

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTOS CERÂMICOS
PARA USO EM DISPOSITIVOS DE INSPEÇÃO DE
DUTOS (*PIGS*)**

Rodrigo Buchfink de Souza

Tese de doutorado

Porto Alegre, julho de 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTOS CERÂMICOS
PARA USO EM DISPOSITIVOS DE INSPEÇÃO DE
DUTOS (*PIGS*)**

Rodrigo Buchfink de Souza

Tese realizada sob a orientação da Prof.(a). Dra. Naira Maria Balzaretto e co-orientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2010

Trabalho parcialmente financiado pela CAPES e pela PETROBRAS.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha mãe Sonia, à minha vó Lori e ao meu vô Lindolfo (in memoriam). A estes que, com seus defeitos e qualidades, realmente me formaram, me graduaram e me pós-graduaram.

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos:

À Creusa, por todo o companheirismo, apoio e amor. Por me ajudar não só na realização do trabalho propriamente dito em diversas oportunidades, mas no resto todo. Uma pessoa especial e pequenininha, mas com coração e inteligência enormes.

Ao sócio Rafael, pela parceria, pelo convívio intenso. Pelas descontrações. Pela Jomon. Pela Jahr. Pela essência deste trabalho, pensada e desenvolvida juntos. Não existiria o fruto principal apresentado nesta tese sem essa ajuda.

Ao Felipe. Por causa deste trabalho nos conhecemos e hoje até sócio somos. À ajuda fundamental na etapa mais crítica de laboratório. Pelo companheirismo. Não existiriam estes resultados apresentados nesta tese sem essa ajuda.

À “nanochefa” Naira, orientadora e amiga. Pelas conversas, ajudas e conselhos. Sempre serena no modo de ser e falar, mas com extrema convicção, inteligência e competência. Um modo realmente especial de ser. Compreendo perfeitamente o que o Altair diz sobre ser a consciência dele.

Ao Altair, orientador e amigo. Pelas conversas, ajudas e conselhos. O culpado de tudo, na verdade. Foram as primeiras aulas que tive, ainda como aluno especial, de propriedades elétricas de materiais, na cadeira do doutorado. Não tinha orientador e pensei: “alguém que dá aula desse jeito não pode ser mau orientador!”. Fui falar com ele. Não era. Estou escrevendo os agradecimentos da tese.

Sinto que, se conquisei alguém durante este doutorado, foram os dois orientadores. E isso definitivamente é o que mais me orgulha. Registro aqui as desculpas por qualquer decepção ou inconveniente durante este período. Além de tudo, foram pessoas que me acolheram em um lugar preconceituoso com alunos oriundos das “profundezas satânicas” da universidade privada (no caso minha querida PUCRS). Espero poder ter retribuído de alguma forma.

À Petrobras, personificada no meu supervisor da bolsa, Cláudio, pela confiança no nosso trabalho, pelas dicas, pelo desenvolvimento e também pela própria bolsa. Os empurrões jamais serão esquecidos.

À Jomon, por fazer parte disso tudo... ou tudo isso fazer parte da Jomon? Estende-se o agradecimento ao Daniel PP e mais recentemente ao Gustavo Macao.

Não posso esquecer os bolsistas que passaram pelo meu doutorado, desde o início, como o Thiago, hoje na Pucrs e ao Mateo, hoje no Canadá. Lembro também do Sem Noção. Por causa dele, já que tudo tende ao equilíbrio, apareceu o Felipe!

À UFRGS. Mesmo com todos os seus inúmeros defeitos, mais escancarados ainda para quem vem de fora, por não possuir o afeto desmedido comumente percebido. Mostrou de fato ser a potência que sempre ouvi falar. Mas ainda uma gigante amarrada, infelizmente, pelas mazelas de um sistema público a meu ver irreversivelmente falido. Um carro 4.0 com apenas um cilindro funcionando.

Ao Lapma, por oferecer as condições necessárias para o trabalho.

Ao Laboratório de Conformação Nanométrica, em especial ao Júlio, pelas medidas de pin on disk e ao Lamef, pela lembrança das cerâmicas avançadas como materiais resistentes ao desgaste.

Ao Paulo, da New Star, pelas dicas e pela construção da maior parte da PPD.

Ao Seu Otelo “Mestre dos Magos”, por todas as solicitações de ajuda e por todas as orientações por ele dadas.

Ao Felipe Milano, grande parceria, por tentar me ensinar inglês desde o mestrado e pelo auxílio no abstract.

À Nina, que surgiu em frente à Jomon, entrou na minha vida, na minha casa, no meu carro, no meu sofá, no meu quarto, às vezes na minha cama (mas aí sem permissão) e que ficou nas várias madrugadas ou no meu colo ou ali deitada no sofá dela me olhando, me acompanhando, como neste exato momento.

Ao restante dos meus familiares, tio, tia, primo, prima, Dora, Elói, Raquel e à minha afilhada linda Ana Clara. À família da Creusa, pelo acolhimento de sempre.

Ao meu amigo Ademar, pelas orientações e conversas desde o início da graduação e que uma vez disse que quando eu terminasse de piscar os olhos, até o doutorado eu já teria terminado... Pisquei.

Ao Jorge, pela parceria, em especial as “loucuras” América e Brasil afora com o nosso Grêmio. Uma amizade, espero, eterna.

A quem, por descuido, esqueci.

À imortalidade.

A Deus.

Nestes tempos de muita variedade, múltiplas opções e diversas alternativas, onde até mesmo escolher um café solúvel é complicado tamanha a quantidade de sabores e tipos, o essencial e desafiador é ser diferenciado, único, original.

Resolva um problema de cada vez. Caso não seja possível, resolva todos ao mesmo tempo. Se, com empenho, algum não for resolvido, resolva. Se ainda assim não for resolvido, deixou de ser um problema.

Aprenda com os seus erros. Mas não acostume. Eles não podem ser mais freqüentes que os acertos.

Para toda ação existe uma reação. A Terra é redonda (ou quase) e ainda tem a mania de girar. Mais cedo ou mais tarde a reação aparece. O problema é que, diferentemente da 3ª.Lei de Newton, nem sempre ação e reação possuem o mesmo módulo.

Certas coisas só acontecem com certas pessoas. Certas pessoas só conseguem fazer certas coisas.

