiros que operem na tensão de 127 V: gerem 5.500 W de potência, com uma corrente de 43,30 A e uma resistência de 2,93 Ω ;

- Chuveiros que operem na tensão de 220 V: gerem 5.500 W de potência com uma corrente de 25 A e uma resistência de 8,8 Ω ;
- Chuveiros que operem em 4 condições de temperatura;
- Requisitos de impacto mecânico: suportar uma queda de 1 metro de altura em um piso emborrachado;
- Custo unitário por peça de no máximo R\$1,00, já considerando o processo e a matéria prima.

Premissas ou pressupostos são informações essenciais para o desenvolvimento do produto. Entre elas pode-se destacar:

- Material da resistência: com elevado ponto de fusão, resistente à corrosão e baixo coeficiente de dilatação;
- Resistência que possa ser resfriada e aquecida diversas vezes, ou seja, atenda aos requisitos de aquecimento e tenha capacidade de fornecer certa quantidade de calor em um determinado tempo e temperatura;
- Resistência que possibilite a troca térmica adequada e homogênea;
- Material com homogeneidade das propriedades térmica, elétricas e mecânicas;
- Carga superficial que atenda aos requisitos de aquecimento;
- Resistência com no mínimo três anos de vida útil.

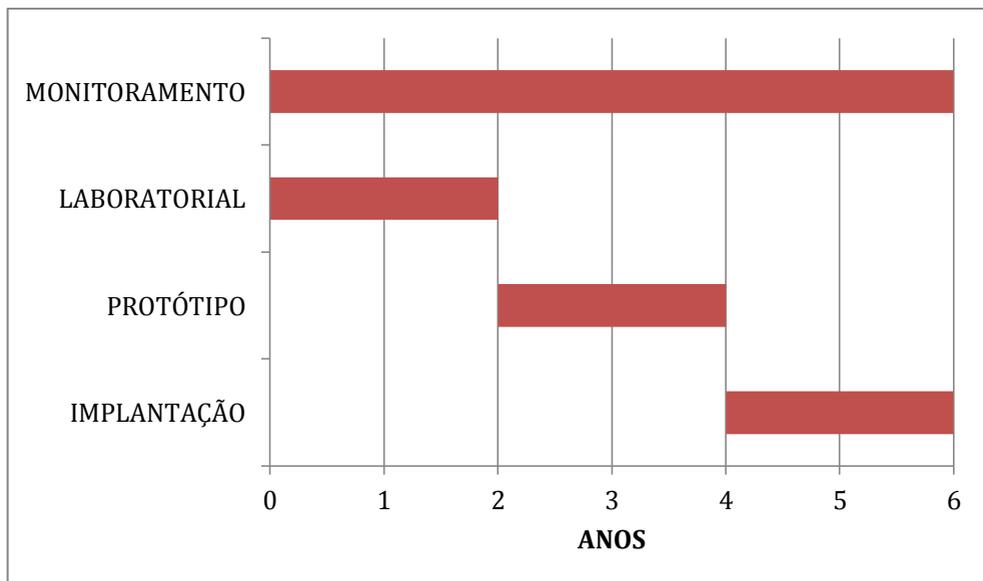
Dessa forma com as premissas e restrições do projeto estabelecidas pela empresa foram definidos os objetivos que precisam ser alcançados para se ter sucesso no desenvolvimento do produto. Com

essas informações é possível determinar-se a rota e os materiais para todas as etapas a fim de se atingir os objetivos de maneira eficiente.

3.2 Metodologia do desenvolvimento

Pelos anos de experiência do LabMat em desenvolvimento de projetos de pesquisa foi possível estabelecer-se períodos de tempo para o desenvolvimento da pesquisa e do produto, destacando-se as seguintes fases na Figura 8 e as atividades desenvolvidas em cada etapa na sequência.

Figura 8 – Tempo para o desenvolvimento de pesquisa e produto.



- **Monitoramento (contínuo)**
 - Busca e acompanhamento de dados e informações;

- Viabilidade técnica e econômica;

- **Laboratorial (0,5-2 anos)**
 - Obtenção dos materiais;
 - Testes em bancada;
 - Comparação e seleção;

- **Protótipo (1-2 anos)**
 - Aumento de escala;
 - Adequação do processo produtivo;
 - Testes em produto;
 - Análise técnica / Econômica;

- **Implantação (1-2 anos)**
 - Adequação à escala industrial;
 - Análise econômica;
 - Certificação;
 - Comercialização.

Este trabalho contempla a fase laboratorial, que é a fase inicial do projeto de pesquisa e fornece todo embasamento para a segunda etapa que é com protótipo. Essa experiência do LabMat auxilia na previsão do tempo de execução de cada uma das etapas. Nessa etapa laboratorial são testados diferentes opções de materiais, realizados ensaios para comparação, para auxiliar na tomada de decisão do material mais apto e partir para a fase de prototipagem.

O nível de maturidade tecnológica (ou *Technology Readiness Levels – TRL*) foi um método criado pela National Aeronautics and Space Administration (NASA), e depois normatizado pela International Organization for Standardization (ISO), para estimar a maturidade tecnológica de componentes em desenvolvimento antes de aplicá-los em um produto final, seja satélite, foguete, ou quaisquer produtos. Seus níveis variam de 1 a 9. A Tabela 8 sumariza os níveis, a descrição, a atividade, o foco e a escala (ISO, 2013). Esta metodologia foi muito bem aceita e hoje é aplicada nas mais diversas áreas do desenvolvimento tecnológico, sendo inclusive critério para aprovação de projetos de subvenção entre órgãos de fomento e setor privado. Considerando-se o presente projeto, pode-se afirmar que o nível de maturidade tecnológica desta linha de pesquisa é 4 (validação funcional de componentes em laboratório), que consiste na definição do compósito para início dos testes com protótipos.

Tabela 8 – Classificação do nível de maturidade tecnológica.

T R L	Descrição	Atividade	Foco	Escala	Resistência Elétrica
1	Princípios básicos observados e reportados	Levantamento bibliográfico	Comportamento, propriedades essenciais	NA	Revisão bibliográfica chuveiro elétrico
2	Formulação de conceitos tecnológico e/ou de aplicação	Levantamento bibliográfico e simulações	Princípios científicos da aplicação	Desktop	Revisão bibliográfica dos materiais
3	Estabelecimento de função	Verificação	Funções críticas	Laboratorial	Produção das amostras

	crítica de forma analítica ou experimental e/ou prova de conceito	das premissas do TRL 2	dos componentes individuais		
4	Validação funcional dos componentes em ambiente de laboratório	Validação; Levantamento; Simulação	Funcionalidades básicas; Requisitos gerais p/ aplicação; interface entre componentes	Laboratorial	Ensaio e caracterizações das amostras
5	Validação das funções críticas dos componentes em ambiente relevante	Validação	NA	Planta piloto	Fabricação dos protótipos
6	Demonstração de funções críticas do protótipo em ambiente relevante	Simulação; Demonstração	Desempenho da tecnologia e viabilidade de fabricação	Planta demonstrativa	Testes de bancada
7	Demonstração de protótipo do sistema em ambiente operacional	Demonstração	Atingimento dos requisitos operacionais e especificações	Real	Teste de vida útil
8	Sistema qualificado e finalizado	Qualificação	NA	NA	Regularização por órgão competente
9	Sistema operando e comprovado em todos os aspectos	Comercialização	NA	NA	Comercialização

Fonte: Próprio Autor.

3.3 Conceitos básicos a serem aplicados

Conforme já citado na introdução, o presente trabalho tem como objetivo inovar no segmento de chuveiros elétricos, desenvolvendo-se uma resistência elétrica que prolongue a sua vida útil, atendendo aos requisitos de funcionalidade. Isto implica em selecionar o material adequado, com resistência mecânica suficiente para suportar a queda de um metro de altura, resistente a corrosão e com excelentes propriedades elétricas e térmicas. Para atingir esse objetivo buscou-se desenvolver um material compósito, utilizando-se os conhecimentos na metalurgia do pó para sinterização desses materiais com os equipamentos disponíveis no laboratório.

Estes requisitos podem ser agrupados em dois conjuntos principais como segue:

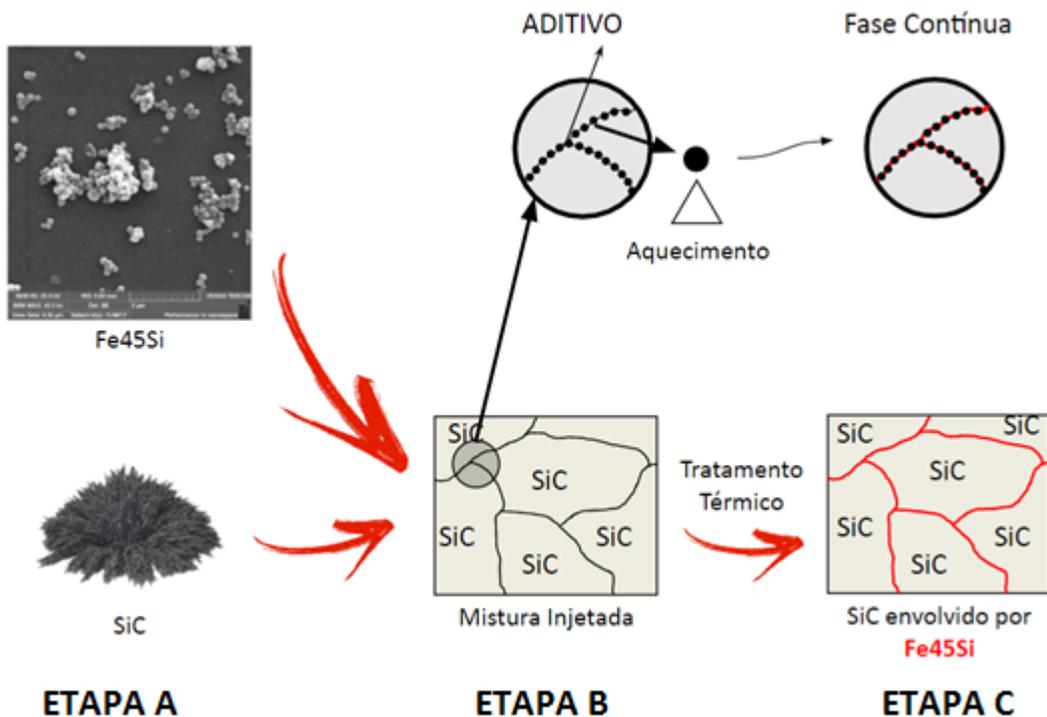
- A. Propriedades elétricas** - cumprir os requisitos de aquecimento do chuveiro elétrico, atendendo as normas que o regulamenta.

- B. Resistência mecânica** - que possibilite o transporte do material por todo o país e suporte a queda de pelo menos um metro de altura.

Anteriormente a fase experimental foi necessária a definição do modelo microestrutural do compósito, para a obtenção das propriedades mecânicas e elétricas. Sabe-se que as resistências blindadas apresentam os requisitos de aquecimento e uma longa vida útil, porém, possuem um alto custo. Entretanto, servem de inspiração

para o desenvolvimento do novo produto. Busca-se então o desenvolvimento de uma resistência elétrica que seja encapsulada por um material que transfira bem o calor, isole a resistência elétrica do contato com a água, reduzindo assim o processo corrosivo e consequentemente minimizando as falhas. A Figura 9 mostra, esquematicamente, a situação desejada. A Etapa A representa o início do processo onde se tem os pós para preparação do *feedstock*. Na sequência vem a Etapa B que é referente a injeção do *feedstock*. Após a extração química e térmica do sistema ligante, vem a sinterização e há a formação de uma fase contínua e do modelo microestrutural desejado que é representado pela Etapa C.

Figura 9 – Modelo microestrutural idealizado da resistência elétrica.



Conforme demonstrado na Figura 9, vislumbra-se o desenvolvimento de um material compósito onde as partículas de SiC sejam envolvidas por caminhos de FeSi, formando infinitos caminhos para corrente elétrica percorrer o material. Nesse modelo as partículas de SiC auxiliam na transferência de calor e resistência a corrosão, enquanto as partículas de FeSi auxiliam na resistência mecânica e na condução de corrente elétrica.

Como apresentado na revisão bibliográfica o Carbetto de Silício possui todos os requisitos para ser um dos materiais compósitos, entre eles:

- Boa propriedade mecânica em temperatura ambiente;
- Alta condutividade térmica;
- Resistência à corrosão;
- Propriedades elétricas;
- Baixo custo.

O primeiro desafio enfrentado como mencionado na revisão bibliográfica é a sinterização dos materiais cerâmicos. Por isso a decisão da utilização de materiais metálicos para auxiliar na resistência mecânica, mantendo-se as propriedades exclusivas dos materiais cerâmicos. O SiC é um material difícil de se processar, primeiro devido sua alta temperatura de sinterização, segundo pela formação preferencial do SiO₂.

A Figura 10 apresenta a energia livre de formação do Óxido de Silício no estado padrão, em função da temperatura (Diagrama de Ellingham). Na mesma está destacado em verde a linha de formação do óxido de silício e em azul a formação do monóxido de carbono. O óxido de silício é um óxido muito estável e irá se formar preferencialmente até a temperatura de aproximadamente 1650 °C, para o sistema monóxido de carbono e sílica. Ou seja, até essa temperatura há a oxidação do silício formando o indesejado óxido de silício. Para valores maiores de temperaturas há preferencialmente a redução da sílica e formação do monóxido de carbono. Esses valores de temperaturas exigem

material compósito. O segundo material selecionado foi o FeSi devido suas aplicações, propriedades e principalmente molhabilidade com o SiC. Dentro suas propriedades pode-se destacar:

- Resistência à corrosão;
- Propriedades elétricas;
- Baixo custo;
- Boa molhabilidade no SiC.

Devido ao custo do material é imprescindível que a quantidade de FeSi seja tão baixa quanto possível mas que também atenda aos requisitos elétricos e a resistência mecânica. Contudo, é preciso também que a fase contínua seja de FeSi para que ocorra a condução da corrente elétrica por todo o material. A Figura 11 apresenta o diagrama de fases do Ferro-Silício. O diagrama apresenta no eixo das ordenadas a temperatura em °C, no eixo das abscissas inferior o percentual atômico de Si e no superior o percentual em peso de Si. O diagrama de fases servirá como base para seleção das temperaturas de sinterização das amostras. No Capítulo 4 (Materiais e Métodos), será apresentado também o diagrama de fases do FeSi produzido a partir do software *ThermoCalc* que igualmente auxiliará na justifica a escolha das temperaturas de sinterização.

- A adição de silício leva a uma redução na reatividade;
- A adição de silício leva a uma melhora na molhabilidade;
- Teores de silício de pelo menos 16% apresentam melhora significativa na resistência à corrosão;

3.4 Tecnologia de processamento

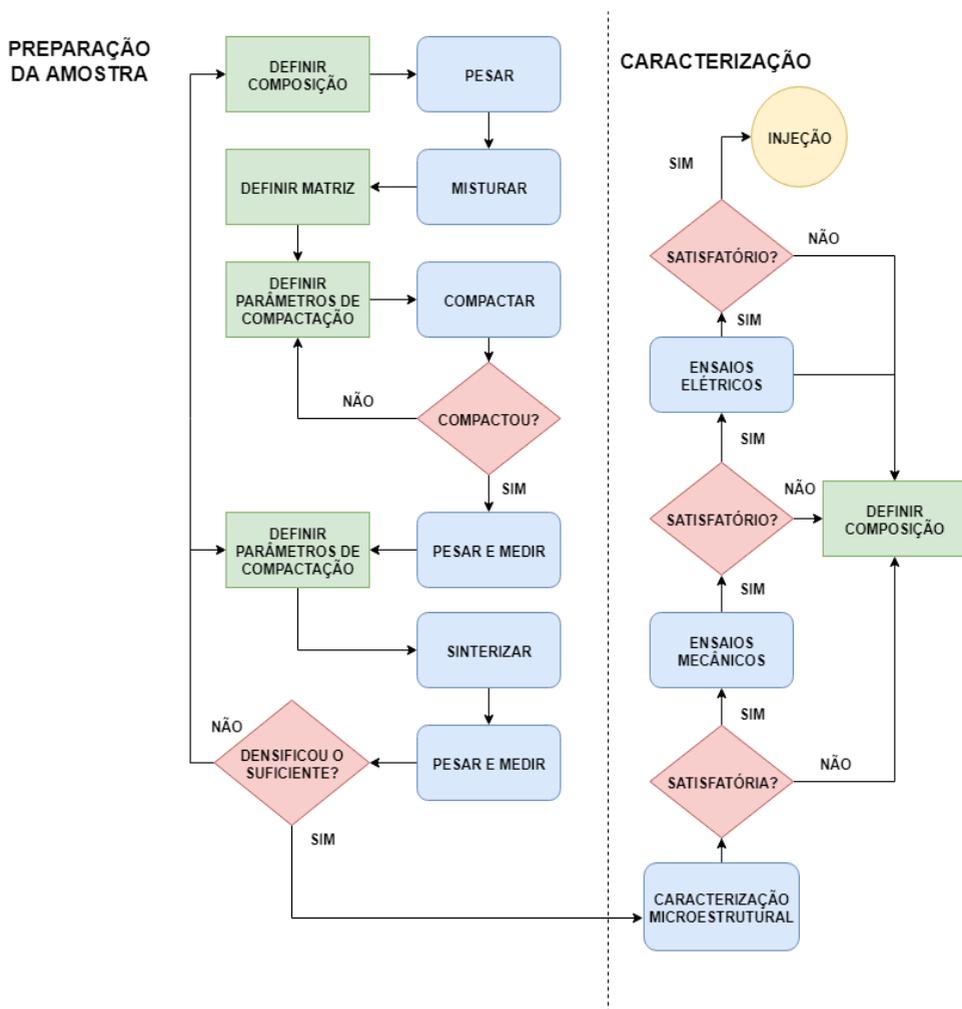
Uma vez definida a microestrutura desejada do compósito para que ele cumpra seus requisitos, ou seja, aqueça a água e tenha resistência mecânica suficiente para suportar um teste de queda de uma altura de um metro, é necessário definir a metodologia experimental que permita obtenção desse material compósito.

Como a área de metalurgia do pó apresenta uma grande versatilidade no que se refere às técnicas de conformação dos pós (compactação, injeção, extrusão, entre outras) e a matéria prima disponível em termos de características dos pós (tamanho, distribuição de tamanho de partícula, formato de partícula) o desenvolvimento do material da resistência elétrica foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa as amostras serão compactadas para que de maneira mais eficiente seja possível definir a proporção da matriz com Ferro Silício e Carbetto de Silício. A Figura 12 apresenta a rota do processo de fabricação de amostras pelo processo de compactação. Esse processo de fabricação leva em torno de dois dias a fabricação das amostras para caracterização. Importante ressaltar que as amostras são produzidas por uma rota diferente do que a injeção (via compactação), porém os materiais e microestruturas serão similares ao da rota de injeção. Portanto, na Etapa

1 será via compactação para testar diferentes combinações de materiais, selecionados os materiais com melhor desempenho e os resultados otimizados serão desenvolvidos na Etapa 2 por PIM.

Em ambos os fluxogramas das Figuras 12 e 13, os retângulos azuis são referentes a algum processo, os retângulos verdes são referentes a decisões sobre o processo e os losangos vermelhos são tomadas de decisões sobre os resultados. Fica nítido que além de existirem menos processos na rota por compactação, existem também menos tomadas de decisões, tanto sobre o processo quanto resultados.

Figura 12 – Fluxograma do processo de compactação.

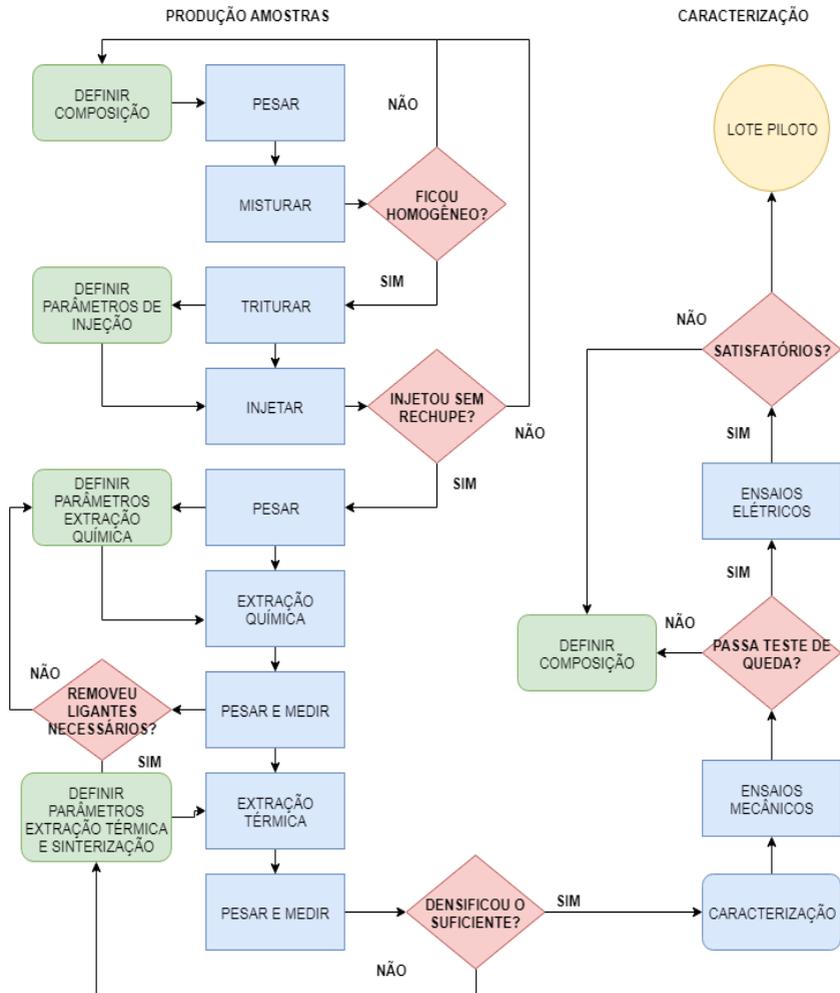


Fonte: Próprio autor.