Não se curve aos opressores. Pode mostrar a bunda aos oprimidos. Simplesmente respeite ambos.

Por fim, nunca se arrependa daquilo feito com boa intenção. Se o inferno tá cheio delas, então nos encontramos lá!

Rodrigo

SUMÁRIO

Dedicatória	III
Agradecimentos	IV
Sumário	VII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XIII
Índice de Equações	XIV
Resumo	XV
Abstract	XVII
1 Introdução	18
2 Estado da arte	21
2.1 Materiais cerâmicos	21
2.1.1 Cerâmicas avançadas.....	22
2.1.2 Técnicas de conformação.....	27
2.1.3 Sinterização	32
2.2 Inspeção de dutos – pigs	34
2.2.1 <i>Pig</i> palito	34
2.2.2 <i>Pig</i> magnético	35
2.2.3 <i>Pig multi-size</i>	36
3 Metodologia.....	37
3.1 Produção das amostras	37
3.2 Análise e caracterização.....	42
3.3 Medidas de dureza Vickers.....	44
3.4 Ensaio de microabrasão esférica.....	46
3.5 Medidas em tribômetro tipo pino sobre disco	47
3.6 Ensaio de perdas em ponteiros por desgaste - PPD	48
3.7 Testes de campo	48
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4 Resultados e Discussão	50
4.1 Caracterização das amostras	50
4.1.1 Alumina	50
4.1.2 Zircônia Parcialmente Estabilizada	56

4.1.3	Zircônia Totalmente Estabilizada	62
4.1.4	Alumina – Zircônia	66
4.1.5	Mulita	73
4.2	Ensaio tribológicos	75
4.2.1	Pino sobre disco	75
4.2.2	Ensaio de desgaste micro-abrasivo	79
4.3	Perda em Ponteiros por Desgaste - PPD	80
4.4	Desenvolvimento de insertos com diferentes geometrias.....	89
4.5	Testes de campo	92
5	Considerações finais	103
5.1	Continuidade.....	107
6	Bibliografia.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Colagem de barbotina. Adaptado de (8).....	29
Figura 2 - Técnica de prensagem uniaxial de duplo efeito, pressão aplicada em duas extremidades. Adaptado de (15).	29
Figura 3 - Injetora utilizada na MIBP. (3).....	31
Figura 4 - Etapas de sinterização de um pó cerâmico. a) Partículas do pó à verde. b) Coalescência das partículas, formação de poros e pescoço. c) Progressão do processo, reduzindo os poros e alterando a forma das partículas (2).	34
Figura 5 - <i>Pig</i> de 16 polegadas usado pela Petrobras.	35
Figura 6 - Representação do processo utilizado para avaliar a dureza de um material. A dureza é determinada a partir das dimensões da impressão gerada. (23).....	45
Figura 7 - Esquema de um equipamento para medidas de desgaste por microabrasão esférica - Calowear Tester (24).	47
Figura 8 - Esquema de um tribômetro tipo pino sobre disco (36).	47
Figura 9 – Imagem de MEV da amostra ALC01, com magnificação de 6000x.	52
Figura 10 – Imagem de MEV da amostra ALC02 com magnificação de 6000x.	52
Figura 11 – Imagem de MEV da amostra ALP01 com magnificação de 6000x.	53
Figura 12 – Imagem de MEV da amostra ALP02 com magnificação de 6000x.	53
Figura 13 - Dureza Vickers das amostras de alumina.....	54
Figura 14 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na alumina. Nas setas, as trincas geradas, ocorrendo até mesmo arrancamento de material. A) Amostra ALC01. B) Amostra ALP01. C) Amostra ALP02.	55
Figura 15 – Imagens de MEV da amostra ZPC01 com magnificação de 14000x.....	57
Figura 16 – Imagens de MEV da amostra ZPC02. A) Magnificação de 14000x. B) Magnificação de 22000x.	58
Figura 17 – Imagens de MEV da amostra ZPP01. A) Magnificação de 6000 x. B) Magnificação de 22000x.	59
Figura 18 – Imagem de MEV da amostra ZPP02, com magnificação de 14000x.	60
Figura 19 - Dureza Vickers das amostras de zircônia parcialmente estabilizada.	61

Figura 20 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na zircônia parcialmente estabilizada. A)ZPC01 B)ZPP01.....	61
Figura 21 - – Imagens de MEV da amostra ZTC01 com magnificação de 6000x.	63
Figura 22 – Imagens de MEV da amostra ZTC02 com magnificação de 6000x.	63
Figura 23 – Imagens de MEV da amostra ZTP01 com magnificação de 6000x.	64
Figura 24– Imagens de MEV da amostra ZTP02 com magnificação de 6000 x.	64
Figura 25 - Dureza Vickers das amostras de zircônia totalmente estabilizada.	65
Figura 26 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na zircônia totalmente estabilizada.....	66
Figura 27 – Imagens de MEV da amostra ALZC01 com magnificação de 6000x.....	67
Figura 28 – Imagens de MEV da amostra ALZC01 com magnificação de 14000 x. ...	67
Figura 29 – Imagens de MEV da amostra ALZC02 com magnificação de 6000x.	68
Figura 30 – Imagens de MEV da amostra ALZC02 com magnificação de 14000 x. ...	69
Figura 31 – Imagens de MEV da amostra ALZP01 com magnificação de 900 x.	70
Figura 32 – Imagens de MEV da amostra ALZP02 com magnificação de 900 x.....	70
Figura 33 – Imagens de MEV da amostra ALZP02 com magnificação de 6000x.	71
Figura 34 - Dureza Vickers das amostras de alumina-zircônia.	72
Figura 35 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na alumina-zircônia (ALZC01). Na seta, pequena trinca encontrada no vértice da impressão, na maioria das vezes não observável.....	72
Figura 36 - Imagens de MEV da amostra MUC01 com magnificação de 900x.....	74
Figura 37 - Imagens de MEV da amostra MUC01 com magnificação de 900x.....	74
Figura 38 - Dureza Vickers das amostras de mulita.....	75
Figura 39 - Resultado do ensaio de pino sobre disco - variação do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio	76
Figura 40 - Imagem de MEV (elétrons retro-espalhados) do topo do pino de alumina mostrando a região de contato com o disco de aço. A região clara é material do disco metálico que ficou impregnado no pino cerâmico.....	77
Figura 41 - Imagem de MEV (elétrons retro-espalhados) do topo do pino de zircônia mostrando a região de contato com o disco de aço. A região escura é material do disco metálico que ficou impregnado no pino cerâmico.....	78

Figura 42 - Imagem de MEV mostrando a trilha formada no disco de aço na região de contato com o pino de alumina.	79
Figura 43 - Imagem de MEV mostrando a trilha formada no disco de aço na região de contato com o pino de zircônia parcialmente estabilizada.	79
Figura 44 - Coeficientes de desgaste micro-abrasivo das amostras de alumina e zircônia parcialmente estabilizada.	80
Figura 45 - Máquina de PPD. Seus itens estão em destaque na figura.....	81
Figura 46 – Haste móvel de fixação da amostra na PPD.....	82
Figura 47 - Amostra sendo ensaiada na máquina de PPD.	83
Figura 48 - Curva de volume de perda de material normalizado pela força em função da distância percorrida pela haste metálica. Em azul, faixa de resposta não linear associada à geometria da ponta. Em vermelho, faixa de resposta linear, usada para o cálculo do coeficiente.	84
Figura 49 - Coeficientes de desgaste dos materiais cerâmicos ensaiados.....	84
Figura 50 – Coeficientes de desgaste dos materiais cerâmicos ensaiados. Comparação com a haste metálica.....	85
Figura 51 - Perda de massa após ensaio no equipamento PPD das amostras de alumina.....	86
Figura 52 - Amostra de alumina ALC02 após ensaio de 16 h.....	86
Figura 53 - Perda de massa do equipamento PPD nas amostras de zircônia parcialmente e totalmente estabilizadas.	87
Figura 54 - Comparação visual entre as amostras antes e depois do teste de PPD. Em A) ALC02. Em B) inserto virgem, ZPC02 e ZTC02, da esquerda para a direita.	87
Figura 55 - Comparação visual entre as amostras antes e depois do teste de PPD. Em A) ALZC02. Em B) MUC02.	88
Figura 56 - Perda de massa do equipamento PPD nas amostras de alumina-zircônia. A haste tem perda de massa muito mais significativa e não aparece no gráfico.	88
Figura 57 - Matriz de latão de 20 cavidades em formato de ponteiros para injeção em baixa pressão.....	90
Figura 58 - Exemplos de problemas encontrados durante a etapa de conformação dos insertos cerâmicos.....	90

Figura 59 – Etapas do processo de fabricação das ponteiras de alumina. a) peça à verde. b) após queima de 250°C. c) após queima de 1000°C (pré-sinterização). d) após queima de 1600°C (sinterização).....	91
Figura 60 - Ponteiras de alumina sinterizadas.	91
Figura 61 - Outras geometrias desenvolvidas e em fase de testes no Cenpes - Petrobras.....	91
Figura 62 - Pastilhas de zircônia parcialmente estabilizada para uso em <i>pigs</i> multi-size.....	92
Figura 63 - Ponteiras colocadas nas hastes. Fotografia após corrida.....	93
Figura 64 - Resultado dos testes. A) Haste metálica virgem. B) Após 216 km (60 horas de ensaio). C) Após 252 km. (70 horas de ensaio).	93
Figura 65 - Resultado do desgaste da ponteira de alumina após mais de 460 km (130 horas de ensaio).	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Principais diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.	22
Tabela II - Algumas propriedades da alumina (8).	24
Tabela III - Algumas propriedades da zircônia parcialmente e totalmente estabilizadas (9).	25
Tabela IV - Algumas propriedades da mulita (13).	27
Tabela V - Distribuição granulométrica do pós utilizados neste trabalho.	40
Tabela VI - Nomenclatura das amostras.	41
Tabela VII - Retração linear das amostras de alumina.	50
Tabela VIII - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de alumina.	51
Tabela IX - Retração linear das amostras de zircônia parcialmente estabilizada.	56
Tabela X - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das zircônias parcialmente estabilizada.	56
Tabela XI - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de zircônia totalmente estabilizada.	62
Tabela XII – Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de zircônia totalmente estabilizada.	66
Tabela XIII - Densidades e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de mulita.	73
Tabela XIV - Coeficientes de atrito estático e cinético das amostras de alumina e zircônia parcialmente estabilizada. As medidas foram realizadas utilizando como contra-corpo discos de aço AISI 1020.	76
Tabela XV- Resumos dos valores das propriedades mecânicas das amostras deste trabalho.	104

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo de densidade teórica pela lei da fração volumétrica.	42
Equação 2 - Cálculo de massa específica aparente.	43
Equação 3 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade total.	43
Equação 4 - Cálculo da massa específica real.	44
Equação 5 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade aberta	44
Equação 6 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade fechada. ..	44
Equação 7 - Dureza Vickers.	45

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático das propriedades de diferentes materiais cerâmicos em função das técnicas de conformação e processos de sinterização utilizados para prepará-los, com o objetivo de desenvolver insertos cerâmicos para aplicação em dispositivos de inspeção de dutos de petróleo (*pigs*). Foram pré-selecionados cinco materiais cerâmicos de alta tecnologia: a alumina, zircônias parcialmente e totalmente estabilizadas, composto alumina-zircônia e mulita. Foram usadas as técnicas de colagem de barbotina, prensagem uniaxial e moldagem por injeção em alta e baixa pressão. Duas rampas de sinterização foram usadas, variando-se a taxa de aquecimento e a temperatura atingida. Foram realizadas medidas de densidade, porosidade aberta e fechada, para avaliação do grau de densificação alcançados, além de ensaios de dureza, micro-abrasão esférica e desgaste na geometria pino sobre disco. Para simular com maior veracidade a situação real de uso das peças cerâmicas nos dispositivos para inspeção de dutos, foi desenvolvido um equipamento para submeter as amostras ao mesmo tipo de desgaste promovido nas hastes sensoras de *pigs* tipo palito pelo contato com as paredes dos dutos. Pelo contato das hastes metálicas usadas até então com as paredes dos dutos percorridos pelos *pigs*. Testes de campo, em *pigs* da Petrobras, também foram realizados para verificar a resposta dos insertos em situações reais de uso.