A segunda etapa é referente a parte do processo que foi utilizado na linha de produção, a moldagem de pós por injeção. A Figura 13 apresenta a rota do processo de fabricação de amostras pelo processo de moldagem de pós por injeção. O processo por injeção é

muito mais longo, pois precisa de mais etapas para fabricação e preparação das amostras para sinterização. O tempo de fabricação de uma amostra para caracterização é em torno de sete dias.

Figura 13 – Fluxograma do processo PIM.



Fonte: Próprio autor.

3.4.1 **Etapa 1: Estudo preliminar da proporção em massa de SiC e FeSi.**

Nesta etapa foram realizados estudos da proporção em massa de SiC na matriz de Ferro Silício, utilizando-se duas granulometrias de pós de SiC, mantendo-se o mesmo pó de FeSi. A temperatura de sinterização, para obtenção das propriedades mecânicas e elétricas, pode variar e depende dessa proporção metal/cerâmica. O tempo de patamar não foi alterado. Desta forma, foram planejados e realizados experimentos para os dois tamanhos de pó de SiC, variando-se a quantidade em massa dos pós e a temperatura de sinterização, conforme segue:

- Pó de SiC: 10 μm e 40 μm ;
- Pó de FeSi45: 22 μm ;
- Temperatura de sinterização: 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C;
- Porcentagem em massa do pó de SiC: 40, 50 e 60%.

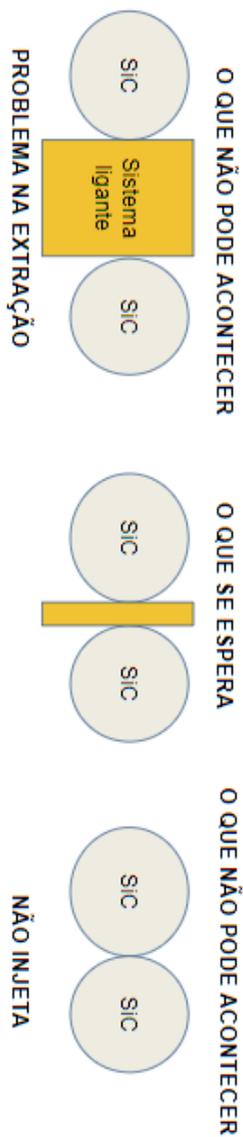
A definição da melhor proporção dos pós se deu através de análises da resistência mecânica e testes de aquecimento das amostras. Depois de adquirido o conhecimento necessário sobre a proporção dos pós e definida a melhor combinação de tamanho de partícula, para atingir as propriedades necessárias de maneira que atingisse as premissas de funcionamento da resistência do chuveiro elétrico, passou-se ao estudo do processo de obtenção do componente via moldagem de pós por injeção, ou seja, a rota de processamento mais adequada para alcançar o resultado almejado.

3.4.2 **Etapa 2: Desenvolvimento de amostras via moldagem de pós por injeção**

A rota selecionada para o processamento das amostras é justificada em razão da possibilidade de confecção de geometrias complexas, a baixo custo e em larga escala. Novamente as propriedades microestruturais, mecânicas e elétricas das amostras foram avaliadas para validar-se o conhecimento adquirido na etapa 1. Inicialmente o estudo foi desenvolvido utilizando-se a proporção estabelecida, como ótima, na rota de compactação. Já nesta etapa foram investigados mais a fundo os seguintes parâmetros do processo:

- A. Porcentagem em massa do sistema ligante** - a quantidade em massa do sistema ligante tem que ser suficiente para que o material seja injetado mas de maneira que a distância entre as partículas de SiC seja suficiente para manter-se resistência mecânica satisfatória. A Figura 14 demonstra dois problemas que podem ocorrer caso a quantidade em massa do sistema ligante não seja corretamente estabelecida. O primeiro é quando a quantidade de ligante é excessiva, é referente a problemas na extração química e térmica, que podem ocasionar fratura da peça ou perda das propriedades pós-sinterização. O segundo, é com a quantidade de ligante abaixo do necessário a impossibilidade de injetar-se o material. Importante destacar que o percentual e o tamanho das partículas afetam a área total, o que por sua vez afeta o percentual de ligante a ser utilizado.

Figura 14 – Importância da definição da quantidade em massa do sistema ligante.



Fonte: Adaptado German, Suri (2009).

- B. Parâmetros de injeção** - os parâmetros de injeção são para controle de processo;
- C. Tempo e temperatura de extração química** - é imprescindível que a extração química seja feita de maneira eficiente, de modo que todo o polímero, degradável por solvente, seja extraído, para que não ocorram problemas durante a extração térmica e a sinterização;
- D. Taxa de aquecimento da extração térmica** - novamente é imprescindível que a extração térmica seja feita de maneira eficiente, de modo que todo o polímero, degradável por temperatura, seja extraído para que não ocorram problemas durante a sinterização. A Figura 15 apresenta um problema ocasionado pela não extração completa do sistema ligante durante os processos de extração química e térmica, ocasionado pelo excesso de ligante na fase da mistura.

Figura 15 – Problemas ocasionados durante extração térmica do sistema ligante.



Fonte: Próprio autor.

- E. Temperatura e tempo de sinterização** - a temperatura de sinterização é fundamental para obtenção das propriedades desejadas;
- F. Resistência mecânica** - ensaios de resistência mecânica de maneira que passem no teste de queda de um metro de altura;
- G. Propriedades elétricas** - comprovando que o compósito cumpre os requisitos de uma resistência elétrica.

No próximo capítulo serão descritas as matérias primas, a rota de processamento e as técnicas de caracterização e procedimentos utilizados ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as características das matérias primas utilizadas, os aparatos experimentais e os procedimentos de ensaios e caracterizações utilizadas no presente estudo. A descrição dos procedimentos foi dividida em duas etapas seguindo-se a lógica apresentada no capítulo anterior, Na etapa 1, serão apresentadas as variações na proporção de SiC e FeSi para avaliar-se quais materiais cumprem os requisitos de projeto. Posteriormente serão descritas as matérias primas e procedimentos da etapa 2, que é referente ao desenvolvimento do compósito via moldagem de pós por injeção. Por último foram descritos todos os procedimentos de caracterização utilizados nas duas etapas.

4.1 Materiais e procedimentos - Etapa 1

4.1.1 Matérias-Primas

A matéria prima utilizada para a matriz ferrosa do material compósito foi o FeSi (45% Si) fabricado pela Sandvick Osprey. De acordo com o fabricante o pó é atomizado a gás e possui morfologia esférica. Ainda, segundo o fabricante, a composição química é a apresentada na Tabela 9.

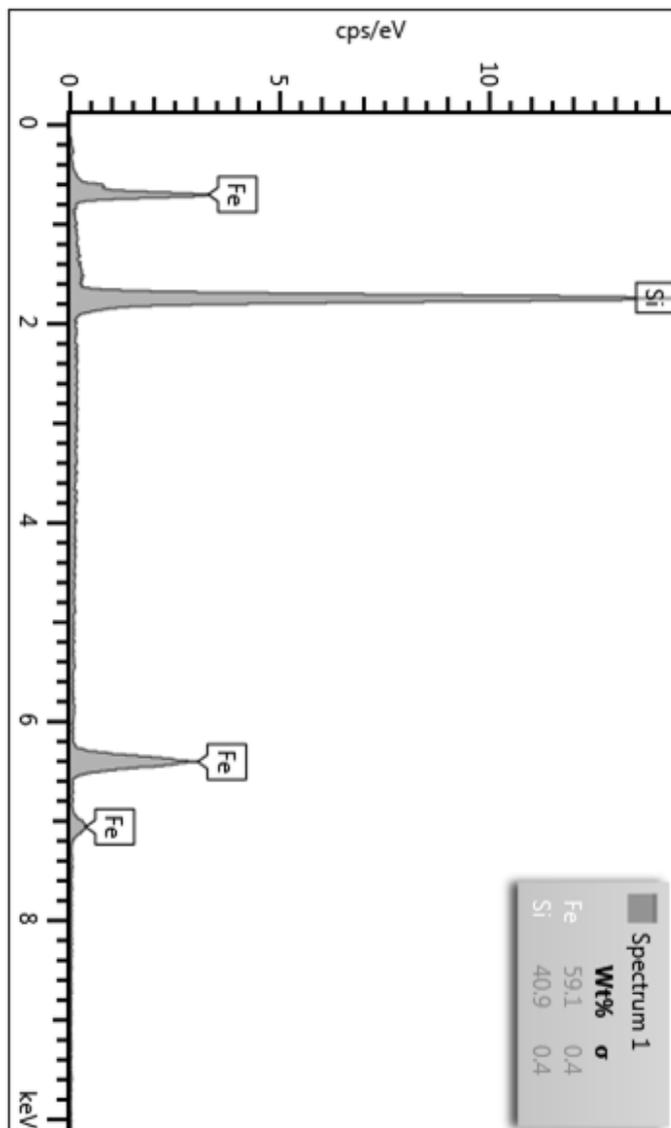
Tabela 9 – Informações do fabricante sobre a composição do pó de FeSi.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
Ferro	50-60%
Silício	40-50%
Alumínio	0,1-1%

Fonte: Adaptado Sandvick Osprey.

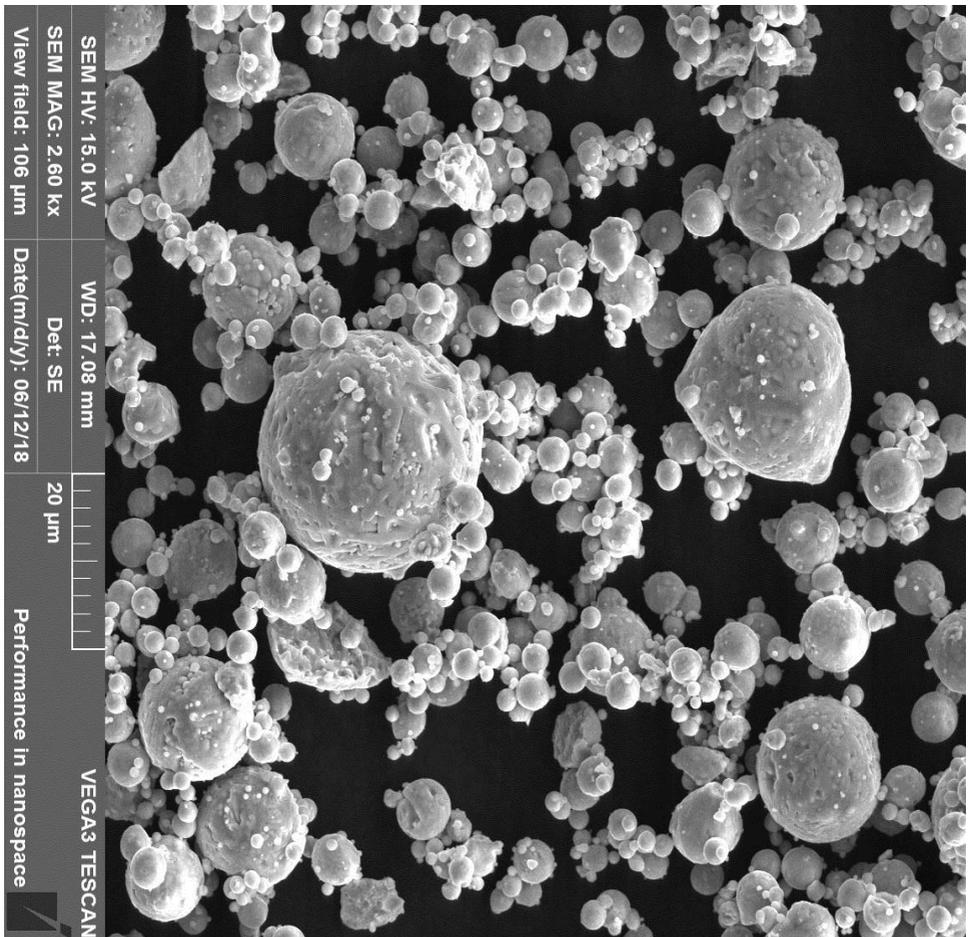
Para confirmar a composição química do pó foi realizada análise química (EDS) através das análises realizadas via MEV. Confirmando assim o percentual de ferro e silício no pó, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Análise química (EDS) no pó de FeSi45.



A Figura 17 apresenta o tamanho e formato das partículas do pó de Ferro Silício utilizado, confirmando seu formato esférico.

Figura 17 – Imagem obtida por MEV do pó de FeSi45.



A granulometria do pó segundo o fabricante é de 22 µm (tamanho médio), o tamanho de partícula foi selecionado de maneira

que fosse possível a injeção. Realizou-se a análise da distribuição granulométrica para confirmar o tamanho de partícula do pó. Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que o pó fica um pouco abaixo do tamanho de partícula do que o indicado pelo fabricante, onde 90% do tamanho são abaixo de 20,70 μm e a distribuição tem um tamanho médio de 12,19 μm , porém, são resultados dentro da faixa esperada.

Tabela 10 – Distribuição Granulométrica pó de FeSi45.

Diâmetro	Tamanho de partícula
Diâmetro a 10%	3,63 μm
Diâmetro a 50%	13,17 μm
Diâmetro a 90%	20,70 μm
Diâmetro Médio	12,19 μm

Os pós de SiC utilizados foram fornecidos pela empresa Saint Gobain em 2 granulometrias diferentes. A intenção de usar dois tamanhos médios diferentes de pó é para avaliar o comportamento do compósito formado com um pó de SiC com tamanho de partícula maior (F240) que as partículas de FeSi45 e um pó de SiC com tamanho de partícula menor (F1200).

A composição química dos pós de SiC, de acordo com o fabricante, é apresentada na Tabela 11. Novamente foi realizada análise

química (EDS) para confirmar as informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 11 – Composição química pó de SiC.

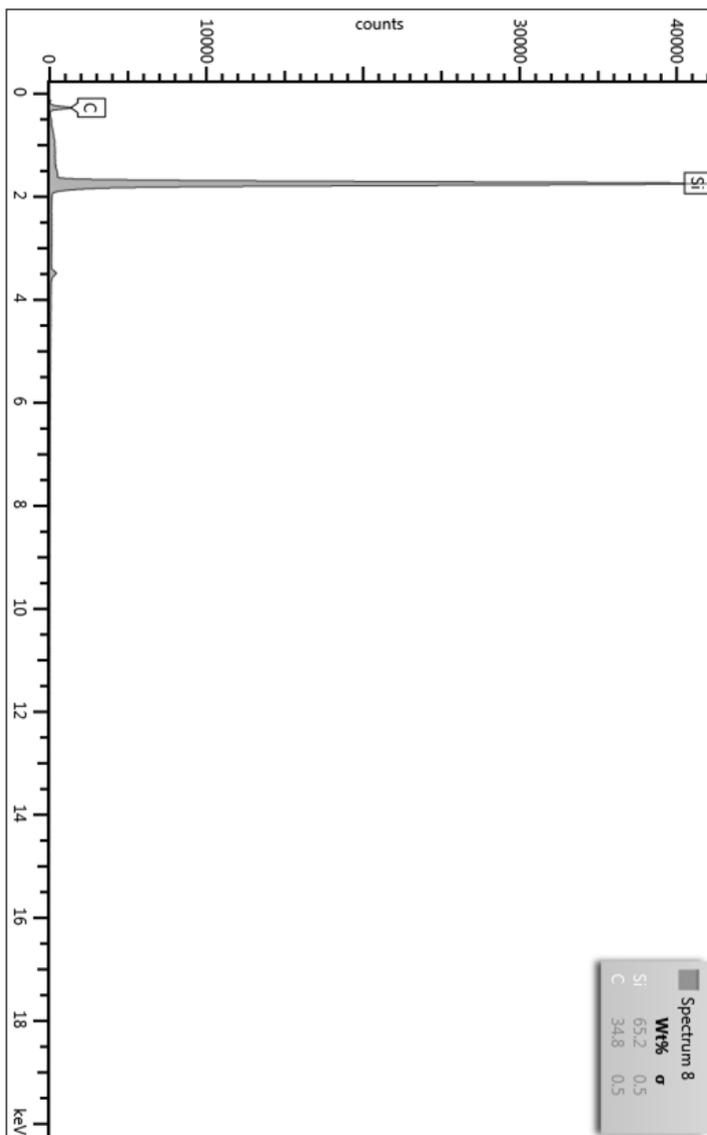
F240		F1200	
ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO	ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
SiC	99,09%	SiC	97,359%
Fe ₂ O ₃	0,011%	Fe ₂ O ₃	0,041%
Carbono livre	0,027%	Carbono livre	0,132%
Si	0,416%	Si	0,848%
SiO ₂	0,099%	SiO ₂	1,412%

Fonte: Saint Gobain.

É possível observar-se que o pó F1200 apresenta uma maior quantidade de impurezas, principalmente uma maior concentração de SiO₂, impureza indesejada pois dificulta a sinterização e piora a molhabilidade.

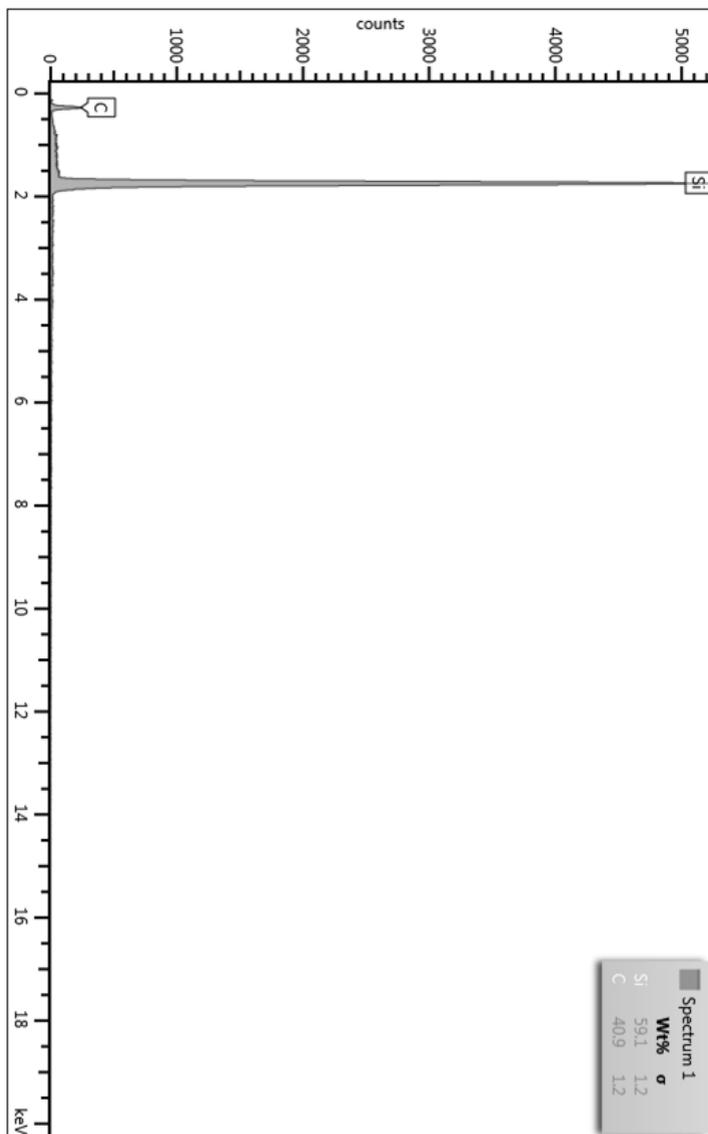
A Figura 18 apresenta a análise química (EDS) realizada no pó de SiC F240, confirmando a composição química do pó. Foram realizadas quatro análises com objetivo de identificarem-se possíveis contaminantes no pó. Nenhuma das quatro análises identificou qualquer tipo de contaminação.

Figura 18 – Análise química pó F240.



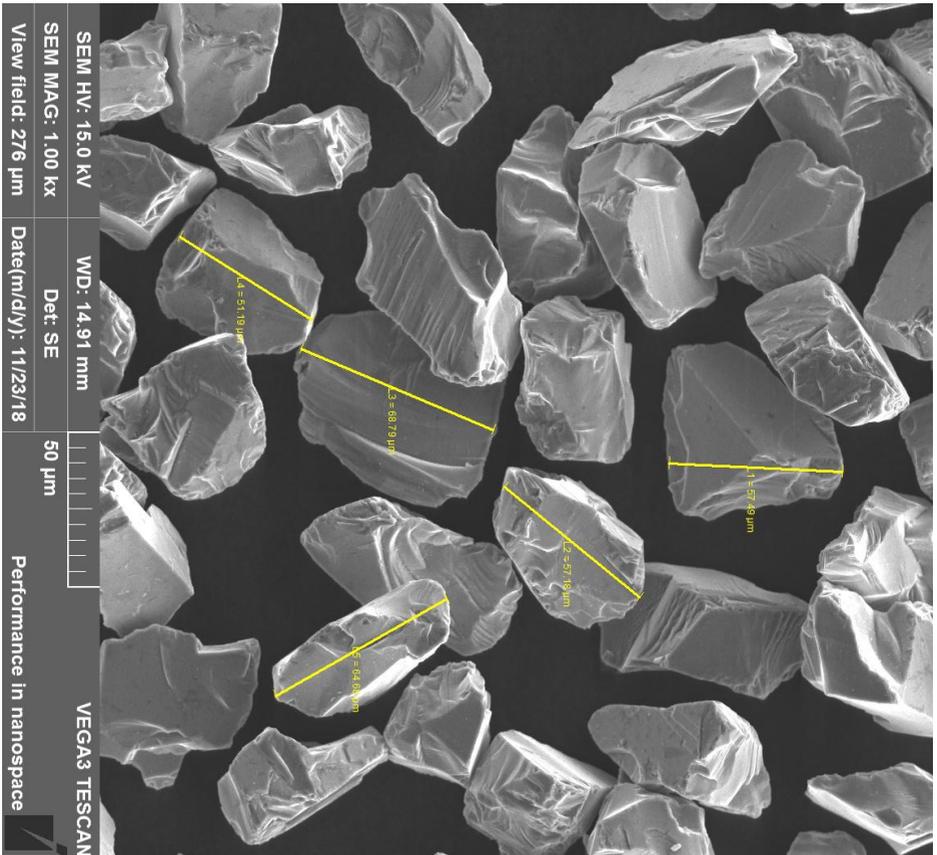
A Figura 19 apresenta uma das análises química (EDS) realizada no pó de SiC F1200, confirmando a composição química do pó. Foram realizadas ao todo quatro análises no pó com objetivo de se verificar contaminação. Nas quatro análises não foi possível identificar qualquer tipo de contaminação.

Figura 19 – Análise química pó F1200.



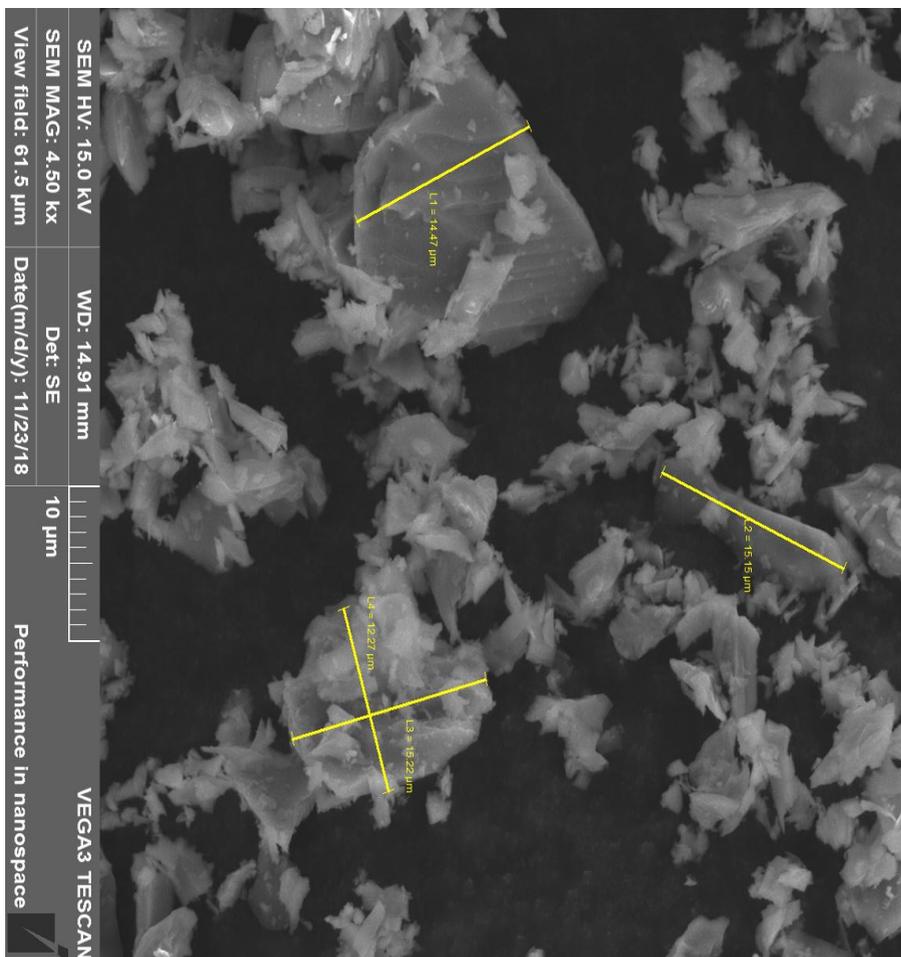
A Figura 20 apresenta a imagem do MEV do pó de SiC F240. A imagem apresenta as partículas de SiC com medição do tamanho. A imagem da região capturada apresenta partículas de até 68 μm . Para coleta da imagem o aumento do microscópio foi de 1000x.

Figura 20 – Imagem obtida por MEV do pó de SiC F240.



A Figura 21 apresenta a imagem do MEV do pó de SiC F1200. A Figura também apresenta a medição das partículas que vão até 15 μm . O aumento para registro da imagem foi de 4.500x.

Figura 21 – Imagem obtida por MEV do pó de SiC F1200.



De acordo com o fabricante o pó de SiC F1200 possui tamanho de partícula de 10 μm e o pó de SiC F240 possui tamanho de partícula de 40 μm . Novamente foi realizada análise da distribuição granulométrica e os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise de distribuição granulométrica dos pós de SiC F240 e F1200.

F240		F1200	
DIÂMETRO	TAMANHO	DIÂMETRO	TAMANHO
Diâmetro a 10%	35,83 μm	Diâmetro a 10%	3,55 μm
Diâmetro a 10%	50,16 μm	Diâmetro a 50%	6,41 μm
Diâmetro a 10%	72,53 μm	Diâmetro a 90%	14,93 μm
Diâmetro Médio	52,49 μm	Diâmetro Médio	8,03 μm

Fonte: Saint Gobain.

Os resultados demonstram que o pó de SiC F240 está um pouco acima da granulometria informada pelo fabricante. Ao contrário acontece com o pó de SiC F1200 que está um pouco abaixo da granulometria informada pelo fabricante.

4.1.2 Misturas e compactação

Para avaliar-se os percentuais de pó de SiC e FeSi45, os pós foram misturados por 45 minutos em misturador do tipo “Y”

rotacionando a 35 RPM e na sequência foram compactadas amostras com geometria de paralelepípedo com 6 mm de altura, 12,5 mm de largura e 36,5 mm de comprimento e toróides para medição da resistividade com diâmetro interno 55 mm e diâmetro externo 65 mm. Na Tabela 13 são apresentadas as misturas produzidas para o estudo do percentual de pó de SiC e FeSi45.

Tabela 13 – Misturas realizadas para o desenvolvimento do compósito da resistência elétrica.

COMPOSIÇÕES		% em massa
1	FeSi45 + SiC (10 µm)	40% SiC
2		50% SiC
3		60% SiC
4	FeSi45 + SiC (40 µm)	40% SiC
5		50% SiC
6		60% SiC

Antes de realizar-se a compactação foi efetuado o processo de granulação do pó. Acrescentando 4% em massa de parafina para auxiliar na compactação. O processo de compactação das amostras foi realizado

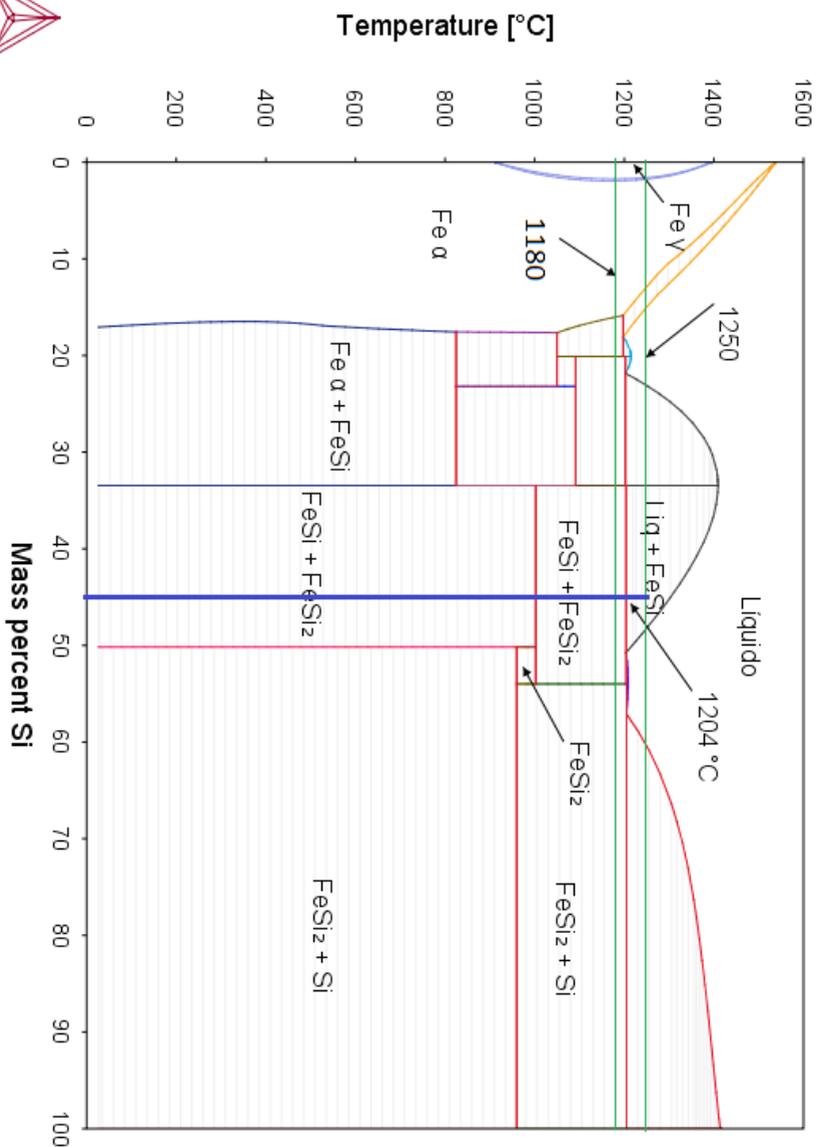
em matriz uniaxial de duplo efeito utilizando-se uma prensa hidráulica (Gabrielli - L4 Press) aplicando-se uma pressão de compactação de 250 MPa para ambas as geometrias.

4.1.3 Sinterização

As amostras compactadas foram sinterizadas em reator a plasma. As amostras compactadas foram posicionadas sobre uma placa cerâmica e inseridas no reator a plasma.

As temperaturas de sinterização foram selecionadas a partir do diagrama de fases desenvolvido no software *ThermoCalc*, que permite melhor detalhamento das fases líquidas que aquele fornecido por Kubaschewski (1982). A Figura 22 apresenta o diagrama de fases para o FeSi. O eixo das ordenadas apresenta as temperaturas em °C e o eixo das abscissas apresenta a porcentagem em massa de Si. As temperaturas de sinterização foram selecionadas para avaliar três condições com as amostras: temperatura sem formação da fase líquida (1180 °C), temperatura de mudança de fase (1200 °C) e temperatura com a formação de fase líquida (1250 °C). No gráfico essas temperaturas de sinterização estão destacadas com setas. As temperaturas de 1180 °C e 1250 °C estão representadas por linhas verdes e a temperatura de 1200 °C é representada pela temperatura de mudança de fase com a linha vermelha do próprio diagrama.

Figura 22 – Diagrama FeSi elaborado no *ThermoCalc*.



Para o ciclo térmico foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, sendo realizado um patamar de 30 minutos a 500 °C para remoção da parafina. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C, mantendo as amostras nesta temperatura de patamar por 60 minutos para todas as amostras estudadas. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Condições de processamento para sinterização – etapa

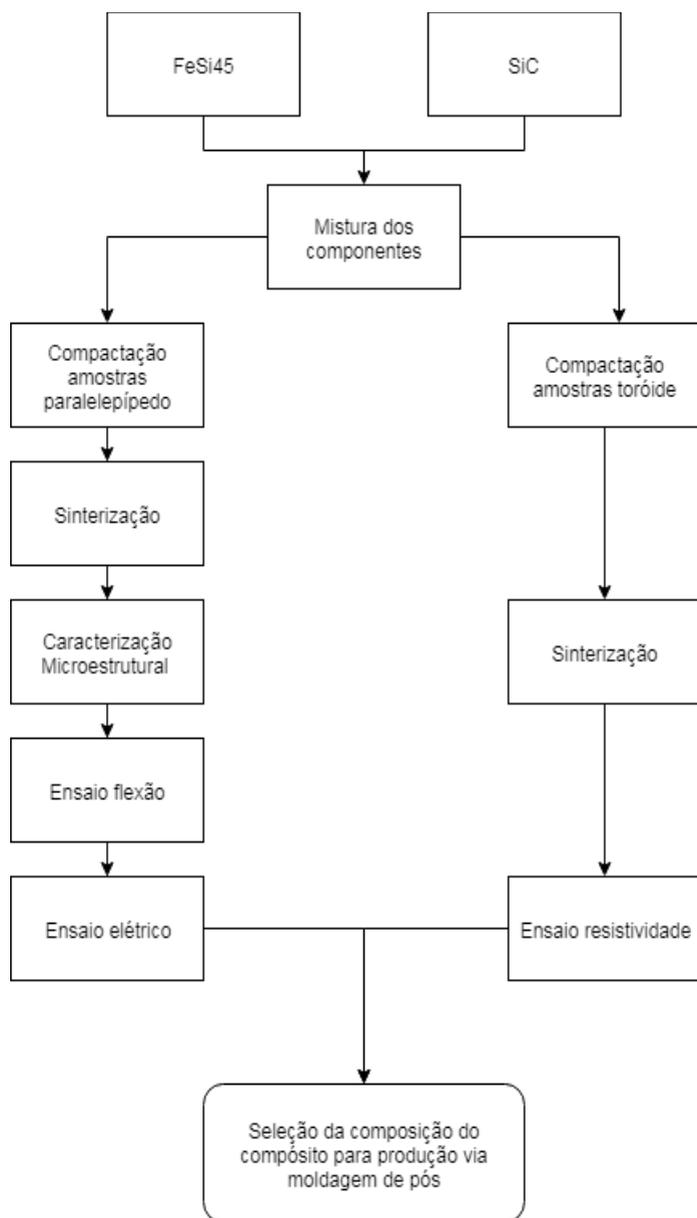
1.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	ton (μs)	Fluxo de mistura gasosa (%)		Pressão (torr)
			H ₂	Ar	
Tambiente a 550 °C	5	100	100	0	1,5
550 °C	30 minutos	100	100	0	15
550 a Ts	10	50	25	75	1,5
Ts	Ts	50	25	75	1,5
Resfriamento	Tambiente	10	25	75	1,5
Tensão (V) = 400V					

Ts: 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C.

A Figura 23 apresenta o fluxograma do processo da etapa 1 para a seleção da composição do material compósito para atender aos objetivos desta etapa do trabalho. São compactados duas geometrias de corpos de prova, um com formato de paralelepípedo para caracterização microestrutural, ensaios de flexão e ensaios elétricos e um corpo de prova com formato de toróide para medição da resistividade. Com esse conjunto de informações foi que se selecionou a composição para injeção.

Figura 23 – Fluxograma do processo da etapa 1 para definição da composição para etapa 2.



4.2 Materiais e procedimentos - Etapa 2

4.2.1 Matérias primas

Para produção dos compósitos via moldagem de pós por injeção, foi utilizada a composição com o melhor desempenho nas análises realizadas na etapa 1. Porém, para realização da segunda etapa é preciso definir-se o percentual em massa do sistema ligante. O sistema ligante escolhido foi do tipo multicomponentes, sendo os componentes orgânicos utilizados: polipropileno (PP), polietileno-co-acetato de vinila (EVA), parafina, amida-graxa e anti-oxidante. Para definir-se o carregamento sólido foi realizada uma revisão do percentual em volume dos ligantes, citados nas referências e então adaptado para o projeto. Conforme descrito a seguir:

- **35% em volume correspondendo a 11% em massa de ligante:** Não misturou no misturador;
- **37,5% em volume correspondendo a 12,3% em massa de ligante:** Não sendo possível injetar o material por completo.
- **40% em volume correspondendo a 13,5% em massa de ligante:** Não sendo possível injetar o material por completo, o que inclusive danificou o bico e a bucha da injetora;
- **42,5% em volume correspondendo a 14,7% em massa de ligante:** Sucesso na injeção, extração química e térmica;
- **50% em volume correspondendo a 18,9% em massa de ligante:** Problemas na extração química e térmica.

Desta forma o carregamento sólido especificado foi definido em 85,3% em massa de pó metálico e cerâmico e 14,7% em massa de ligante orgânico, correspondendo a 42,5% em volume de sistema ligante. O sistema ligante utilizado foi do tipo multicomponentes e os componentes orgânicos utilizados foram polipropileno (PP), polietileno-co-acetato de vinila (EVA), parafina, amida-graxa e anti-oxidante.

4.2.2 Preparação das misturas

A mistura de carga polimérica (polipropileno, parafina, EVA, amida-graxa e anti-oxidante) com a carga de pós foi realizada em misturador Haake do tipo sigma, em temperatura de 180 °C, a 70 RPM, por 90 minutos. Após a etapa de mistura, a assim denominada “massa de injeção” ou “*feedstock*” foram triturados em um triturador de facas de marca Seibt, obtendo-se os briquetes (ou grânulos) com uma granulometria adequada para alimentação na injetora.

4.2.3 Moldagem

Após a preparação das misturas nas proporções adequadas, são injetados os componentes. Nessa etapa é injetado o protótipo da resistência elétrica. A partir das propriedades elétricas coletadas (resistividade e ensaios elétricos) na etapa 1, foi possível projetar um primeiro protótipo.

Para confecção do desenho do protótipo foi estabelecido em 162,1 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ a resistividade do material. Assumiu-se então que para atender aos parâmetros de aquecimento do chuveiro convencional (para

um primeiro protótipo) é possível replicar as variáveis conhecidas do chuveiro convencional fabricado pela empresa Hydra-Corona. Então, a partir dos seguintes valores:

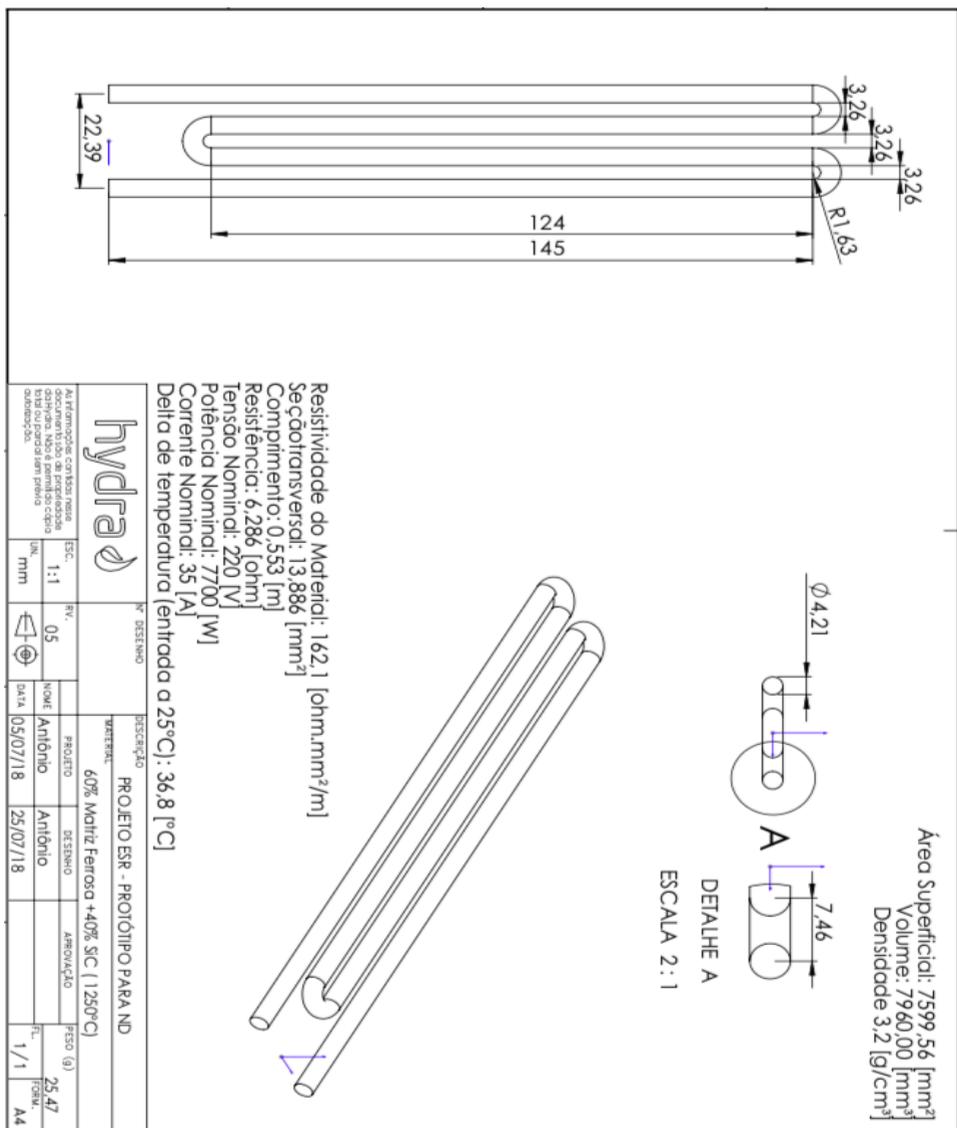
$$\mathbf{R} = 6,286 \, \Omega;$$

$$\mathbf{Tensão\ Nominal} = 220 \, \text{V};$$

$$\mathbf{Potência\ Nominal} = 7700 \, \text{W}.$$

E também restringindo as dimensões do chuveiro para que atenda as premissas do projeto de caber em um chuveiro já produzido pela empresa, se chega ao protótipo apresentado na Figura 24, com seção de área transversal de $13,886 \, \text{mm}^2$ e comprimento de $0,553 \, \text{m}$. Para chegar nessas dimensões foi considerada também a retração do material injetado, de maneira que mesmo retraindo ele atenda as condições de aquecimento.