Os resultados mostraram a correlação entre as características microestruturais e as propriedades dos materiais cerâmicos e a dependência das mesmas com a técnica de conformação e processos de sinterização. A viabilidade da conformação de peças com as geometrias específicas necessárias para a aplicação nos *pigs* foi também analisada. A capacidade de ajustar as propriedades de acordo com a solicitação exigida foi detectada como sendo um fator fundamental na correta seleção do material cerâmico a ser usado como inserto nos *pigs*. A alumina produzida por colagem de barbotina e a zircônia parcialmente estabilizada produzida por prensagem uniaxial apresentaram os melhores resultados para os *pigs* palito e *multi-size*, respectivamente.

O equipamento construído para ensaio de desgaste obteve sucesso no seu intuito de simular o tipo de desgaste abrasivo a que são submetidos os insertos

cerâmicos em operações de inspeção de dutos. Ele pode dar informações tanto do efeito da geometria da peça quanto das propriedades intrínsecas do material sobre o desempenho do inserto. Os testes de campo realizados em dutos da Petrobras confirmaram o sucesso do uso de insertos cerâmicos como elementos de contato de *pigs*.

ABSTRACT

In this work, a systematic study about the properties of different ceramic materials was performed taking into account the techniques used to shape and sintering the ceramic materials focusing in the technological application on oil pipeline inspection devices (*pigs*). Five high-tech ceramic materials were pre selected: alumina, partial and totally stabilized zirconia, alumina-zirconia composite and mullite. The techniques employed were slip casting, uniaxial pressing and high and low pressure injection molding. Two sintering ramps were used, varying the heating rate and temperature reached. Density measurements were performed, revealing the opened and closed porosities. The hardness of the ceramic samples was measured and the abrasive wear was evaluated by spherical micro-abrasion and pin-on-disc tests. To simulate more accurately the real condition of use of the ceramic pieces in oil pipeline inspection devices, an equipment was devised to submit the samples to the same kind of wear promoted by the contact of the metal stems used so far with the pipelines' walls ran by the *pigs*. Field tests were also performed to verify the inserts' response in real use situations.

The obtained results showed the dependence between the microstructural features and properties of the ceramic materials regarding the shaping technique and sintering process. The feasibility of the specific geometrical profile necessary to be used in the *pigs* was also analyzed. The tuning of the properties as requested was a major factor for the correct selection of the material to be used with insert in the *pigs*. The alumina produced by slip casting and the partially stabilized zirconia produced by uniaxial pressing showed the best results for the toothpick and multi-size *pigs*, respectively.

The equipment built for wear tests was successful in simulating the kind of abrasive wear to which the ceramic inserts are subjected during oil pipeline inspection operations. It can provide information on both the piece's geometry and the material performance. Field tests performed in Petrobras' oil pipelines confirmed the ceramic inserts' success as contact elements on *pigs*.

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais os materiais cerâmicos convencionais estão presentes no nosso cotidiano, nas mais diversas áreas, que vão desde o uso como elementos de decoração, passando por peças de uso doméstico, como louças e vidros, até aplicações que exijam mais de suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas.

Materiais cerâmicos de alta tecnologia são uma alternativa extremamente interessante para os materiais metálicos tradicionais, particularmente em aplicações que exijam alta resistência ao desgaste. O controle rigoroso nas várias etapas de produção, desde a sinterização de pós cerâmicos de alta pureza, até um projeto adequado da geometria da peça, permite minimizar as dificuldades de trabalhar-se com um material mecanicamente frágil e explorar suas características positivas como alta dureza e resistência ao desgaste, inércia química elevada, alta refratariedade e baixa condutividade térmica (1) (2) (3).

O desempenho da peça cerâmica está intimamente ligado ao resultado de sua conformação e sinterização. A possibilidade de serem usadas diferentes técnicas de conformação, como compactação uniaxial, colagem por barbotina e injeção sob pressão, permite a confecção de peças com diferentes geometrias, o que viabiliza a sua produção de uma forma customizada (4). A sinterização correta da peça passa pela escolha da rampa de queima, que permita produzir uma peça densificada e com propriedades mecânicas adequadas. (5)

Neste trabalho foi investigada a aplicabilidade de materiais cerâmicos de alta tecnologia na produção de dispositivos de inspeção de dutos de petróleo e gás conhecidos como *pigs*. A melhora do desempenho destes dispositivos é uma meta importante no desenvolvimento tecnológico da Petrobras (6). Esses equipamentos percorrem os dutos de petróleo com a finalidade de inspecionar o estado de deterioração dos mesmos. A obtenção dessa informação pode ser feita de várias maneiras, o que determina o tipo de *pig* a ser utilizado. Nestes dispositivos, a peça que fica em contato com o tubo é, normalmente, feita em aço. Com o contínuo atrito entre essa peça e a parede do tubo, há um grande

desgaste do componente, exigindo ações freqüentes de inspeção e troca, para garantir as condições adequadas de operação. Isso implica em um aumento de custo importante no gerenciamento de um sistema com milhares de quilômetros de extensão, distribuído em regiões com geografia e infra-estrutura de acesso extremamente variadas, ao longo de todo o território nacional.

Para tanto, é fundamental encontrar-se soluções que prolonguem a vida de elementos submetidos a uma ação abrasiva contínua sob serviço. Nesse contexto, neste trabalho foram investigadas alternativas baseadas na produção de peças cerâmicas sinterizadas com alto grau de densificação a partir de pós de alta pureza. O principal objetivo foi desenvolver soluções para o problema de desgaste abrasivo de elementos de contato de *pigs* com a superfície interna de dutos em ambiente quimicamente agressivo. Para tanto, foi verificada a viabilidade técnica de produção e a potencialidade de aplicação de diferentes materiais cerâmicos, produzidos por diferentes técnicas de conformação e rotas de sinterização, relacionando seu desempenho com as microestruturas obtidas.

Do ponto de vista da Ciência de Materiais, a importância deste trabalho está associada ao desenvolvimento de rotas de produção de diferentes cerâmicas avançadas que permitam a obtenção de características microestruturais e, conseqüentemente, propriedades adequadas para serem apresentadas como uma solução a um problema tecnológico de extrema importância no âmbito nacional. Para não se limitar a uma abordagem puramente acadêmica do assunto, também foi feita a verificação da viabilidade de produção em grande escala do material adequado à resolução problema, o que é fundamental para tomadas de decisões sobre o investimento no desenvolvimento desta área do conhecimento.

A seleção dos materiais cerâmicos estudados neste trabalho foi baseada na literatura e em estudos preliminares realizados no LAPMA – Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – da UFRGS, que possui vasta experiência na produção e caracterização de materiais cerâmicos de alto desempenho (2) (3). Foram variados parâmetros de produção destas peças através da utilização de diferentes técnicas de conformação e rampas de sinterização. A avaliação da potencialidade de aplicação dos materiais estudados foi feita através da análise das suas propriedades mais relevantes,

como densidade, dureza, coeficiente de atrito e resistência ao desgaste abrasivo.

Diversos protótipos foram produzidos para ensaios de campo e para testes em equipamento especialmente desenvolvido para avaliação da resistência ao desgaste abrasivo em condições similares às reais. A viabilidade econômica dos processos de produção investigados também foi levada em conta.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no segundo capítulo são apresentados os materiais cerâmicos, com ênfase nas cerâmicas avançadas, os tipos de *pígs* abordados durante o estudo e os problemas na inspeção de dutos; o terceiro capítulo descreve a metodologia empregada; o quarto capítulo trata dos resultados obtidos e suas discussões e no quinto capítulo estão as considerações finais e propostas de continuidade do trabalho.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem. O termo cerâmica vem do grego *kéramos*, que significa matéria-prima queimada, indicando a otimização das suas propriedades através de um processo com utilização de temperatura. Uma das civilizações que mais contribuíram para o desenvolvimento das cerâmicas foi a japonesa, através do povo Jomon (7). Este povo viveu aproximadamente de 10000 a.C. a 300 a.C., dando inclusive nome a um período histórico da civilização japonesa. A esse povo é atribuída a origem dos vestígios mais antigos já encontrados de cerâmicas queimadas com aparente utilidade no dia-a-dia de uma sociedade.

A partir, aproximadamente, de 4000 a.C. os assírios já obtinham a cerâmica vitrificada. No Século VII os chineses fabricavam a porcelana. No Século XVIII, surgiu a louça branca, na Europa. A partir de então a tecnologia foi sendo aprimorada através do desenvolvimento de processos de extrusão, colagem de barbotina, criação dos fornos tubulares, utilização de técnicas de análise de microestrutura por microscopia óptica e, posteriormente, eletrônica. A mecanização e produção em quantidade de peças aconteceram já no Século XVIII, com a Revolução Industrial. O uso de cerâmicas de alta tecnologia é recente e desenvolve-se cada vez mais, sendo conhecidos os seus potenciais de aplicação em função de suas propriedades superiores.

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não-metálicos. A maioria dos materiais cerâmicos consiste em compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos cujas ligações atômicas são totalmente ou predominantemente iônicas, com alguma fração covalente. Sua consolidação se dá através do uso de alta temperatura, às vezes somada à aplicação de pressão. São, em geral, maus condutores térmicos e elétricos e é a classe de materiais com os maiores valores de dureza encontrados.

As cerâmicas apresentam diversas formas e níveis de classificação, cuja discussão foge do escopo deste trabalho. Entretanto, é importante salientar as principais diferenças entre as cerâmicas ditas tradicionais, onde estão

incluídas peças da indústria da construção civil e artefatos domésticos, e as chamadas cerâmicas avançadas ou especiais, onde estão as peças submetidas a rigorosas condições de trabalho, exigindo alto desempenho e propriedades ímpares como alta dureza, alta resistência ao desgaste, inércia química e alto ponto de fusão, entre outras. A Tabela I mostra um resumo das diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

Tabela I - Principais diferenças entre cerâmicas tradicionais e avançadas.

PARÂMETRO	CERÂMICA	
	AVANÇADA	TRADICIONAL
Matéria-prima	Sintética	Natural
Tamanho de partícula	< 10 μm	0,5 – 1000 μm
Preparação do pó	Altamente controlado	Convencional
Conformação	Altamente controlado	Convencional
Sinterização	Pouca ou nenhuma fase vítrea	Considerável % de fase líquida
Microestrutura	Microscopia eletrônica	Microscopia ótica

As cerâmicas tradicionais provêm de matérias-primas de composição inconstante, normalmente de origem natural e, eventualmente, aditivadas com matérias-primas sintéticas. Isso resulta em um menor controle das suas propriedades finais. As cerâmicas avançadas são produzidas a partir de matérias-primas sintéticas de alta pureza. Este fator, aliado a um rígido controle de todo o processo de produção, confere um alto domínio sobre as propriedades finais da peça. Neste trabalho, apenas cerâmicas enquadradas nessa última categoria foram investigadas.

2.1.1 Cerâmicas avançadas

Como já foi dito, as cerâmicas avançadas são aquelas produzidas a partir de um pó de natureza sintética, de alta pureza e, através do controle rigoroso de todas as etapas do processo, apresentam propriedades destacadas quando

comparadas às tradicionais. A seguir, serão abordadas as características particulares dos materiais cerâmicos utilizados neste trabalho.

- *Alumina*

A alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) existe em várias formas, α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; que surgem durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio. A fase mais estável termodinamicamente é a α -alumina, quando o hidróxido de alumínio é aquecido a uma temperatura maior que $1100^\circ C$. Suas ligações são predominantemente iônicas e a rede é hexagonal compacta (9).

A principal matéria-prima para a obtenção da alumina é a bauxita. A maior parte da alumina produzida comercialmente é obtida da calcinação do hidróxido de alumínio, feita pelo processo Bayer (5). Ele envolve a digestão da bauxita em soda cáustica e a subsequente precipitação do hidróxido de alumínio. Alguns minerais, sendo os sais de flúor os mais comumente utilizados, são freqüentemente usados para catalisar a reação e baixar a temperatura até que a fase α -alumina seja formada. A principal impureza associada a este método de produção é o óxido de sódio.

Vários tipos de alumina são produzidos com diferentes tamanhos de grão, morfologia e impurezas químicas. Assim, em termos de pureza, após a calcinação, as aluminas são divididas em alta soda, média soda (nível de soda entre 0,15 e 0,25 % em peso) e baixa soda. A categoria do pó definirá o tipo de aplicação em que poderá ser usado. Alumina de baixa soda (menos de 0,1% em peso), por exemplo, é largamente utilizada na área eletrônica.