Figura 24 – Geometria e dimensões do molde do protótipo da resistência.



Fonte: Hydra-Corona.

A máquina utilizada para a moldagem por injeção, dos corpos de prova, foi uma injetora Arburg 320S com força de fechamento de 50 toneladas e os principais parâmetros empregados durante o processo de injeção são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros de injeção.

PARÂMETROS	VALORES
Pressão Injeção (Bar)	2500
Pressão de recalque ponto de apoio 1 (bar)	300
Pressão de recalque ponto de apoio 2 (bar)	300
Pressão de recalque ponto de apoio 3 (bar)	300
Pressão de recalque ponto de apoio 4 (bar)	300
Pressão de recalque ponto de apoio 5 (bar)	25
Pressão de fechamento do molde (kN)	400
Velocidade de injeção (mm/s)	50
Temperatura zona 1 (°C)	200
Temperatura zona 2 (°C)	200
Temperatura zona 3 (°C)	195
Temperatura zona 4 (°C)	195
Temperatura zona 5 (°C)	185
Curso dosificação (mm)	85
Tempo de refrigeração (s)	15

Ponto comutação	10
Temperatura molde	70

4.2.4 Remoção dos ligantes e sinterização

O sistema ligante utilizado, conforme já descrito, foi do tipo multicomponente; logo, a remoção do mesmo foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na exposição dos componentes a um solvente químico, enquanto que a segunda foi realizada por degradação térmica. Essa remoção seletiva do ligante teve como meta principal aumentar a taxa de extração da matéria orgânica do componente injetado.

A etapa de remoção química foi realizada com o solvente químico hexano aquecido entre 60 - 70 °C. Os componentes foram expostos ao vapor de hexano por um período de 1 hora e em seguida, imersos em hexano aquecido por 5 horas, em equipamento da empresa Lömi.

A utilização de dupla exposição ao hexano pode ser explicada da seguinte forma: quando o componente é exposto ao solvente químico, os elementos solúveis começam a se dissolver, deixando finos canais de poros. Quando o componente é submetido a imersão no líquido, o solvente penetra mais facilmente na parte central, devido aos canais porosos já existentes. A medida que o solvente vai penetrando no componente, os poros existentes crescem em tamanho e novos poros

começam a surgir. Essa situação persiste, até que todo o ligante solúvel seja extraído na etapa de extração química.

Para remoção do componente de alto peso molecular, ou seja, o polipropileno, foi realizada a remoção térmica assistida por plasma seguida de sinterização (PADS - *Plasma assisted debinding and sintering*). A extração assistida por plasma foi realizada sob condições controladas de aquecimento e um fluxo de 500 cm³/minuto de hidrogênio até a temperatura de 500 °C. Após a temperatura de 500 °C o fluxo foi mantido em 500 cm³/minuto de uma mistura contendo 60% de argônio (pureza 99,999%) e 40% de hidrogênio (99,995%). No mesmo ciclo a amostra foi levada até a temperatura de 1200 °C para sinterização e mantida nessa temperatura por 1 hora. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Condições de processamento para extração térmica e sinterização – etapa 2.

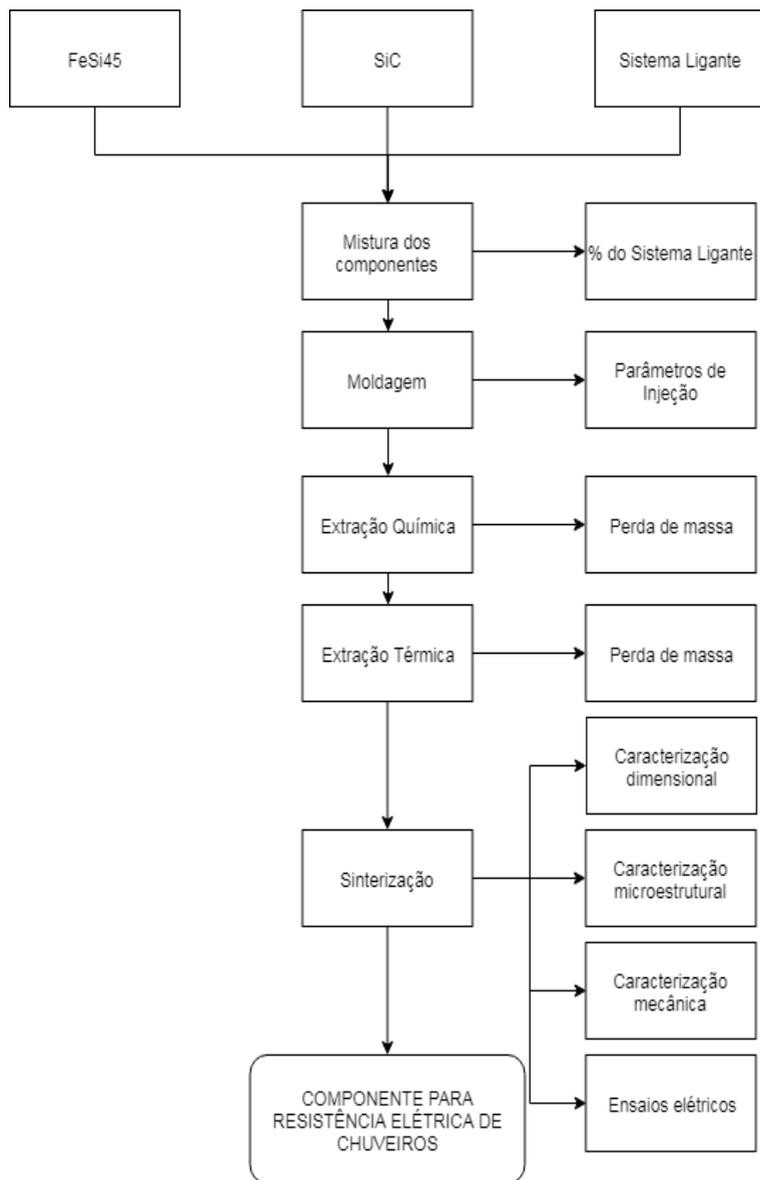
Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	ton (µs)	Fluxo mistura dos gases (%)		Pressão (torr)
			H ₂	Ar	
Tambiente a 300 °C	5	50	100	0	1,5
300 a 500	0,75	100	100	0	1,5
500 a Ts	5	50	20	80	1,5

Ts	60 minutos	50	20	80	1,5
Resfriamento	Tambiente	10	20	80	1,5
V = 400 V					

$T_s = 1200^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 25 é apresentada a sequência das etapas de processamento e caracterização que serão utilizadas. Iniciando-se com a mistura dos pós com o sistema ligante. Na parte de injeção são definidos os parâmetros de injeção, fundamentais para repetitividade. Na parte de extração química e térmica é averiguado que todo o sistema ligante foi removido, para não ocasionar problemas na etapa de sinterização. Uma vez sinterizadas as peças, elas passam pela parte de caracterização: dimensional, microestrutural, resistência mecânica e elétrica.

Figura 25 – Fluxograma de processo da etapa 2 utilizado para o desenvolvimento a resistência elétrica para chuveiros por moldagem de pós por injeção.



4.3 Metodologia de caracterização

As amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas, suas propriedades elétricas e mecânicas de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.3.1 Densidade

A densidade dos componentes sinterizados foi determinada pelo método geométrico (amostras cilíndricas). Para isso foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas.

4.3.2 Variação dimensional

A variação dimensional dos corpos de prova produzidos foi avaliada a partir da diferença entre as dimensões dos corpos de prova na condição a verde, marrom e sinterizado, utilizando-se como instrumento de medição um micrômetro com 0,01 mm de resolução. As dimensões avaliadas foram: diâmetro e espessura do corpo de prova cilíndrico. Foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas. O principal objetivo com a variação dimensional é avaliar a retração do material injetado.

4.3.3 Caracterização microestrutural

4.3.3.1 Preparação materiográfica

As amostras sinterizadas foram seccionadas utilizando-se uma máquina de corte (Leco 4000) com disco adiamantado de baixa densidade. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi de alta dureza (Isofast - Struers) com a finalidade de minimizar o arredondamento das bordas da amostra. As mesmas foram submetidas a uma sequência de lixamento e polimento. A microestrutura foi revelada utilizando-se Nital 2% (98 ml de álcool PA e 2 ml ácido nítrico).

4.3.3.2 Microscopia óptica

As amostras tratadas foram caracterizadas por microscopia óptica, utilizando-se microscópio Leica - DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300). As imagens foram obtidas em tonalidades de cinza com resolução de 2088 e 1555 pixels na vertical e horizontal, respectivamente. Porém, percebeu-se que o material foi todo arrancado impossibilitando a geração de imagens que permitissem a análise.

4.3.3.3 Microscopia eletrônica

A caracterização da seção transversal das amostras foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU de 30 kV, equipado com

sonda de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As imagens da superfície foram obtidas em diferentes aumentos utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Foram também realizadas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de se destacar a presença de elementos de baixo peso molecular. O objetivo com as análises no MEV é identificar a formação de fase líquida, porosidade interna, fratura superficial, avaliar a interface de contato entre as amostras, se há a dissociação do SiC e formação de novas fases. As análises realizadas via EDS não são quantitativas, mas possibilitam identificar os elementos presentes, auxiliando na observação da formação do óxido de silício e demais elementos que contaminem as amostras.

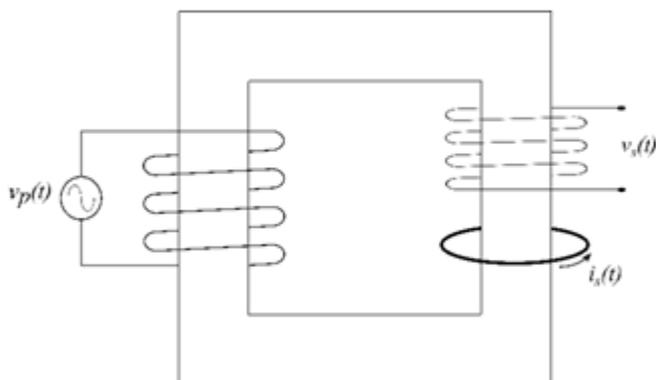
4.3.4 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios MTS criterion - modelo 45, no total de 04 amostras por composição. O objetivo dos ensaios é para determinar-se a resistência a flexão de diferentes composições de amostras com FeSi45 e SiC, em diferentes temperaturas, estabelecendo-se um valor um mínimo de resistência que seja aprovado no teste de queda de uma altura de um metro. Utilizou-se a norma ASTM B528-16 para ensaios de flexão. Para a caracterização dos mecanismos de fratura as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.3.5 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica dos materiais foi medida a partir das amostras toroidais através de um aparato experimental desenvolvido pelo Grupo de Concepção e Análise de Dispositivos Eletrônicos (GRUCAD-UFSC), como apresentado esquematicamente na Figura 26. Parte do trabalho de Silva, 2017, envolve a construção e avaliação desse aparato e são discutidas mais profundamente em seu trabalho.

Figura 26 – Ilustração do circuito magnético confeccionados pelo GRUCAD-UFSC.



Fonte: Silva, 2017.

O equipamento consiste em um núcleo de material ferromagnético de alta permeabilidade envolvido por um enrolamento primário e um enrolamento secundário. Pode-se abrir o circuito magnético formado pelo núcleo para inserção do anel toroidal (espira curto-circuitada), sendo que o toróide é constituído do material a ser avaliado.

Uma tensão $v_p(t)$ é aplicada no enrolamento primário para a excitação do circuito magnético, gerando um fluxo magnético no núcleo. A variação temporal do fluxo que atravessa o toróide provoca uma corrente induzida $i_s(t)$ no mesmo. A tensão induzida na amostra é calculada a partir do valor da tensão medida $v_s(t)$ no enrolamento secundário, sendo que a tensão na amostra é dada pela tensão no enrolamento secundário dividido pelo número de espiras, desprezando-se a dispersão de fluxo fora do núcleo magnético de alta permeabilidade.

O procedimento de obtenção dos valores da resistência elétrica e subsequente cálculo da resistividade no material é feito através de um instrumento virtual programado em LabVIEW.

O objetivo da medição da resistividade é para então conseguir estipular uma geometria para a resistência elétrica e conseqüentemente obter um valor de resistência. Para as amostras que já se tem uma dimensão pré-estabelecida será possível determinar o valor da resistência a título de comparação entre as diferentes composições.

4.3.6 Ensaio elétrico

Para elaboração dos testes elétricos, foi confeccionada uma bancada de testes baseada no circuito eletrônico de controle do chuveiro, ou seja, uma bancada que simule a operação do chuveiro elétrico.

A Figura 27 apresenta o esquema da bancada confeccionada para os testes. A mesma foi elaborada a partir da placa utilizada no chuveiro ND da Hydra-Corona. O circuito está conectado à rede elétrica, representado no esquema pela rede, podendo ser tanto 110 V como 220 V dependendo da cidade, no caso em Florianópolis é 220 V. Para

controle da tensão aplicada há um controlador manual que permite dimensionar o ângulo de disparo do *Triode for Alternating Current* (TRIAC) implicando na variação da tensão eficaz entregue a resistência variando de 0 a 220 Vrms. Na sequência há um amperímetro de garra *true* RMS utilizado para medir-se a corrente e a tensão do conjunto das amostras. Com isso é possível determinar-se a potência dissipada pelas amostras, a partir da seguinte equação:

$$P = V.i = R.i^2$$

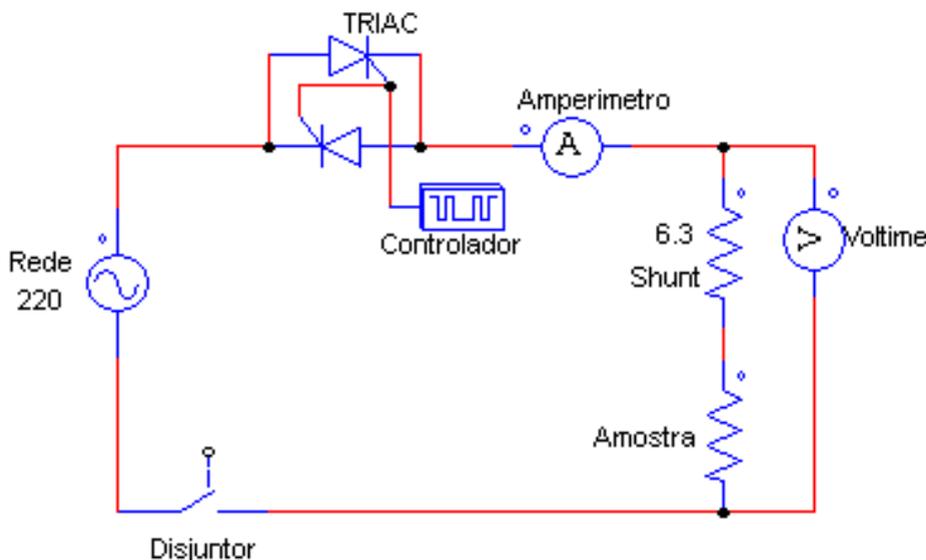
Onde,

i → Corrente do conjunto medida pelo amperímetro de garra.

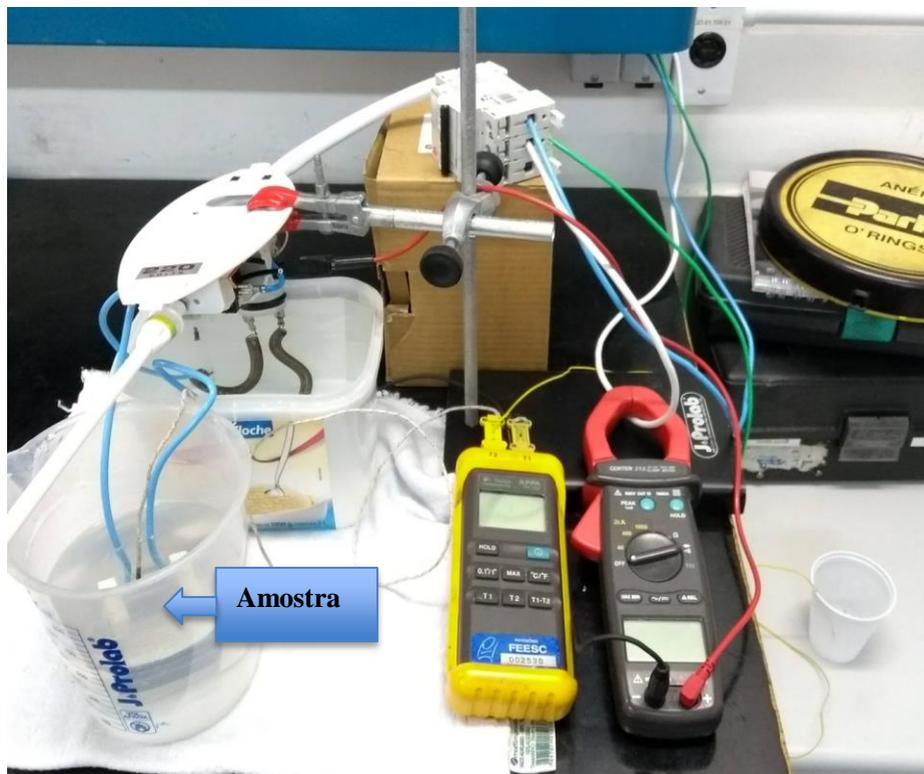
R → Resistência da amostra.

O conjunto de resistências é conectado em série, a primeira resistência é um *shunt* de segurança para que seja possível o acionamento do chuveiro com a amostra do compósito. A segunda é a amostra desenvolvida neste trabalho, conectada ao conjunto com um fio de cobre de 4 mm². Por último há um disjuntor de segurança de 20 A.

Figura 27 – Circuito elétrico da bancada de testes para o chuveiro.



A Figura 28 é uma imagem da bancada de testes. Pode se observar que há duas bacias uma contendo o *shunt* e a segunda contendo a amostra. Variando o potenciômetro do chuveiro, é possível submeter a amostra à diferentes correntes. No final de 1 minuto de aquecimento é medida a temperatura da bacia com a amostra. Para comparar a capacidade de aquecimento dos materiais, foi realizado o mesmo ensaio somente com a resistência comercial. Assim foi comparada a variação da temperatura da água obtida para cada ensaio.

Figura 28 – Esquema da bancada para os testes elétricos.

Os procedimentos foram todos realizados com 500 ml de água nas bacias, o tempo de aquecimento para cada ponto foi de 1 minuto e em seguida medida a temperatura com termopar do tipo “K”. A mediação da variação de temperatura era realizada comparando um copo de água à temperatura ambiente - cerca de 20 °C - em relação a bacia na qual a amostra estava imersa.

5 Resultados e Discussões - Etapa 1

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o estudo da variação do tamanho de partícula de SiC na matriz ferrosa, que visou obter conhecimento sobre a influência das diversas variáveis: proporção entre os pós de SiC e FeSi45, temperatura de sinterização, nas propriedades mecânicas e elétricas do compósito. Com o objetivo de definir a composição mais indicada para atender aos requisitos de uma resistência elétrica. É importante destacar que todas as imagens apresentadas do MEV e EDS serão em BSE para facilitar a visualização em razão do contraste, já que nas imagens SE fica difícil a visualização da imagem.

5.1 Resistência Mecânica à Flexão

Como já foi apresentado na metodologia, foram utilizados dois tamanhos médio de partícula de SiC (10 e 40 μm) junto com FeSi45 de 22 μm , para avaliar a influência do tamanho de partícula de SiC nas propriedades do compósito. A Tabela 17 apresenta novamente as composições desenvolvidas para essa etapa, a fim de facilitar a análise.

Tabela 17 – Pós utilizados para o desenvolvimento das ligas compósitas com objetivo de avaliar a influência do tamanho de partícula de SiC nas propriedades.

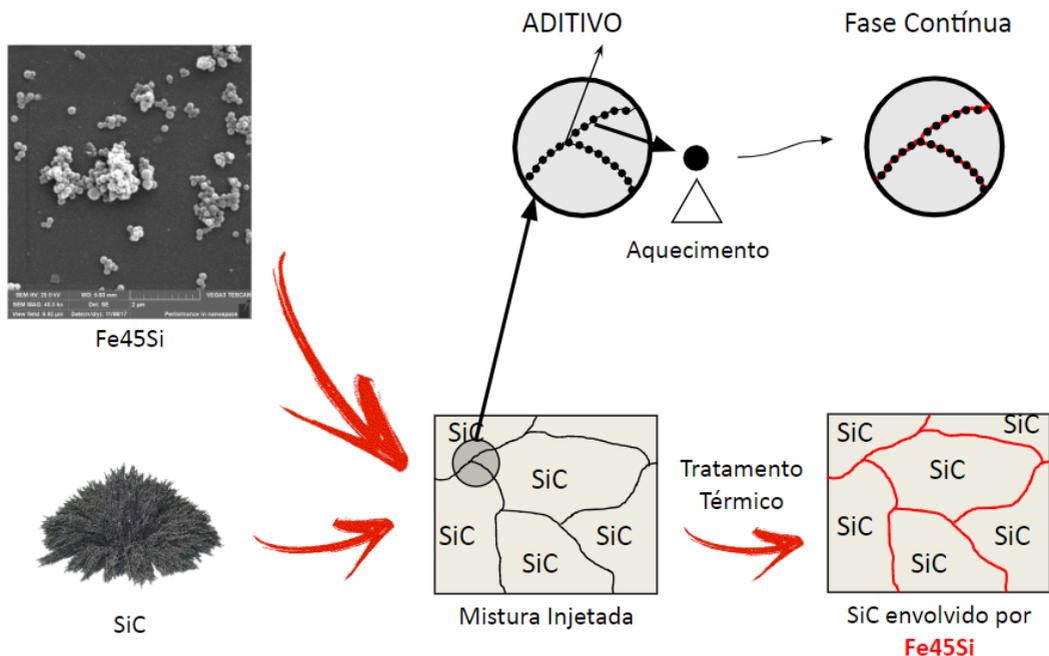
Código da Amostra	Tamanho de partícula SiC	% massa SiC	% volume SiC	FeSi45 (22 µm)
RE-1	10 µm	40%	52,85%	bal.
RE-2	10 µm	50%	62,70%	bal.
RE-3	10 µm	60%	71,61%	bal.
RE-4	40 µm	40%	52,85%	bal.
RE-5	40 µm	50%	62,70%	bal.
RE-6	40 µm	60%	71,61%	bal.

Foram preparadas ao todo seis composições, variando o tamanho de partícula do pó de SiC e os percentuais em massa em 40, 50 e 60%. É também realizada uma avaliação do correspondente percentual em volume para cada uma das composições, onde há um equilíbrio quase igual para o menor percentual até a composição em que há majoritariamente o carbetto de silício.

Para apresentar os resultados da resistência mecânica, recupera-se a Figura 8, que apresenta o modelo conceitual esperado da resistência elétrica. Onde o objetivo é que se tenha uma fase contínua de

pó de FeSi45 envolvido por SiC, funcionando como uma resistência blindada, ou seja, um fio metálico semiconductor recoberto por material cerâmico com alta capacidade de transferência de calor e resistência a corrosão.

Figura 08 - Modelo microestrutural idealizado da resistência elétrica.



Fonte: Próprio autor.

Todas as composições (RE-1 a RE-6) foram sinterizadas em três temperaturas: 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C. O objetivo dos ensaios era quantificar o teste de queda que é uma das premissas de resistência

mecânica da resistência elétrica. O teste de resistência mecânica proposto é resistir a uma queda da altura de um metro. Através dos ensaios mecânicos foi possível definir um valor mínimo que é o que supostamente suporta a esse teste de queda. Sendo esse um primeiro filtro para seleção do material, já que ele exclui algumas composições. A Tabela 18 apresenta os resultados compilados da resistência mecânica para cada uma das amostras em cada uma das temperaturas de sinterização proposta.

Tabela 18 – Resistência mecânica à flexão para cada uma das composições em 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C.

COMPOSIÇÕES	1180 °C	1200 °C	1250 °C
RE-1	2,775 N/mm ²	3,225 N/mm ²	10,267 N/mm ²
RE-2	Não mensurado	2,100 N/mm ²	8,35 N/mm ²
RE-3	Não mensurado	Não mensurado	4,325 N/mm ²
RE-4	10,725 N/mm ²	13,100 N/mm ²	17,500 N/mm ²
RE-5	5,375 N/mm ²	8,100 N/mm ²	19,025 N/mm ²
RE-6	2,925 N/mm ²	4,475 N/mm ²	16,325 N/mm ²

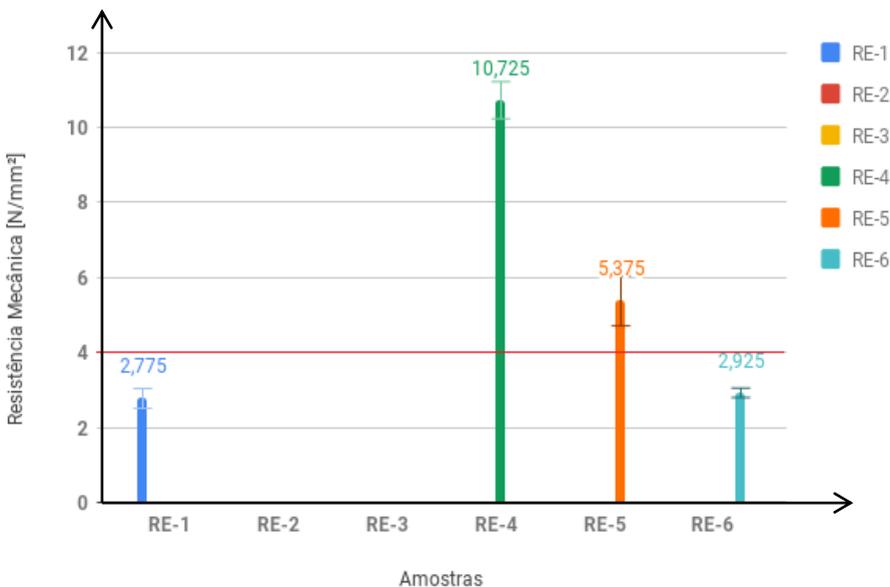
Como primeiro resultado observa-se que a amostra RE-2 para as temperaturas 1180 °C e 1200 °C e a amostra RE-3 para temperatura de 1180 °C estavam frágeis demais até mesmo para posicionamento no equipamento e realização do ensaio, portanto, já foram descartadas. Os demais resultados serão discutidos através das Figuras ao longo dos próximos capítulos que apresentam os resultados para as temperaturas de sinterização de 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C respectivamente.

Realizados todos os ensaios foi determinado que uma resistência de 4 N/mm² corresponde a um mínimo necessário para passar no teste de queda, então esse será o valor que determina se a composição é resistente o suficiente, para isso é traçado uma linha no valor de 4 N/mm² para classificação das amostras. Iniciando a análise na Figura 29 para temperatura de sinterização de 1180 °C.

5.1.1 Temperatura de sinterização de 1180 °C

A Figura 29 apresenta o gráfico da resistência mecânica para cada uma das composições, sinterizadas em 1180 °C. Não foi possível realizar ensaios nas amostras RE-2 e RE-3 pois elas estavam frágeis mesmo após a sinterização. As amostras RE-1 e RE-6 também não foram aprovadas no critério estabelecido de resistência à flexão de 4 N/mm², mesmo considerando o desvio padrão as amostras se mostraram inferiores a esses valores. As amostras RE-4 e RE-5 apresentaram resistência mecânica à flexão superior ao mínimo estabelecido e serão avaliadas nos próximos critérios.

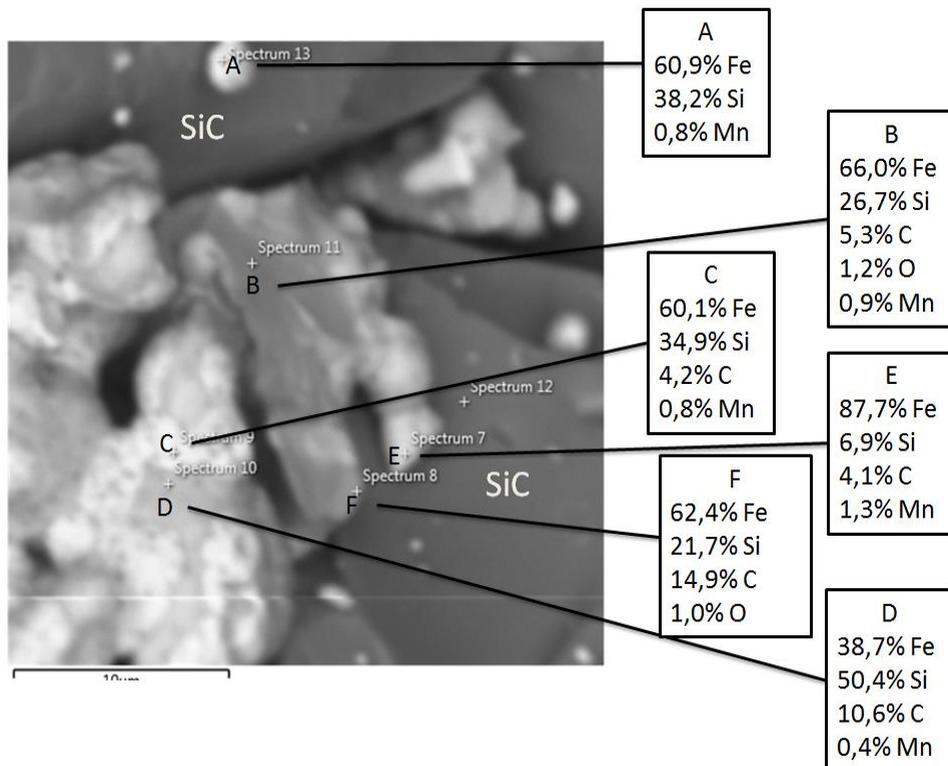
Figura 29 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de 1180 °C.



Para temperatura de sinterização de 1180 °C observa-se que nenhuma amostra com tamanho de partícula de 10 µm foi aprovada no critério de resistência mecânica e a amostra com maior teor de SiC com tamanho de partícula de 40 µm também não passou no teste.

A amostra RE-4 foi avaliada no MEV para avaliar a fratura e EDS para avaliar a composição química. A análise da fratura foi realizada em 5 regiões, sendo uma análise em cada uma das bordas e uma última análise na região central. A Figura 30 apresenta a análise EDS para identificar os elementos que a constituem e se há alguma diferença significativa. A Figura 31 apresenta uma análise no MEV realizada na região central da amostra.

Figura 30 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1180 °C.



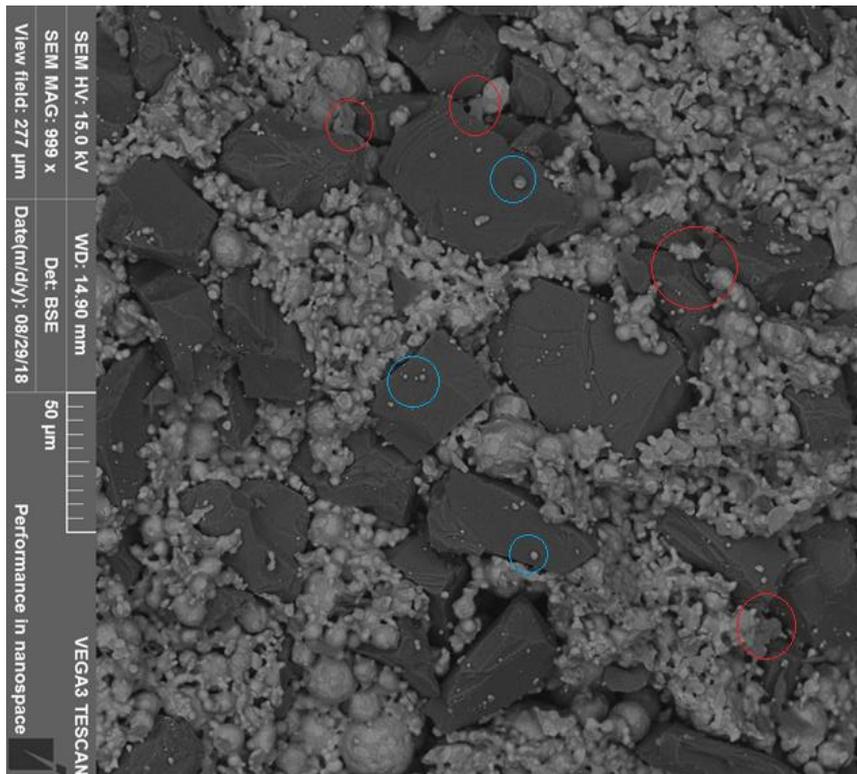
Com o objetivo de analisar a formação da fase líquida da fase metálica foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da fratura da amostra. A Figura 31 apresenta esses resultados da amostra RE-4 sinterizada em 1180 °C. Como destacado há a formação de a princípio de duas fases líquidas uma que molha (pontos B, C, D, E e F) e uma que não molha (ponto A). Não é observada diferença significativa entre o ponto A e os demais. Não sendo possível

confirmar nenhuma informação adicional com relação a essas duas fases líquidas aparentemente distintas.

Na Figura 31 identificamos que o conceito microestrutural foi atingido e há um excesso na quantidade de FeSi_{45} . Porém, por se tratar de uma região de fratura e não de uma região preparada materiograficamente, não se pode afirmar com certeza que o conceito microestrutural foi atingido. Para confirmar se o modelo conceitual proposto da resistência foi obtido é preciso continuar as análises para avaliar se ocorre o aquecimento da água.

Outro fator a ser considerado com relação ao modelo microestrutural conceitual é a formação de fase líquida para aumento da resistência mecânica. A Figura 31 também apresenta a região central da fratura. Com essa imagem é possível observar uma leve formação de fase líquida com molhabilidade (em destaque em vermelho), porém, algumas regiões com a formação de uma fase líquida sem molhabilidade (em destaque em azul), identificada pelas gotas com formato esférico.

Figura 31 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1180 °C, em vermelho fase líquida com molhabilidade e azul sem.

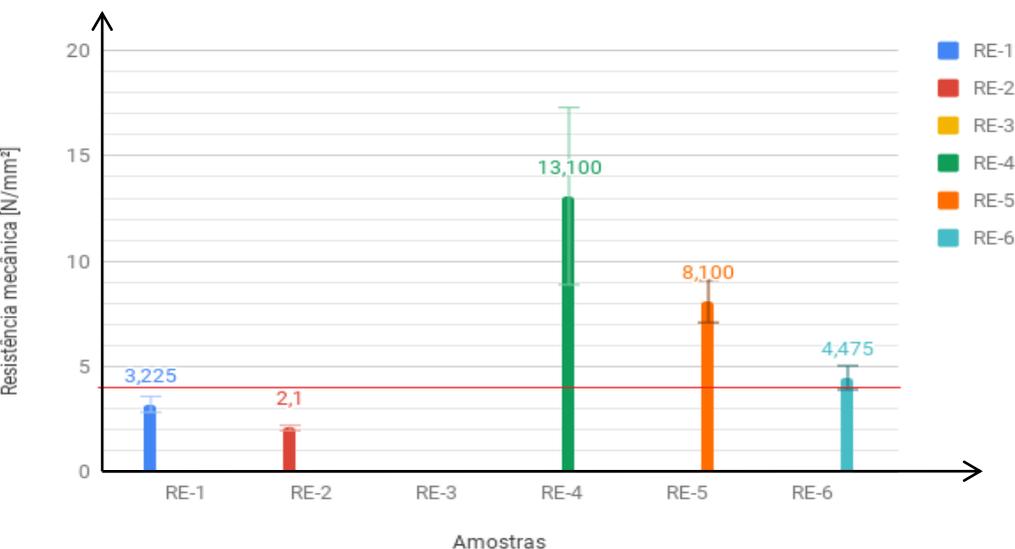


5.1.2 Temperatura de sinterização de 1200 °C

A Figura 32 apresenta o gráfico da resistência mecânica à flexão para cada uma das composições sinterizadas em 1200 °C. Nessa temperatura para a amostra RE-3 não foi possível medir sua resistência mecânica pois a amostra continuava frágil. Como pode ser observado através da linha vermelha as amostras com tamanho de partícula de 10

μm (RE-1 e RE-2) não foram aprovadas no limite mínimo de resistência mecânica. Já para as amostras com tamanho de partícula de $40 \mu\text{m}$, todas foram aprovadas, com ressalvas para amostra RE-6 que considerando o desvio padrão mínimo ela estaria reprovada, ainda assim ela não foi descartada.

Figura 32 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.



As amostras RE-4, com maior resistência a flexão e RE-2, com menor resistência à flexão, foram levadas no MEV para avaliação da fratura. A amostra RE-2 apresenta 50% em massa de SiC com tamanho de partícula de $10 \mu\text{m}$. A amostra RE-4 apresenta 40% em massa de SiC com tamanho de partícula de $40 \mu\text{m}$.

A análise da fratura da amostra RE-2 (Figura 33) apresenta “ilhas” com alta concentração de FeSi₄₅ (regiões em vermelho na

imagem). Sabe-se que a região da fratura é a região que a amostra falha devido à menor resistência, portanto, entende-se que o objetivo da utilização de FeSi45 para formação de fase contínua ao longo de toda a amostra para aumentar a resistência mecânica, não foi atingido.

Outra observação interessante com relação à amostra RE-2 e as demais nessa temperatura de sinterização é uma migração do material metálico para a superfície. Podendo ser originada pela falta de molhabilidade entre essa fase formada com o SiC, ou também influência da utilização do plasma no processo de sinterização. Esse processo de migração do FeSi45 fica mais evidente para temperaturas maiores, porém, com a temperatura de sinterização de 1200 °C já é possível observar um início da migração. Na Figura 34, que é uma análise na região próxima à borda da amostra.

Figura 33 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-2 sinterizada a 1200 °C, com as ilhas destacadas em vermelho.

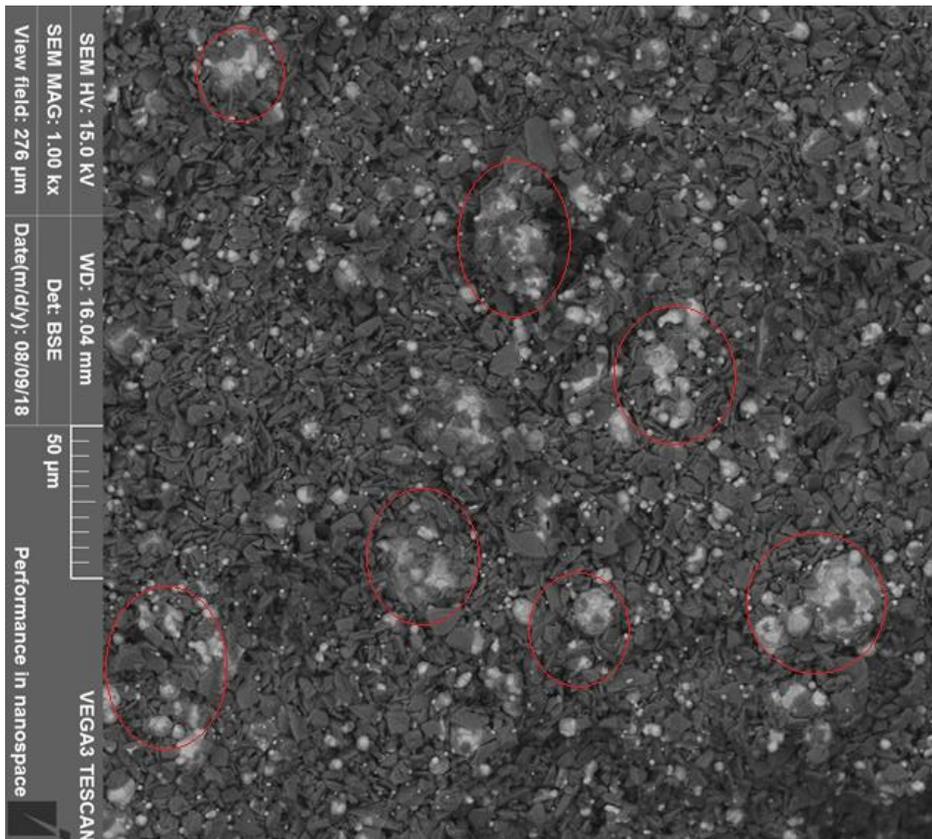
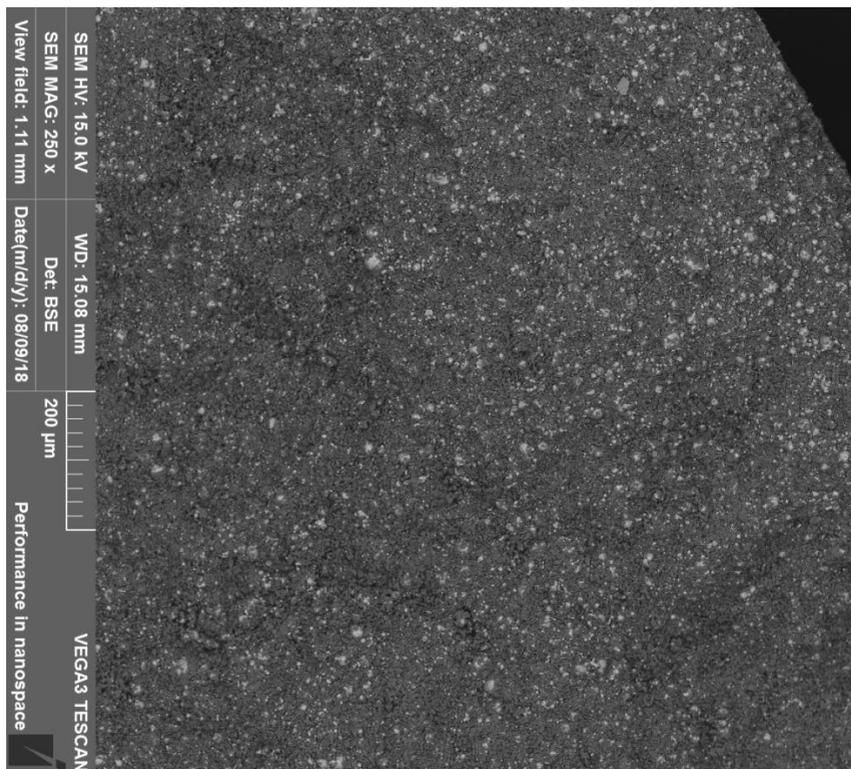


Figura 34 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-2 sinterizada a 1200 °C.