As principais características da alumina são a alta resistência à compressão, alta dureza, resistência à abrasão, inércia química, baixa condutividade térmica, resistência ao choque térmico, alto grau de refratariedade, alta resistividade elétrica mesmo em altas temperaturas e baixa seção reta de absorção de nêutrons. Na Tabela II estão listados valores de algumas das propriedades mais importantes da alumina.

Tabela II - Algumas propriedades da alumina (8).

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	3,98
Dureza Vickers – 1 kg (GPa)	15
Calor Específico (J / kg.K)	755
Expansão Térmica 20-1000°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8,5
Condutividade Térmica (W / m.K)	33
Temperatura de Fusão (°C)	2050

Além dessas propriedades de alto interesse tecnológico, a alumina tem uma grande produção mundial (em torno de 45 milhões de toneladas (8)) e um preço que não é sujeito a violentas flutuações, o que faz com que seja o óxido cerâmico mais utilizado atualmente. Suas aplicações são as mais variadas e incluem velas de ignição, substratos eletrônicos, telhas resistentes à abrasão, ferramentas de corte, biocerâmicas (como por exemplo, articulações de quadril), artigos de laboratório e peças resistentes ao desgaste para a indústria têxtil e de papel (10) (9).

- *Zircônia*

O dióxido de zircônio, ou zircônia (ZrO₂), é um óxido que não ocorre na forma pura na natureza, mas é encontrado nos minerais badeleíta e zircão (ZrSiO₄) que são as principais fontes deste material. Destes dois, o zircão é o mais encontrado, mas requer um maior processamento para obter-se a zircônia. O processamento para a obtenção da zircônia envolve a separação e remoção de sub-produtos indesejáveis e impurezas (sílica, no caso do zircão, ou óxidos de titânio e de ferro, no caso da badeleíta). Há muitas rotas para a extração de zircônia do zircão, incluindo cloração, decomposição de óxidos alcalinos e dissociação por plasma (11).

Entre a temperatura ambiente e 1170°C, a fase estável da zircônia é a monoclinica. De 1170°C a 2370°C a fase estável é a tetragonal. A partir de 2370°C até seu ponto de fusão (2680°C), a fase estável é cúbica. Peças de zircônia apresentam grande susceptibilidade à propagação de trincas, quando submetidas a tratamentos térmicos em razão da sua fase monoclinica, de baixa temperatura, ter, excepcionalmente, menor densidade que as fases tetragonal e

cúbica, de alta temperatura. Para produzir componentes de zircônia utilizáveis em temperaturas elevadas, é necessário reter metaestavelmente as fases de alta temperatura, através da adição de óxidos cerâmicos como magnésia (MgO), cálcia (CaO) ou ítria (Y_2O_3), que foi o aditivo utilizado neste trabalho. Para concentrações maiores que 5% de Y_2O_3 , a zircônia fica totalmente estabilizada na fase cúbica. Para concentrações menores, permanecem ilhas de zircônia na fase tetragonal dispersas em uma matriz cúbica. Estas ilhas são as responsáveis pelo aumento de tenacidade verificado nesse tipo de material conhecido como Zircônia Parcialmente Estabilizada. A tensão local na extremidade de uma trinca, que tende a se propagar pelo material, induz a transformação da ilha tetragonal em monoclinica, gerando o aumento de volume associado à própria transformação de fase. Esse aumento de volume cria uma série de mecanismos de absorção e dispersão de energia, em particular a produção de microtrincas e a criação de uma zona de tensão compressiva na extremidade da trinca, que impedem a sua propagação, evitando a fratura catastrófica (12). Este aumento de tenacidade é chamado na literatura em inglês de “*transformation toughening*”. (13)

As propriedades tecnologicamente mais interessantes da zircônia incluem, alta tenacidade à fratura, boa resistência ao desgaste, alta dureza, excelente inércia química, boa refratariedade e boa condutância de íons oxigênio (em alta temperatura). Essas propriedades, das quais alguns valores são apresentados na Tabela III, dependem tanto do grau como do tipo de estabilização, quanto das condições particulares de processamento utilizadas.

Tabela III - Algumas propriedades da zircônia parcialmente e totalmente estabilizadas (10).

Propriedades	Parcialmente estabilizada	Totalmente estabilizada
Densidade (g/cm^3)	5,7 – 5,75	5,56 – 6,1
Dureza –Knoop (GPa)	10 – 11	10 – 15
Expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}K$)	8 – 10,6	13,5
Condutividade térmica (W / m.K)	1,8 – 2,2	1,7
Calor específico (J / Kg.K))	400	502

A zircônia possui uma ampla área de aplicações, como lâminas e ferramentas de corte. Em implantes ortopédicos a zircônia é usada como um componente da cabeça femoral em implantes de quadril. A alta resistência e alta tenacidade permitem à prótese de quadril ser feita em um tamanho menor e com maior grau de articulação. O seu baixo coeficiente de atrito auxilia no movimento das articulações. Além disso, a inércia química do material ao ambiente fisiológico reduz o risco de infecção.

O pó de zircônia (monoclínica e parcialmente estabilizada) é usado em compósitos refratários para reforçar a resistência ao choque térmico e resistência à abrasão. Outra aplicação como material refratário da zircônia inclui fibras isolantes e camadas de barreira térmica.

Pela fusão da zircônia totalmente estabilizada (fase cúbica) com dopantes e recristalização por resfriamento, gemas podem ser produzidas simulando diamante, topázio, rubi e esmeralda.

Tanto a zircônia parcialmente quanto a totalmente estabilizada pela incorporação de aditivos, apresentam vacâncias de oxigênio que determinam um alto coeficiente de difusão de íons O_2 em altas temperaturas. Essa propriedade é explorada na produção de dispositivos sensores de oxigênio ou em células combustíveis (11).

- *Alumina-zircônia*

O compósito alumina-zircônia tem sido bastante estudado atualmente com o objetivo de melhorar propriedades da alumina (12). Pelos mesmos mecanismos já descritos para a zircônia parcialmente estabilizada, a presença de ilhas de zircônia tetragonal pode oferecer a uma matriz de alumina um ganho considerável em tenacidade. (13)

A zircônia possui baixa solubilidade na alumina, o que é conveniente, tendo-se em vista que o propósito deste compósito é a obtenção de uma mistura de fases de alumina e zircônia e não uma solução sólida. Outros fatores como tamanho de grão da zircônia, dispersão na matriz e rota de sinterização também podem afetar as propriedades do compósito. (14)

- *Mulita*

Mulita é o nome mineralógico dado à fase intermediária quimicamente estável no sistema $SiO_2 - Al_2O_3$. Normalmente existe na composição $3 Al_2O_3 - 2$

SiO₂ (i.e. 60 mol% Al₂O₃). O mineral natural é raro, ocorrendo na Ilha de Mull na costa oeste da Escócia

Vários materiais de partida e métodos de preparação são usados para fazer mulita sintética. Por exemplo, sinterização de pós cerâmicos misturados mecanicamente, tratamentos hidrotérmicos de misturas de sols e deposição química de vapor (15).