A Figura 35 apresenta a fratura da amostra RE-4. Para essa amostra fica ainda mais evidente a formação de fase contínua metálica com a presença de fase líquida ao longo de todo o compósito, razão pela qual essa amostra possui uma maior resistência mecânica. Isso também é em decorrência da quantidade de FeSi45 que é de 60% em massa e o uso do tamanho de partícula do SiC maior, fato que gera menor área superficial e maior continuidade da matriz metálica. Também é possível observar a maior formação de fase líquida e a formação de uma fase

líquida sem molhabilidade, novamente com o aspecto de esferas. A Figura 36 fica ainda mais evidente a formação dessas duas fases líquidas.

Figura 35 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C, em vermelho a fase com molhabilidade e azul a fase sem.

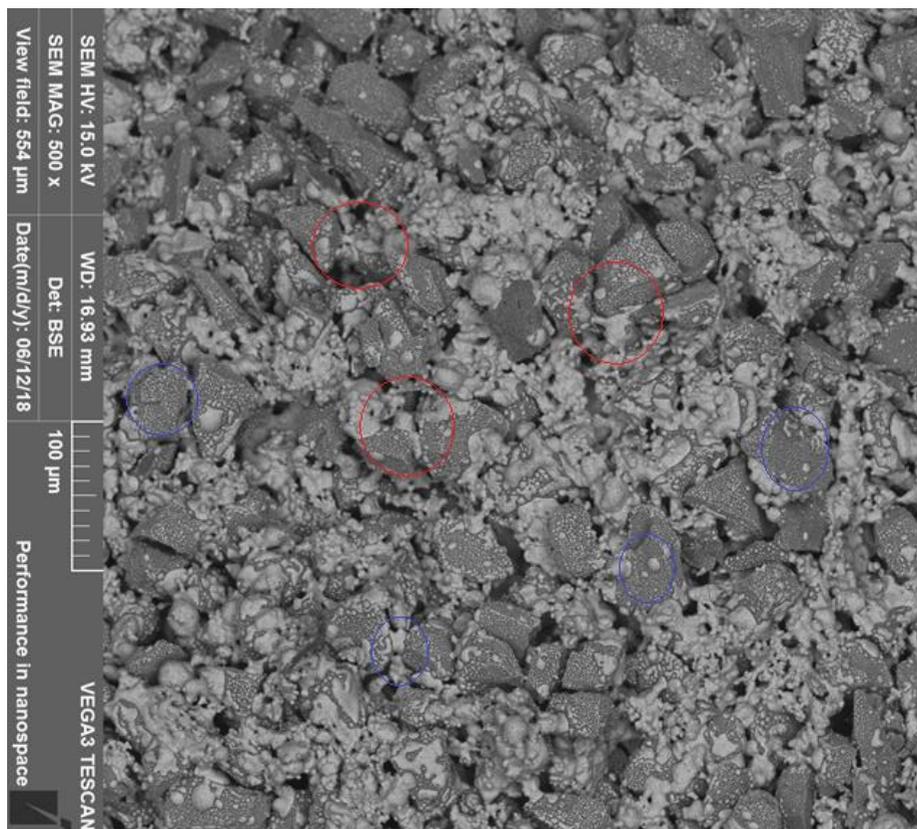
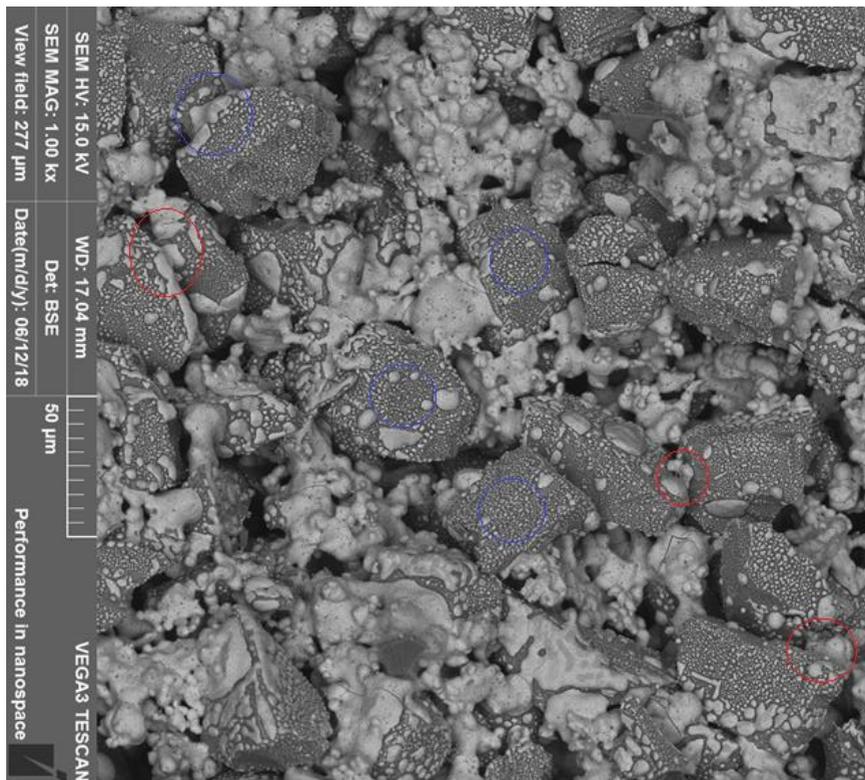


Figura 36 – Análise no MEV da fratura na região central da amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C, em vermelho a fase com molhabilidade e azul sem.



Continuando a investigação sobre a formação da fase líquida foi realizada análise pontual (EDS) da fratura da amostra RE-4. A Figura 37 e Figura 38 apresentam esses resultados. A Figura 37 apresenta um aspecto de melhor molhabilidade da fase líquida formada. Nas duas análises há uma oscilação na quantidade de Silício. Na Figura 37 foi observada a presença de oxigênio, o que não ocorre para Figura 38. Confirmada a presença do oxigênio é possível levantar uma hipótese

com relação a falta de molhabilidade ser causada pela presença do óxido de silício, pois mesmo no pó de SiC já é possível que tenha o óxido e não é possível garantir que não ocorra a formação durante o processo de sinterização.

Figura 37 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C.

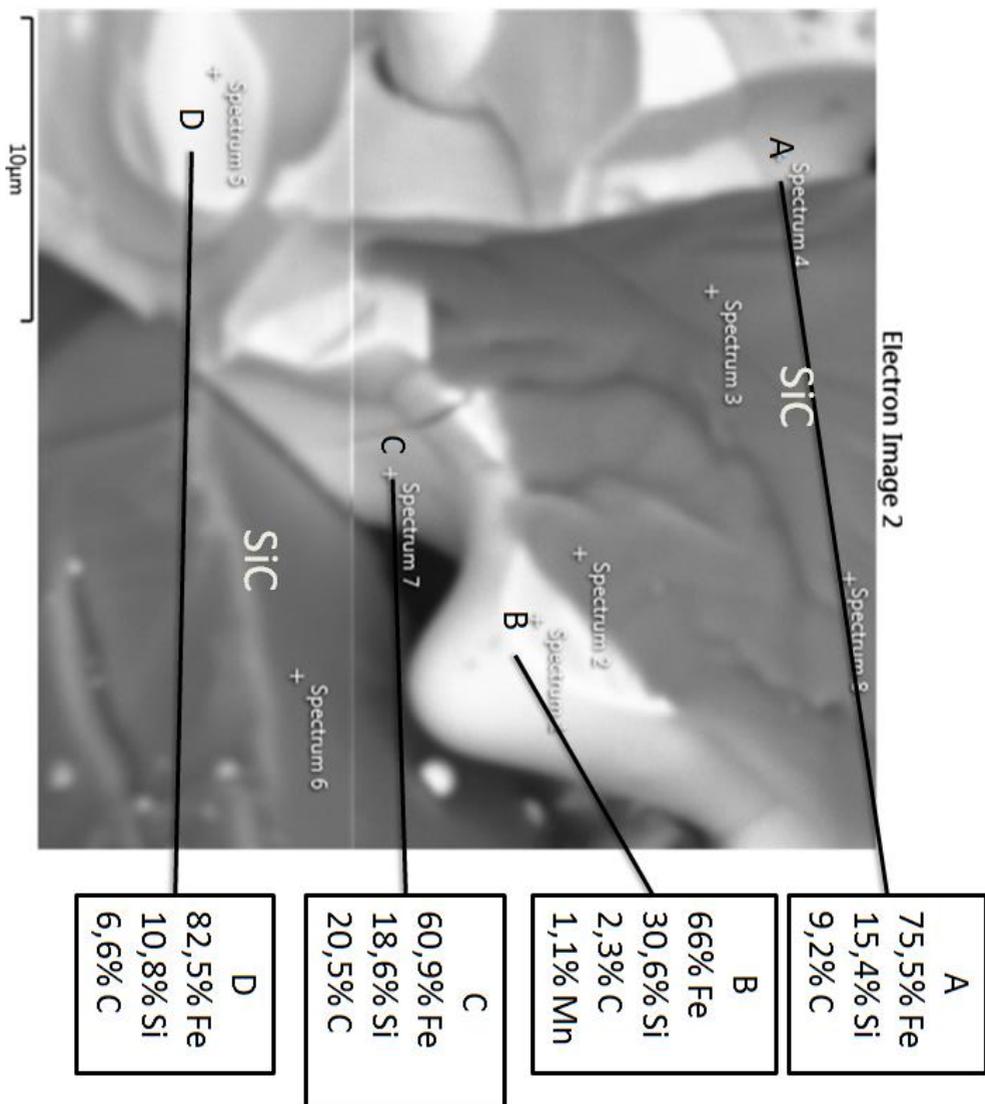
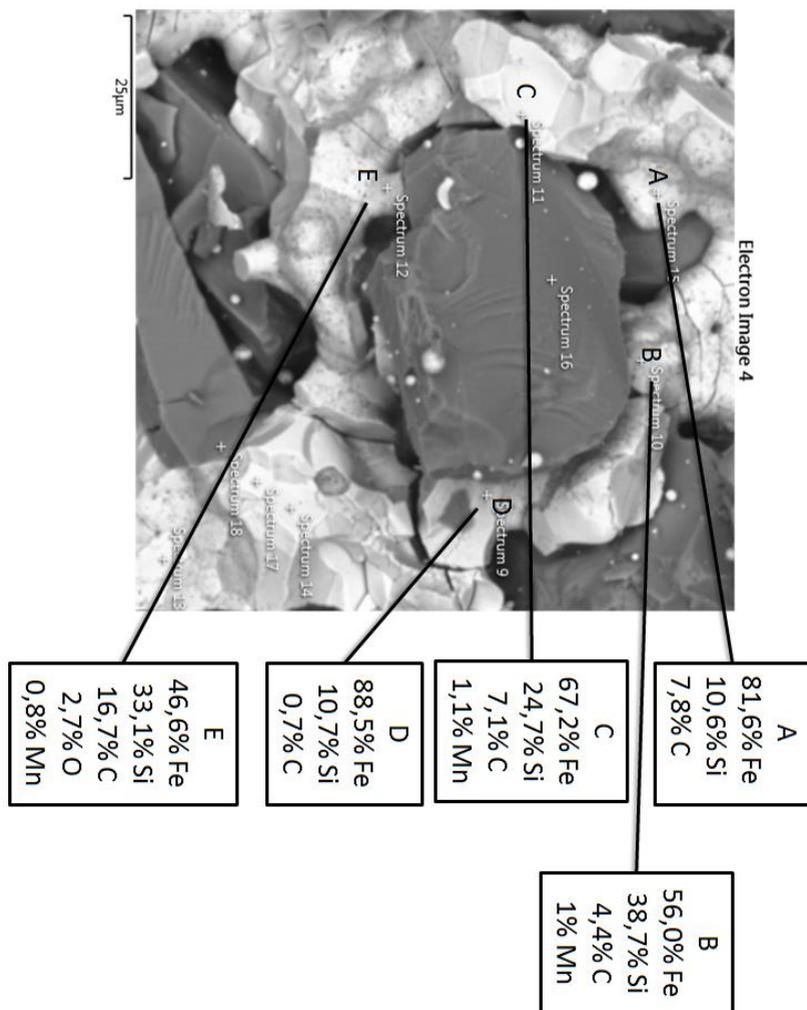


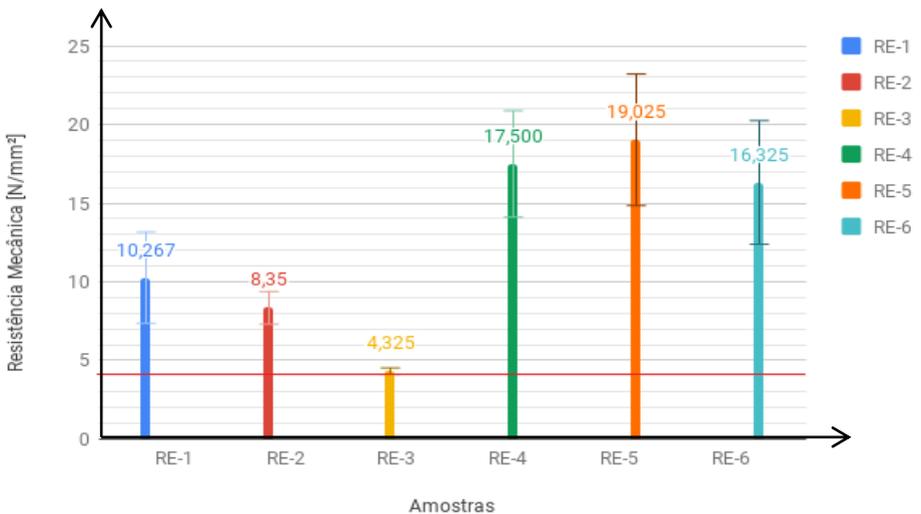
Figura 38 – Análise EDS amostra RE-4 sinterizada a 1200 °C.



5.1.3 Temperatura de sinterização de 1250 °C

A Figura 39 apresenta o gráfico da resistência mecânica à flexão das amostras sinterizadas na temperatura de 1250 °C. Para essa temperatura de sinterização todas as amostras passaram no critério de resistência à flexão. Apenas a amostra RE-3 ficou próximo do limite mínimo, mas ainda assim se mostrou acima do valor mesmo considerando o desvio padrão mínimo. Um importante detalhe a ser levado em conta é que para essas amostras houve uma migração do FeSi45 para superfície, formando uma fase contínua o que resultou nesse aumento na resistência mecânica para todas as composições.

Figura 39 – Resistência mecânica à flexão para temperatura de sinterização de 1250 °C.



Como mencionado para temperatura de sinterização de 1250 °C todas as amostras foram consideradas aprovadas no teste de

resistência mecânica. A razão desse fato acredita-se ser em razão da sinterização das amostras. Esse fenômeno é apresentado nas Figuras 40 e 41 para a amostra RE-3 e Figuras 42 e 43 para a amostra RE-4. A amostra RE-3 possui 60% em massa de SiC com tamanho de partícula de 10 μm . A amostra RE-4 possui 40% em massa de SiC com tamanho de 40 μm .

A Figura 40 apresenta a vista da borda da amostra RE-3. Percebe-se uma maior concentração de FeSi45 no extremo da amostra e uma carência de material no centro. Esse fenômeno conferiu maior resistência mecânica para amostra, mas prejudicou o conceito microestrutural proposto. A Figura 41 apresenta a mesma borda.

Figura 40 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C.

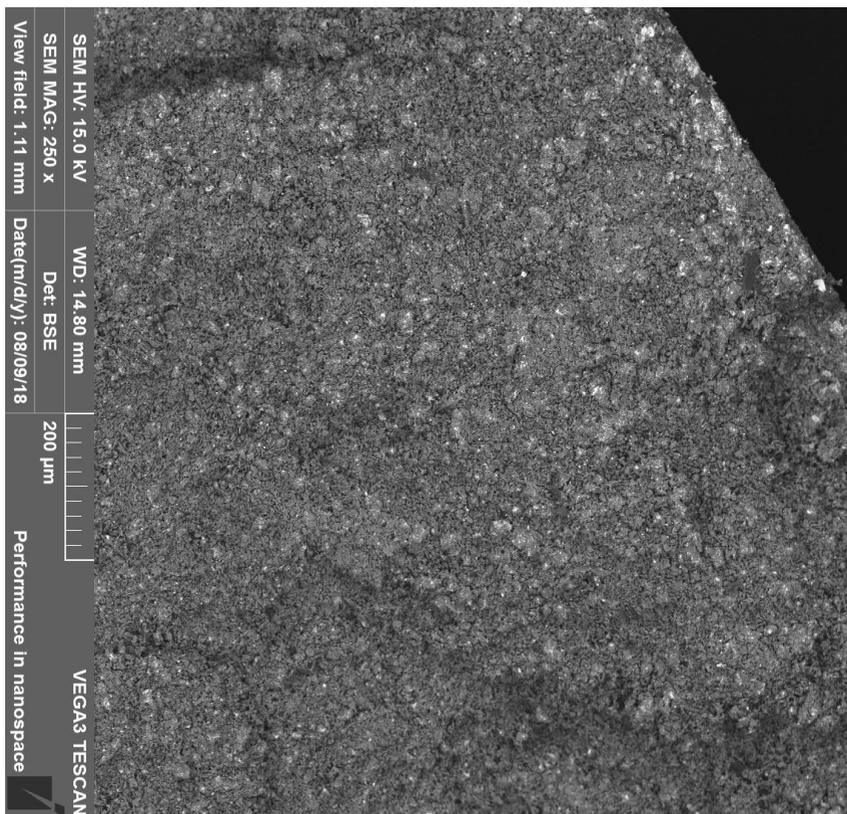
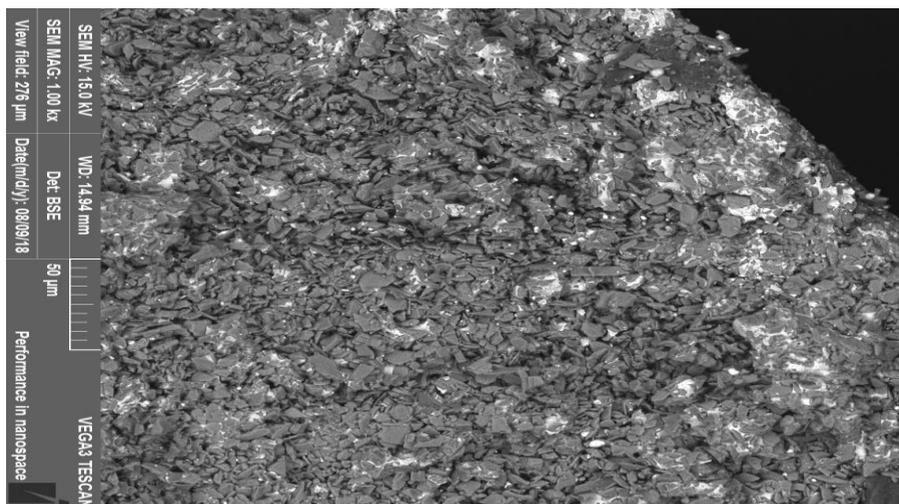


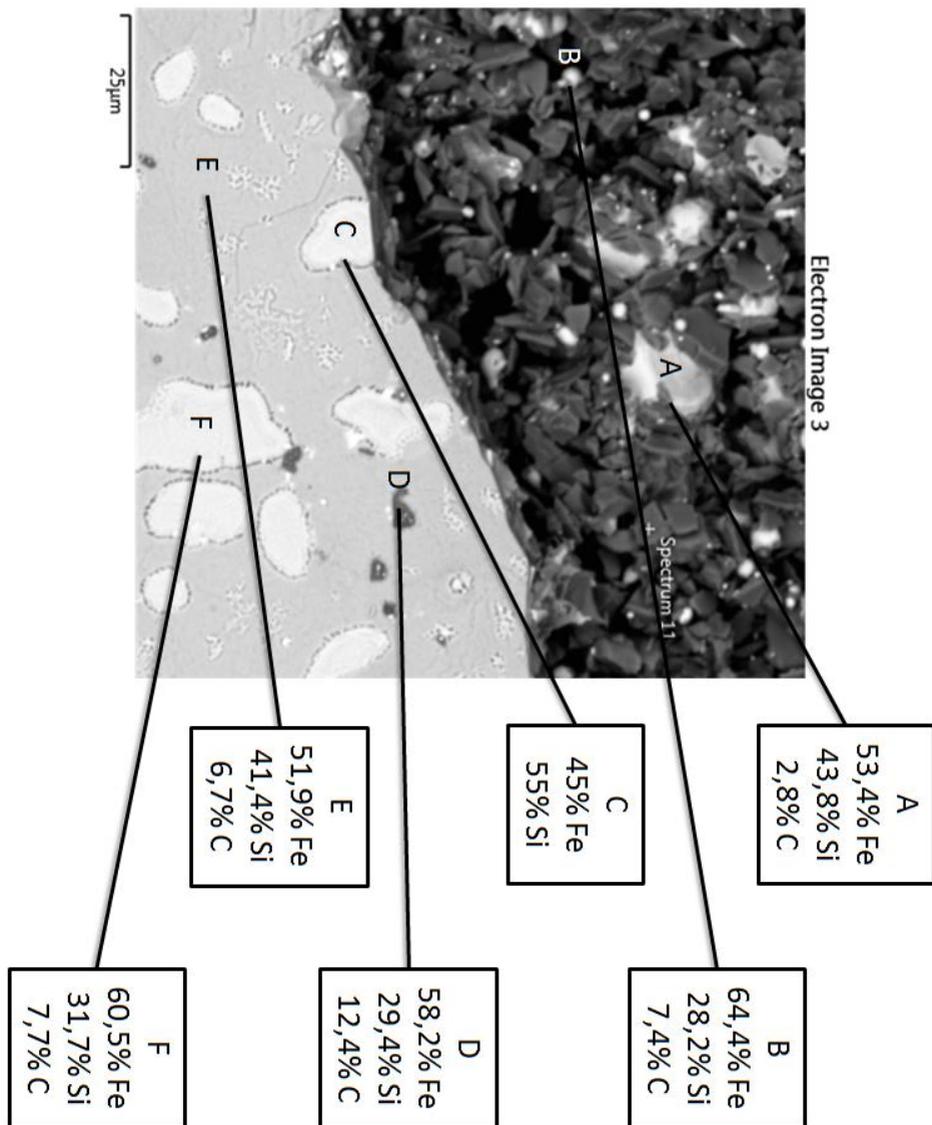
Figura 41 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C.



Com o objetivo de analisar a formação da fase líquida da fase metálica foram realizadas análises via MEV com análise química pontual (EDS) da superfície da amostra com essa concentração de metal na superfície. A Figura 42 apresenta esses resultados da amostra RE-3 sinterizada em 1250 °C. Os pontos A e B são internos no material e os demais pontos (C, D, E e F) foram realizados na superfície da amostra, que apresenta uma heterogeneidade tendo um volume próximo a superfície uma proporção maior de fase metálica. Na região interna a presença de carbono é até menor se comparado com outros pontos da superfície, porém, se tem conhecimento que a captação dos elementos não é superficial e adentra a amostra por isso há regiões com maior quantidade de carbono. Com exceção do ponto C que apresentou somente Fe e Si os demais pontos apresentaram majoritariamente Fe,

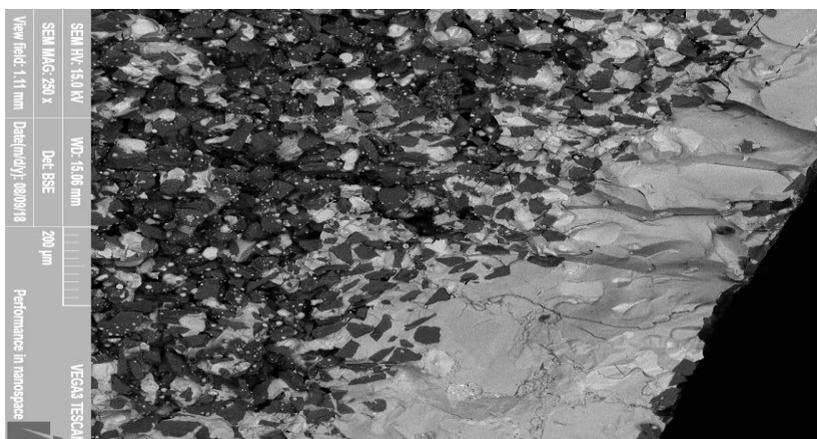
com Si e um baixo percentual de C – sabe-se que a quantificação de elementos leves via EDS não é preciso, caso do C.

Figura 42 – Análise EDS na superfície da amostra RE-3 sinterizada a 1250 °C, região clara é referente a superfície e escura é região fraturada com inclinação.



A Figura 43 apresenta a amostra RE-4 com 40% de SiC e tamanho de partícula de 40 μm . Para essa composição fica ainda mais evidente esse processo de migração do material metálico para superfície, conferindo uma maior resistência mecânica para o material, porém, perdendo a característica microestrutural desejada.

Figura 43 – Análise no MEV da fratura na região da borda da amostra RE-4 sinterizada a 1250 °C.



As amostras aprovadas no ensaio mecânico - aquelas que suportam a queda da altura de 1 metro - que foi quantificado como o mínimo sendo 4 N/mm^2 são apresentadas na Tabela 19:

Tabela 19 – Composições aprovadas no ensaio mecânico.

1180 °C	1200 °C	1250 °C
RE-4 e RE-5	RE-4, RE-5 e RE-6	Todas as amostras

Para temperatura de 1180 °C somente as amostras com tamanho de partícula de SiC com 40 µm e no máximo 50% em massa de SiC que foram aprovadas no teste. Ao elevar a temperatura de sinterização para 1200 °C, já foi possível atingir valores maiores de resistência mecânica e com isso a amostra com 60% em massa de SiC foi também aprovada no teste. As amostras com tamanho de partícula de 10 µm só foram aprovadas no teste na temperatura de sinterização de 1250 °C. Como mencionado, para essa temperatura de sinterização ocorreu um fenômeno de migração do material metálico para superfície da amostra, o que conferiu uma maior resistência mecânica devido o maior contato metal com metal na superfície.

Para todas as amostras a resistência mecânica reduz com o aumento do percentual de SiC e os valores são menores para o SiC com menor tamanho de partícula. Fato esse também previsto em função da maior quantidade de partículas de SiC e menor continuidade da matriz metálica por ter partículas maiores que a do SiC. A única exceção é para o SiC com tamanho de partícula maior em 1250 °C. A resistência pode ser considerada praticamente a mesma para todos os percentuais (levando em conta o desvio padrão) em razão da migração da fase metálica para a superfície, aumentando assim a resistência mecânica.

O próximo passo é avaliar as características elétricas dos materiais (resistividade e testes elétricos) para definir qual composição melhor atende aos requisitos do projeto como um todo.

5.2 Resistividade

Como apresentado em materiais e métodos a resistividade elétrica dos compósitos foi medida em parceria com o laboratório GRUCAD, utilizando o aparato experimental desenvolvido por eles. A resistividade elétrica é propriedade intrínseca do material, imprescindível para determinar a resistência, a partir do comprimento e seção da área transversal.

A resistência elétrica comercial utilizada atualmente possui valor de resistividade de $1,35 \mu\Omega\text{m}$, razão pela qual a resistência é um fio para garantir o valor da resistência de $6,29 \Omega$, conferindo assim a potência necessária para o aquecimento da água na temperatura adequada.

Dessa forma foi medida a resistividade para todas as composições, mesmo aquelas que não passaram critério de resistência mecânica para conhecer mais profundamente o compósito estudado, já que essa é uma propriedade fundamental no desenvolvimento do produto.

A Tabela 20 apresenta o valor de resistividade medido para os compósitos sinterizados nas três temperaturas de sinterização propostas ($1180 \text{ }^\circ\text{C}$, 1200 ° e $1250 \text{ }^\circ\text{C}$). Assim como nos ensaios mecânicos as amostras RE-4 para as temperaturas de sinterização de $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e RE-5 para temperatura de sinterização de $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ ficaram frágeis

demais para medição da resistividade. Para temperatura de sinterização de 1200 °C somente a amostra RE-3 que foi possível medir a resistividade. Para temperatura de sinterização de 1250 °C somente para as amostras RE-3 e RE-4 que foi possível realizar a medição.

As demais amostras que constam “sem resultado” é em razão das restrições de operação do equipamento que não possibilitou a medição da resistividade dos compósitos, pois a corrente era muito baixa, o que impossibilitava inferir um valor de resistividade. Para realização da medição dessas amostras, é preciso uma adaptação do aparato e um estudo mais profundo a fim de fornecer valores mais confiáveis de resistividade.

Tabela 20 – Resistividade das amostras para temperatura de sinterização de 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C.

COMPOSIÇÃO	1180 °C	1200 °C	1250 °C
RE-1	48,47 $\mu\Omega\text{m}$	Sem resultado	Sem resultado
RE-2	62,58 $\mu\Omega\text{m}$	Sem resultado	Sem resultado
RE-3	85,19 $\mu\Omega\text{m}$	131,26 $\mu\Omega\text{m}$	108,80 $\mu\Omega\text{m}$
RE-4	Frágil	Frágil	144,88 $\mu\Omega\text{m}$
RE-5	Frágil	Sem resultado	Sem resultado
RE-6	162,30 $\mu\Omega\text{m}$	Sem resultado	Sem resultado

Os resultados da resistividade obtidos variam de 48,47 $\mu\Omega\text{m}$ até 162,30 $\mu\Omega\text{m}$, valores com 1 a 2 ordens de grandeza se comparado ao material utilizado hoje (Resistência Comercial - 1,35 $\mu\Omega\text{m}$). O que possibilita uma alteração na geometria e não mais utilizar um fio, quanto

maior esse valor de resistividade, maiores as possibilidades com a geometria.

Sem a obtenção de todos os resultados é difícil chegar a uma conclusão com relação a resistividade do material, temperatura de sinterização, tamanho de partícula e composição. Porém, o resultado que se esperava - aumentar consideravelmente o valor da resistividade, a fim de ser possível trabalhar uma geometria nova para a resistência - foi obtido.

Realizando uma análise para temperatura de 1180 °C (Amostras RE-1, RE-2 e RE-3) é possível concluir que quanto maior o teor de SiC maior a resistividade, para o pó com 10 µm. Para essa mesma temperatura comparando agora o tamanho de partícula, mas com o mesmo teor (amostras RE-3 e RE-6), é possível concluir que quanto maior o tamanho de partícula maior a resistividade. Esses resultados abrem possibilidade para confecção de diferentes produtos a partir de diferentes composições.

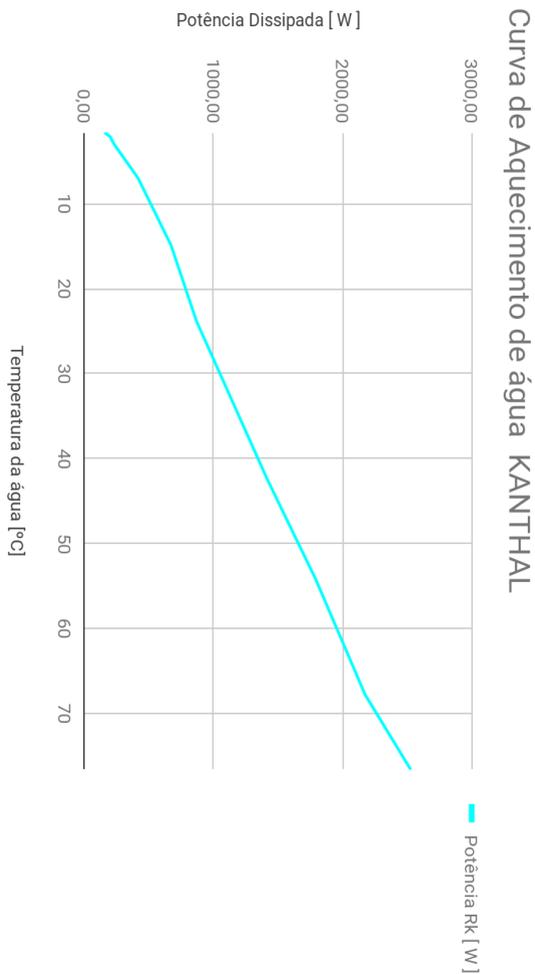
Para validar esses resultados obtidos da resistividade serão realizados os testes elétricos com os materiais. Assim será possível concluir qual o material mais adequado para servir como resistência elétrica, considerando também os valores obtidos na resistência mecânica. Através dos testes elétricos será possível minimizar os valores não obtidos da resistividade dos compósitos, já que será possível determinar se o material atende aos requisitos de aquecimento da água.

5.3 Testes elétricos

Para realização dos ensaios elétricos foi necessário primeiro investigar o comportamento da resistência comercial, utilizada hoje, para conseguir valores de aquecimento que possibilite a comparação com os resultados dos compósitos pesquisados.

Através da bancada de testes desenvolvida, foi possível acoplar todas as amostras e gerar os resultados. Variando o potenciômetro do chuveiro, é possível submeter às amostras a diferentes correntes, as quais correspondem a diferentes potências dissipadas pelas amostras. Para determinar a temperatura, as amostras são imersas em volumes de água estáticos e medido a temperatura antes e após a aplicação da corrente.

Para resistência comercial chegou-se no gráfico apresentado na Figura 44, que é o gráfico base para comparação dos resultados. Nele é apresentada a variação da temperatura da água com relação à temperatura ambiente para diferentes valores de potência. Então se sabe que para a água variar aproximadamente 30 °C é preciso aplicar uma potência de aproximadamente 1000 W, durante 1 minuto.

Figura 44 – Curva de aquecimento da resistência comercial.

As amostras produzidas nesta etapa do projeto são pequenas e, portanto, apresenta um valor de resistência baixo, o que não permite um valor alto de dissipação de potência com a corrente da bancada. Para equiparar a potência dissipada pela resistência comercial e as amostras, a resistência comercial foi cortada para que a resistência fosse de

aproximadamente de 3Ω . Submeteu-se então essa amostra aos mesmos ensaios só que para valores de potência menores. Desse ensaio foi possível obter os valores para o início da curva de aquecimento, para baixos valores de potência.

Sabendo o comportamento da resistência comercial para a faixa de potência que a amostras produzidas suportam, foram realizados os mesmos ensaios com essas amostras para comparação. A Tabela 21 apresenta um resumo dos resultados obtidos, classificando qualitativamente as amostras entre condutoras (não aquecem a água), bom aquecimento e ótimo aquecimento.

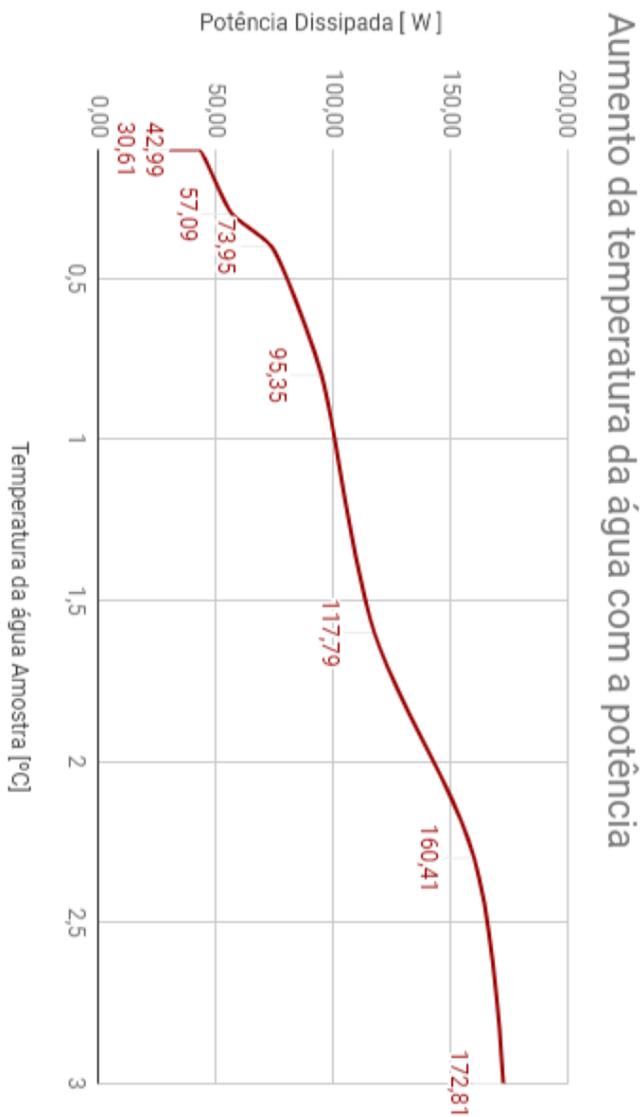
Tabela 21 – Classificação das amostras em relação ao aquecimento da água.

AMOSTRA	1180 °C	1200 °C	1250 °C
RE-1	Condutora	Condutora	Condutora
RE-2	Bom aquecimento	Bom aquecimento	Condutora
RE-3	Frágil	Ótimo aquecimento	Condutora
RE-4	Frágil	Frágil	Condutora
RE-5	Frágil	Bom aquecimento	Bom aquecimento
RE-6	Frágil	Frágil	Condutora

Para realização dos ensaios elétricos é preciso fixar as amostras no suporte o que por muitas vezes fratura as amostras frágeis, portanto, as amostras RE-3, 4, 5 e 6 não foram medidas para a temperatura de 1180 °C, para a temperatura de 1200 °C as amostras RE-4 e 5 não foram submetidas aos testes, pois estavam frágeis.

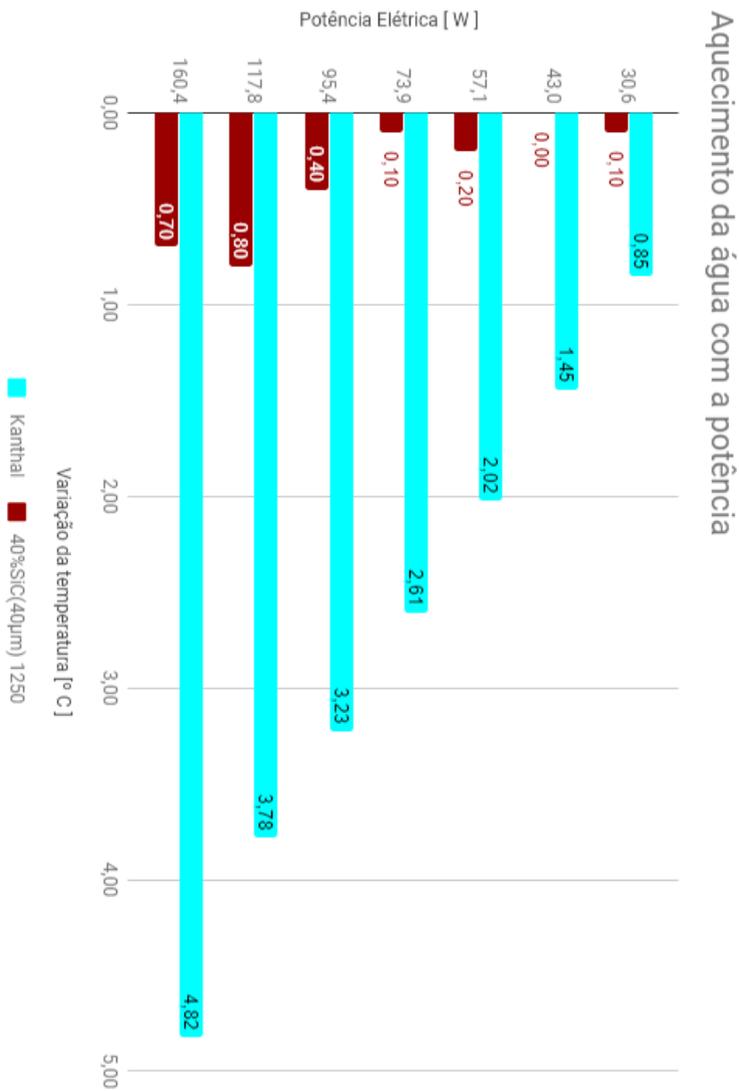
As amostras sinterizadas em 1250 °C por estarem “metalizadas” apresentaram um comportamento de um material condutor, ou seja, não dissipam calor. Com exceção da amostra RE-5, todas apresentaram comportamento semelhante a Figura 45, que apresenta a variação da temperatura em °C para determinada potência em W aplicada.

Figura 45 – Variação da temperatura da água com a potência para amostras condutoras (RE-1).



A partir desses valores de potência medidos para amostra RE-1 foram comparados os valores de aquecimento para resistência comercial. A Figura 46 apresenta o comparativo entre a amostra RE-1 e a resistência comercial para os mesmos valores de potência aplicados. Chegando-se a conclusão de que a liga comercial é superior para essa faixa de potência aplicada.

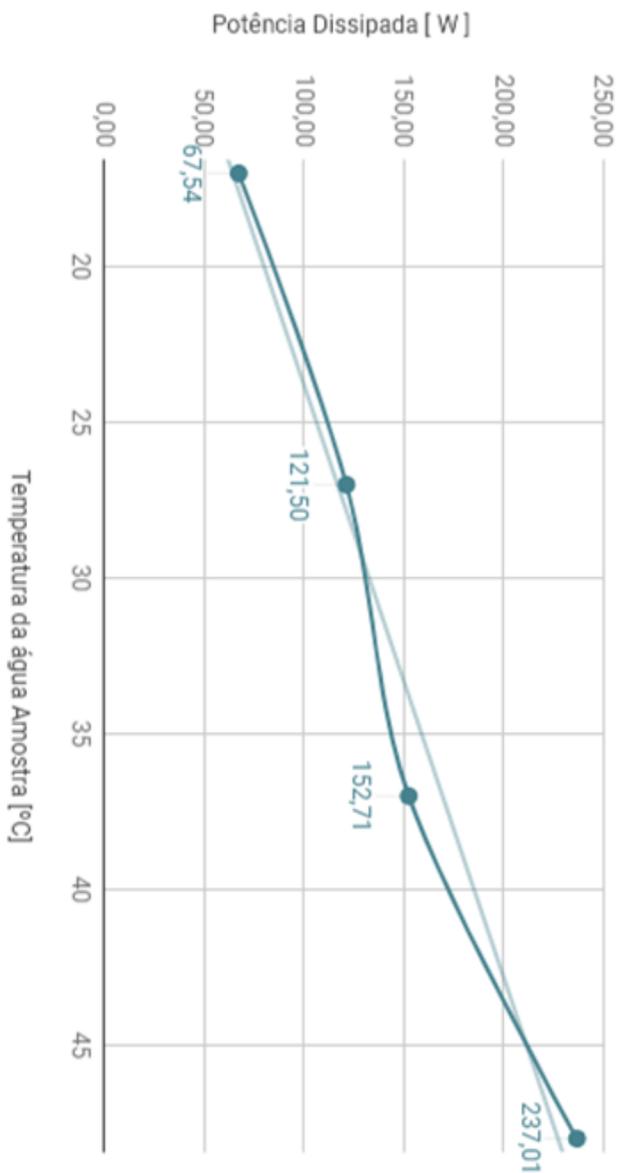
Figura 46 – Comparativo entre a variação de temperatura entre a amostra RE-1 (1180 °C) e Comercial.