Suas propriedades incluem boa resistência em altas temperaturas, boa resistência ao choque térmico, excelente estabilidade térmica, resistência à maioria dos ataques químicos (é insolúvel na maioria dos ácidos), resistência à oxidação ao ar, resistência à abrasão e boa resistividade elétrica (15).

As temperaturas limites de uso são, aproximadamente, de 1800°C ao ar e 1600°C em vácuo (15). Na Tabela IV algumas propriedades da mulita são apresentadas.

Tabela IV - Algumas propriedades da mulita (15).

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	3,03
Tenacidade à fratura (MPa/m ^{1/2})	2 – 4
Coef. de Expansão Térmica (x10 ⁻⁶ /°C)	4,5 – 5,6
Condutividade Térmica (W / m.K)	4,0 – 6,0 (100 – 1400°C)
Máxima Temperatura de Trabalho (°C)	1725°C ao ar

A maior aplicação dos produtos à base de mulita é em refratários. A indústria do vidro e do aço são os dois principais mercados. A mulita encontra outras aplicações como componentes de motores de turbinas, janelas de alta resistência para transmissão de infravermelho, substratos eletrônicos e revestimentos protetores (15).

2.1.2 Técnicas de conformação

Nesta seção será apresentada uma sucinta descrição de processos de produção de compactos de materiais cerâmicos avançados a partir de pós com

granulometria sub-micrométrica. Será dada maior ênfase às técnicas utilizadas neste trabalho.

- *Colagem de Barbotina*

A colagem de barbotina é um processo muito antigo e largamente empregado na produção de peças cerâmicas devido à sua relativa simplicidade e baixo custo de investimento. É normalmente descrito como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente (16) (17).

A barbotina (suspensão) é composta basicamente de pó cerâmico (aproximadamente 70% em volume), água e aditivos (dispersante, plastificantes, etc.). O molde, normalmente de gesso, possui grande pressão capilar, pelo tamanho dos poros (inferiores a $0,1\mu\text{m}$) e absorve a água. Então ocorre a aproximação das partículas de pó, em suspensão na água, na superfície do molde. Quando esse depósito forma uma parede com a espessura desejada, o eventual excedente de barbotina pode ser drenado, deixando-se o restante de água na parede formada ser absorvido pelo molde, quando então temos a peça a verde (Figura 1).

Existe a possibilidade de acelerar o processo de remoção da fase líquida através do uso de vácuo, pressão externa (usando, neste caso, moldes poliméricos) e a colagem centrífuga.

Entre as vantagens deste método temos a obtenção de formas relativamente complexas, com paredes finas e uniformes, economia para produção em pequena escala e moldes mais baratos. Apesar da técnica de colagem de barbotina ser antiga, é necessário o desenvolvimento de uma formulação (pó cerâmico + aditivos de moldagem) adequada, de acordo com as características de cada pó cerâmico. Se a barbotina não estiver bem dispersa, as propriedades das peças podem ficar aquém do desejado, gerando peças defeituosas, com paredes irregulares. Estas peças defeituosas terão suas propriedades mecânicas ou estruturais prejudicadas, após a sinterização, por defeitos ocorridos no processo de conformação.

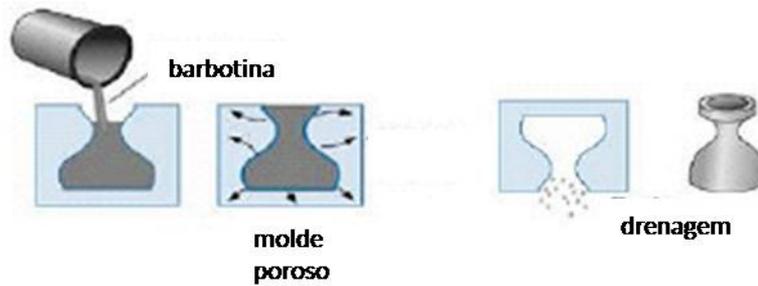


Figura 1 - Colagem de barbotina. Adaptado de (8).

- *Prensagem Uniaxial*

O processo de prensagem uniaxial a seco (*dry pressing*) consiste na compactação de um pó cerâmico contendo de 0 a 4% de ligantes, até o menor volume previamente determinado, por meio de uma matriz metálica. Se a mistura tiver de 10 a 15% de ligantes, o processo é chamado prensagem a úmido.

Evoluções da técnica abrangem matrizes com pistões de prensagem em duas extremidades (Figura 2) ou de múltiplo efeito, o que possibilita uma variedade maior de geometrias de compactação. Além disso, existem equipamentos automáticos que possibilitam a produção de peças em quantidade.

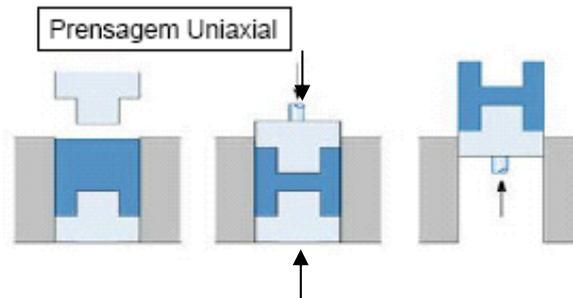


Figura 2 - Técnica de prensagem uniaxial de duplo efeito, pressão aplicada em duas extremidades. Adaptado de (18).

Em outra variação da técnica, além da pressão, o material é submetido a uma temperatura elevada, fazendo com que aumente o seu escoamento. O formato de peças é limitado e a técnica é cara e demorada. Dependendo da temperatura utilizada, o corpo já sairá sinterizado. Essa técnica, conhecida como compressão a quente (*hot pressing*), é eficiente para a eliminação de porosidades (3) (18).