Para todos os valores de potência aplicado nessa amostra RE-1 não há uma variação na temperatura da água superior 1 °C, independente da potência aplicada. Com isso chegou-se à conclusão de que a liga comercial é superior no aquecimento da água se comparada com as amostras classificadas como condutoras. Há no máximo um empate no aquecimento para as amostras RE-1 para as temperaturas de 1180 °C e 1200 °C.

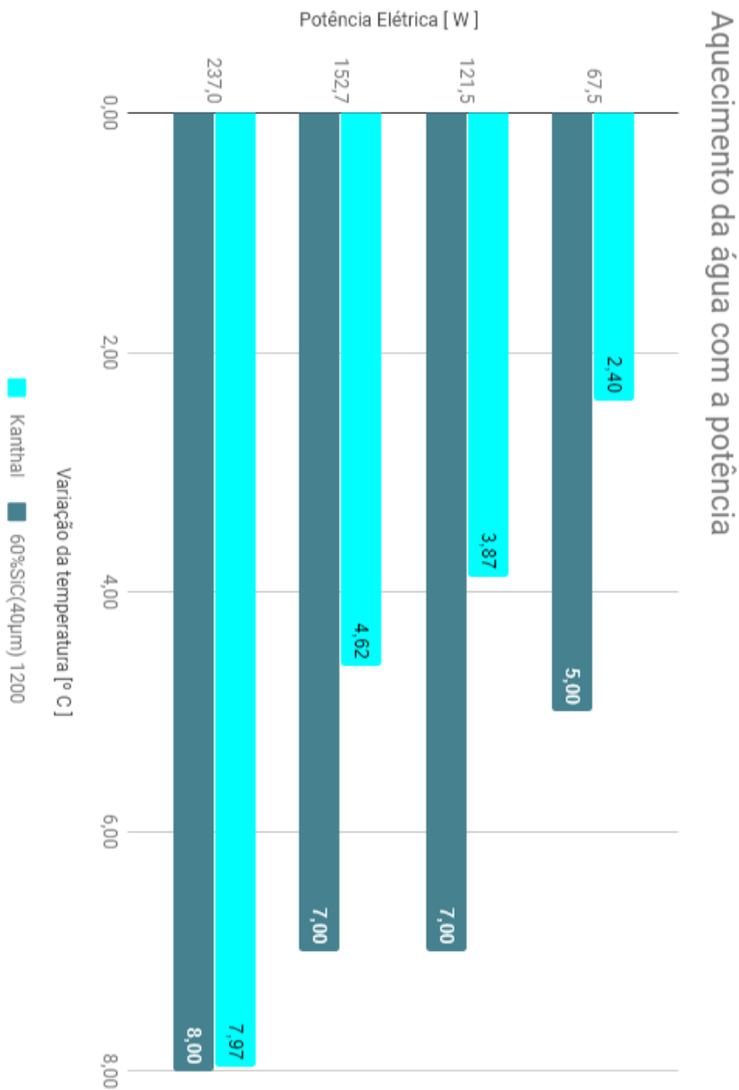
Entre as amostras com bom aquecimento e ótimo aquecimento se destacou a amostra RE-6 sinterizada em 1200 °C. A Figura 47 apresenta o gráfico de aquecimento para 04 valores de potência aplicados.

Figura 47 – Variação da temperatura da água com a potência para amostras condutoras (RE-6).



A partir desses 04 pontos gerados foi realizado o comparativo com a resistência comercial, chegando a valores superiores aos obtidos pela resistência utilizada hoje. A Figura 48 apresenta esses resultados comparativos.

Figura 48 – Comparativo entre a variação de temperatura entre a amostra RE-6 (1200 °C) e Comercial.



Para o intervalo de potência 0-200 W a amostra RE-6 se mostrou superior até o valor de 152,7 W, a medida de potência de 237 W elas empatam na variação da temperatura.

Com isso chega-se aos seguintes resultados com relação às amostras (Tabela 22), levando em consideração a resistência mecânica, resistividade e testes elétricos:

Tabela 22 – Compilação dos resultados da Resistência Mecânica, Resistividade e Testes elétricos.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA MECÂNICA	RESISTIVIDADE	TESTES ELÉTRICOS
RE-2 - 1180 °C	Aprovada	62,58 $\mu\Omega\text{m}$	Bom aquecimento
RE-2 - 1200 °C	Aprovada	Sem resultado	Bom aquecimento
RE-5 - 1200 °C	Reprovada	Sem resultado	Bom aquecimento
RE-5 - 1250 °C	Aprovada	Sem resultado	Bom aquecimento
RE-6 - 1200 °C	Aprovada	Sem resultado	Ótimo aquecimento

Portanto, com base nos resultados obtidos conclui-se que a amostra RE-6 sinterizada em 1200 °C é a que apresenta os melhores resultados e é possivelmente uma amostra para substituir a resistência comercial hoje utilizada. Essa amostra apresenta um tamanho de partícula de 40 μm e 60% de SiC em sua composição.

Ainda assim existem outras três possibilidades que também atendem aos requisitos propostos: RE-2 (1180 °C e 1200 °C) e RE-5 (1250 °C). A amostra RE-5 (1200 °C) não atende ao critério da resistência mecânica.

Obtidos esses resultados a amostra RE-6 irá para a fase 2 de desenvolvimento do protótipo.

6 Resultados - Etapa 2

Nessa etapa do trabalho será apresentado sobre a injeção do protótipo da resistência elétrica, com a composição definida na etapa 1, que é da amostra RE-6 com 60% SiC 40 μm e 40% FeSi45. Os resultados serão limitados até a injeção em razão de que os testes de desempenho ainda estão em andamento, bem como a análise de custos para fabricação em larga escala.

A utilização da rota via compactação das amostras, foi uma decisão estratégica para dar agilidade no desenvolvimento do projeto. Uma vez que a rota por compactação leva em torno de 3 dias para se produzir um lote de amostras, enquanto que a por injeção leva em torno de 7 dias. Por se tratar da mesma matéria prima, em termos de tamanho de partícula, os resultados tendem a serem muito próximos na injeção.

Como apresentado na metodologia e na revisão bibliográfica, a determinação do percentual do sistema ligante não é uma tarefa simples e não foi trivial. É imprescindível que a quantidade de ligante seja suficiente para que ocorra a injeção por completa do molde e que não seja excessiva para que não ocasione problemas nas etapas seguintes de extração e sinterização.

Para a otimização do percentual do sistema ligante, foi baseado no estudo de Edirisinghe e Evans (1986). Com isso a primeira tentativa foi com 50% em volume de sistema ligante com 50% em massa de pó. Com isso foi observado problemas nas etapas de extração química, térmica e sinterização, uma vez que o sistema ligante não foi removido por completo, ocasionando fraturas nos protótipos e

prejudicando o processo de sinterização. As fraturas são semelhantes às apresentadas na Figura 14.

Com o não sucesso com esse percentual, foi tomada a decisão de ir à direção contrária, para definir uma quantidade mínima de sistema ligante minimizando ao máximo os problemas apresentados com 50% em volume de sistema ligante e 50% em volume de pó. Dessa forma se iniciou no valor de 35% em volume de sistema ligante, a partir desse valor foi incrementada gradativamente (2,5% em volume) a quantidade de material na seguinte sequência: 35%, 37,5%, 40% e 42,5%. Até que com 42,5% foi possível injetar por completo o protótipo da resistência elétrica. Os problemas encontrados com as demais etapas foram apresentados na metodologia, mas são em razão de não conseguir nem misturar o material (com o menor percentual) até a indisponibilidade da injetora pelas diversas tentativas de injetar o material e acabar danificando o bico injetor, já que o SiC é um material bastante abrasivo e também pelo baixo percentual de sistema ligante.

Figura 49 apresenta o protótipo da resistência elétrica injetado por completo. A Tabela 23 apresenta a quantidade do sistema ligante para o sucesso na injeção com 42,5% em volume de sistema ligante.

Tabela 23 – Quantidade dos materiais do *feedstock*.

Material	Pó de SiC	Pó de FeSi45	PP	Parafina	EVA	Amida Graxa	Anti-Oxidante
Gramas	260	140	29,41	24,84	11,39	3,10	0,17

Figura 49 – Protótipo da resistência elétrica injetado.



7 Síntese dos resultados e conclusão

O presente trabalho teve como objetivo central o desenvolvimento de materiais compósitos para aplicação em resistência elétrica para chuveiros, com baixo custo de fabricação, atendendo as premissas de funcionamento, operação e que aumente a vida útil da resistência significativamente. Atualmente muito dos chuveiros elétricos falham devido a corrosão da resistência elétrica, que ocasiona a redução da seção transversal e levam a falha da resistência na condução da corrente elétrica. O material utilizado hoje não é propício para utilização em contato com a água e restringe o *design* do chuveiro. O fornecedor da resistência é a empresa Kanthal, sendo a Kanthal D o material mais utilizado.

Ao realizar um estudo por patentes de maneira periódica foi possível constatar que a utilização da resistência elétrica com Carbetto de Silício é provida de novidade. Com o estudo realizado foi possível validar a utilização do material como resistência elétrica, inclusive para aquecimento em contato com a água, mas não apareceram resultados que impedissem a pesquisa.

Na sequência foram validados os processos de fabricação para produção em larga escala e que atendessem as possíveis geometrias complexas que o chuveiro pode possuir. O processo de fabricação selecionado foi o PIM que possui menor custo fabricação para produtos em larga escala, atendendo assim aos requisitos de fabricação.

Foi realizada uma revisão profunda sobre os materiais propostos: SiC e FeSi45. Foi possível observar que na teoria os materiais apresentam as propriedades fundamentais para operação do

chuveiro elétrico, sendo elas: resistência à corrosão, transferência de calor, excelentes propriedades elétricas e aplicação como materiais em processos semelhantes. A utilização de materiais compósitos se mostra como uma tendência para o futuro, para facilitar a fabricação e desenvolver novos materiais que garantam as principais propriedades desejadas.

Para o desenvolvimento do produto foi seguida a metodologia TRL, aliada ao *know-how* do LabMat no desenvolvimento de pesquisa. De forma que foi proposto um modelo microestrutural teórico que serviu como objetivo no desenvolvimento. Então foram utilizados conceitos termodinâmicos e de formação de fase líquida na sinterização.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- 1) A pesquisa cumpriu os requisitos da metodologia e de pesquisa em fase laboratorial, validando conceitos com a revisão bibliográfica, produção de amostras, caracterização, fabricação de protótipos e validação das funções críticas em ambiente relevante, testes de bancada e a definição do material para testes em escala real e testes de vida útil;
- 2) Com relação às propriedades dos materiais foi possível quantificar uma premissa da resistência elétrica que é referente a resistência mecânica. Foi passado que a resistência elétrica demanda passar em um teste de queda de um metro de altura. Para isso foram realizados ensaios

mecânicos, chegando a um valor de 4 N/mm^2 como uma resistência a flexão que suporta esse teste de queda de um metro. Ainda sobre a resistência mecânica dos materiais foi possível concluir:

- Quanto maior o tamanho de partícula de SiC maior a resistência a flexão;
- Quanto maior a quantidade de FeSi45 mais resistente o material será;
- Quanto maior a temperatura de sinterização maior a resistência a flexão.

- 3) Sobre as propriedades elétricas foi realizada a medição da resistividade do material. A resistência elétrica comercial apresenta atualmente resistividade na ordem $1,35 \mu\Omega\text{m}$. Com os materiais desenvolvidos no presente trabalho foi possível obter composições com um valor de resistividade 100 vezes maior. O que possibilita o desenvolvimento de novas geometrias. Não sendo mais obrigatória a utilização de fios. Essas novas geometrias influenciam também o design dos chuveiros, trazendo a oportunidade no desenvolvimento de novos conceitos para os chuveiros elétricos.
- 4) Para validar os materiais desenvolvidos foram realizados testes de bancada com os materiais, simulando o funcionamento do chuveiro elétrico. Os resultados com os materiais são muito promissores, sendo necessário um

estudo mais profundo para validação, com a utilização de protótipos em escala real. Sobre os testes elétricos foi possível concluir:

- Quanto maior o tamanho de partícula de SiC melhor foi o aquecimento;
- Quanto maior a quantidade de FeSi45 mais condutora a amostra se mostrava;
- Quanto maior a temperatura de sinterização mais condutora a amostra se comportava;

Com todos os ensaios realizados a amostra que melhor se comportou de maneira geral foi a composição com 60% de SiC com tamanho de partícula de 40 μm , junto com 40% de FeSi45, com tamanho de partícula de 22 μm , sinterizadas em 1200 °C por 1 hora. Os resultados obtidos se mostram muito promissores e acredita-se que com a continuidade da pesquisa será possível revolucionar o mercado de maneira disruptiva, com uma inovação jamais observada no setor.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Para continuidade deste trabalho são sugeridos os seguintes itens para pesquisa:

- Concluir a etapa de extração química, extração térmica e sinterização dos protótipos da resistência;

- Análise microestrutural das amostras injetadas para comparar com as amostras compactadas;
- Avaliar a retração das amostras injetadas;
- Avaliar a resistência mecânica a fim de comparar as amostras injetadas com as compactadas;
- Ensaio elétrico com os protótipos da resistência elétrica;
- Investigar a causa da migração do FeSi45 com o aquecimento. Podendo ser iniciada através da sinterização das amostras em forno a vácuo, sem a presença de plasma;
- Otimizar a temperatura de sinterização entre 1200 °C e 1250 °C;
- Avaliar a influência do tempo de sinterização diferente de 1 hora;
- Medição da resistividade do material injetado e materiais compactados;
- Sinterização do SiC puro acima de 1700 °C;

- Utilização de outro metal com o SiC, por exemplo, Alumínio;
- Continuação da pesquisa, seguindo os níveis TRL e desenvolvimento até a comercialização do produto.

REFERÊNCIAS

ADAMIAN, Rupen; ALMENDRA, Ericksson. **Físico-química uma aplicação aos materiais**. Brasil: Brochura, 2003.

ANDREWS, A. et al. Electrochemical corrosion of solid and liquid phase sintered silicon carbide in acidic and alkaline environments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2127–2135, 2007.

Anisio das Neves. **Módulo aquecedor adaptado ao dispositivo regulador graduado de tensão e temperatura aplicado em chuveiros ou duchas elétricos convencionais**. BR nº 8902001-4 U2, 23 set. 2009, 24 maio 2011.

ATKINS, Peter William. **Physical Chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.

BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1980.

BAXTER, D.; BELLOSI, A.; MONTEVERDE, F. Oxidation and burner rig corrosion of liquid phase sintered SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 367–382, 2000.

BINDER, Cristiano. Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção. 2009. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CHINN, Richard e. Thermal Processing of Injection-Molded Silicon Carbide. 2016. 283 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materials Science, Oregon State University, Oregon, 2015.

COLLINS, B.; NAPIER-MUNN, T. J.; SCARONE, M. **The production, properties, and selection of ferrosilicon powders for heavy-medium separation.** Journal Of The South African Institute Of Mining And Metallurgy. South Africa, p. 103-119. dez. 1974.

DWIVEDI, Shashi Prakash; MISRA, R. K.. Simulation of Mechanical Stir Casting for the Fabrication of Metal Matrix Composite. India: Research Gate, 2014.

EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G.. Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. **International Journal Of High Technology Ceramics.** Elsevier, p. 1-31. jan. 1986.

GERMAN, Randall M. Powder Injection Molding. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1990.

GERMAN, Randall M.; BOSE, Animesh. Injection Molding of Metals and Ceramics. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.

GERMAN, Randall. Liquid Phase Sintering. Nova Iorque: Llc, 1985.

GERMAN, Randall M.; SURI, Pavan. Review: Liquid Phase Sintering. Journal Of Materials Science. Nova Iorque, p. 1-39. jan. 2009.

GENTIL, V. Corrosão. 1996.

HEANEY, D. F. Powders for metal injection molding (MIM). Handbook of Metal Injection Molding, v. 18, n. Mim, p. 50–63, 2012.

I. P. C. da Silva, “Análise de um sistema de medição de resistividade elétrica de amostras em formato de anel,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

KALOGEROPOULON, S.; BAUD, L.; EUSTATHOPOULOS, N.. Relationship Between Wettability and Reactivity in Fe/SiC System. Acta Metal Matter. Great Britain, p. 907-912. out. 1994.

KLEIN, A. N. et al. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. Powder Technology, v. 271, p. 193–203, 2015.

KIM, Y. W. et al. Heat-resistant silicon carbide with aluminum nitride and scandium oxide. Acta Materialia, v. 53, n. 17, p. 4701–4708, 2005.

KUMAR, R. S.; SIVAKUMAR, D.; GANDHI, A. S. Processing and properties of silicon carbide and its composites containing MoSi₂ and ZrB₂. *Materials Science and Engineering: A*, v. 540, p. 107–114, 2012.

KUBASCHEWSKI, Ortrud. *IRON - Binary Phase Diagrams*. Berlin: Springer, 1982.

LIM, K.-Y.; KIM, Y.-W.; JOO KIM, K. Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, p. 10577–10582, 2014.

LARA, A. et al. Densification of additive-free polycrystalline β -SiC by sparkplasma sintering. *Ceramics International*, v. 38, n. 1, p. 45–53, 2012.

LIU, G. W.; MUOLO, M. L; VALENZA, F.. Survey on wetting of SiC by molten metals. *Ceramics International*. Genoa, p. 1177-1188. jan. 2010.

MANS, Andries. *The Characterisation of the Corrosion and Degradation of Atomised Ferrosilicon in a Dense Medium Circuit*. 2003. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Química e Minerais, University Of Christian Higher Education, Potchefstroom, 2003.

MUNRO, R. G. Material Properties of a Sintered α -SiC. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 26, n. 5, p. 1195–1201, 1997.

MAGNANI, G.; MINOCCARI, G. L.; PILOTTI, L. Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide. *Ceramics International*, v. 26, n. 5, p. 495–500, 2000.

MANOJ KUMAR, B. V. et al. Influence of small amount of sintering additives on unlubricated sliding wear properties of SiC ceramics. *Ceramics International*, v. 37, p. 3599–3608, 2011.

MONTGOMERY, Douglas C.. *Design and Analysis of Experiments*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

NOGI, Kiyoshi; OGINO, Kazumi. Wettability of SiC by Liquid Pure Metals. *Transaction Of The Japan Institute Of Metals*. Japan, p. 742-747. maio 1988.

PIERSON, Hugh O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. New Jersey: William Andrew, 1996.

PELISSIER, K.; CHARTIER, T.; LAURENT, J. M. Silicon carbide heating elements. *Ceramics International*, v. 24, n. 5, p. 371–377, 1998.

ROY, J. et al. Oxidation behaviour of silicon carbide - A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 38, n. 1, p. 29–39, 2014.

RIXECKER, G. et al. High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN-Y₂O₃ additives. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 8, p. 1013–1019, 2001.

SCITI, D.; BELLOSI, A. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 15, p. 3849–3855, 2000.

SRINIVASAN, M. The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics. In: WACHTMAN JUNIOR, John B. *Structural Ceramics*. New Jersey: Academic Press, Inc, 1989. p. 99-148.

STRECKER, K.; HOFFMANN, M. J. Effect of AlN-content on the microstructure and fracture toughness of hot-pressed and heat-treated LPS-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 6, p. 801–807, 2005.

SUZUKI, K.; KAGEYAMA, N.; KANNO, T. Improvement in the oxidation resistance of liquid-phase-sintered silicon carbide with aluminum oxide additions. *Ceramics International*, v. 31, n. 6, p. 879–882, 2005.

SULAIMAN, S.; MARJOM, Z.; ISMAIL, M. I. S.. **Effect of Modifier on Mechanical Properties of Aluminium Silicon Carbide (Al-SiC) Composites**. Elsevier. Serdang Selangor, p. 773-777. nov. 2017.

TAYA, Minoru; ARSENAULT, Richard J.. **Metal Matrix Composites: Thermo-mechanical Behavior**. Wheaton: Pergamon Press, 1989.

TANGSTAD, Morete. Ferrosilicon and Silicon Technology. In: GASIK, Michael. **Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology**. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2013. p. 179-219.

TAO, Z.; EVANS, J. R. G. Calculation of Temperature Distributions during the Solidification Stage in Ceramic Injection-Molding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 8, p. 2260–2267, 1992.

THÜMLER, F; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. Londres: The Institute Of Materials, 1993.

YE, Hezhou; LIU, Xing Yang; HONG, Haping. **Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding - A review**. *Journal Of Materials Processing Technology*. Ontario, p. 12-24. out. 2008.

WEI, G. C. Beta Sic Powders Produced by Carbothermic Reduction of Silica in a High-Temperature Rotary Furnace. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 66, n. 7, p. c111–c113, 1983.

ZHANG, T.; EVANS, J. R. G.; WOODTHORPE, J. Injection-Molding of Silicon-Carbide Using an Organic Vehicle Based on a Pre-ceramic Polymer. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 15, n. 8, p. 729–734, 1995.

ZHANG, Z. et al. Influence of Carbon Content on Ceramic Injection Molding of Reaction-Bonded Silicon Carbide. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 13, n. 5, p. 838–843, 2016.