- *Moldagem por Injeção Sob Pressão*

É similar ao processo de injeção de plásticos, no qual podem ser produzidos modelos tridimensionais injetando-se a mistura na cavidade de um molde. Nesta técnica pode-se usar alta ou baixa pressão. Com alta pressão o pó cerâmico, misturado a um polímero fundido, é colocado na injetora e, através de um sistema pneumático, injetado numa matriz metálica. Com baixa pressão, utiliza-se ar comprimido na injeção (19). O sistema ligante é à base de ceras e polímeros com baixos pontos de fusão e a mistura é feita na própria injetora. Utilizam-se no processo pressões e temperaturas relativamente baixas (20) (4). Na Figura 3 pode ser visto o esquema de uma injetora comumente utilizada na técnica de Moldagem por Injeção à Baixa Pressão (MIBP). Nela é possível perceber que o módulo onde a massa cerâmica é misturada, com as pás realizando movimento planetário, e o sistema de injeção propriamente dito são acoplados, proporcionando praticidade e eficiência no trabalho com este equipamento.

A técnica de injeção permite a produção de peças com perfil extremamente complexo, em grande quantidade e com excelente reprodutibilidade. No caso da técnica que utiliza alta pressão, entretanto, o custo do processo por peça torna-se elevado caso não haja a necessidade de produção de grandes números de peças. No caso de injeção a baixa pressão, há a vantagem de um custo reduzido na confecção dos moldes, que não precisam ser submetidos a grandes esforços mecânicos nem a altas temperaturas. No entanto, essa técnica pode ser inconveniente se for necessária a conformação de muitas peças, em função da lentidão do processo. Além dessa limitação, a principal dificuldade deste método é a posterior extração de ligantes.

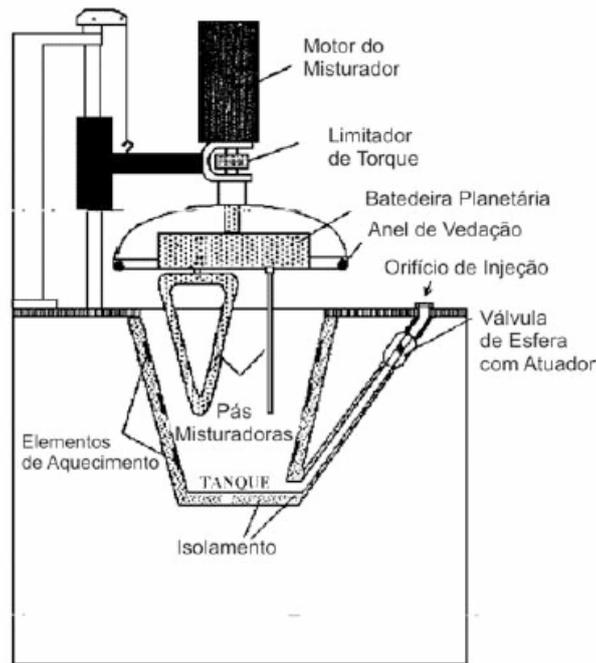


Figura 3 - Injetora utilizada na MIBP. (3)

- *Prensagem Isostática*

A prensagem isostática pode ser a frio (CIP – *Cold Isostatic Press*) ou a quente (HIP – *Hot Isostatic Press*). Na CIP o material é colocado num molde elastomérico e depois imerso num meio transmissor de pressão isostática (óleo ou água). A compactação se dá em todas as direções e a peça final toma a forma do molde. Na HIP, o material é colocado num molde metálico que é introduzido numa autoclave de alta pressão com um gás usado como meio compressor. As geometrias são limitadas, mas não há tensões internas residuais e obtém-se uma boa densificação (3) (18).

- *Extrusão*

Consiste numa mistura de pó cerâmico e aditivos que é colocada numa extrusora. Esta força o material através de uma matriz com a forma da seção reta desejada, obtendo-se uma peça com simetria ao longo do eixo da extrusão. É muito usada para a fabricação de cerâmicas tradicionais como barras, telhas, tijolos, etc. (3) (18).

Existem, ainda, outras técnicas, como colagem de fita, colagem de gel, usinagem a verde, prototipagem rápida, etc., cuja descrição pode ser encontrada na literatura existente na área. (3) (18) (1).

2.1.3 Sinterização

Após a conformação da peça cerâmica através de uma das técnicas descritas na seção anterior, segue a etapa de secagem (para técnicas que utilizam suspensões, como colagem por barbotina) ou extração de ligantes (para técnicas que utilizam aditivos orgânicos, como polímeros e ceras).

Tanto um caso com o outro são, em geral, a maior causa de perda de peças por lote, pois nesta etapa podem surgir microtrincas, defeitos e falhas. Por isso, uma escolha criteriosa deve ser feita das rampas de aquecimento utilizadas, que não devem ser tão rápidas que provoquem perdas de peças ou extração incompleta de ligantes, nem tão lentas que inviabilizem a técnica economicamente.

Após essa etapa, às vezes chamada de pré-sinterização, a resistência mecânica resultante permite, muitas vezes, que a peça receba algum tipo de pré-acabamento ou conformação mecânica.

Sinterização é a etapa final de produção da peça cerâmica. Ela consiste na união das partículas do pó com estabelecimento de ligações químicas entre elas via aquecimento a altas temperaturas. Há a redução da porosidade por difusão e coalescência das partículas, provocando aumento na resistência mecânica e diminuição do volume. Isso, usualmente, é caracterizado por medidas de retração, que avaliam a diminuição percentual de uma ou mais dimensões da peça.

A força motriz para que ocorra o processo de sinterização é a redução da energia superficial, obtida com a criação de interfaces entre partículas sólidas e a eliminação da porosidade. A energia superficial é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Portanto, partículas menores, com maior energia de superfície por unidade de volume, sinterizam mais rapidamente (21). Um fenômeno concorrente, que também é motivado pela redução da energia de superfície, é o crescimento de grãos (3) (22). Para obtenção de sinterizados de alta qualidade, as condições de processamento devem ser ajustadas de maneira a minimizar esse crescimento, mas garantindo a eliminação da porosidade.

Os processos de sinterização, de uma maneira geral, podem ser classificados como: com fase líquida (vítrea), sem fase líquida (estado sólido), sinterização reativa, sinterização por microondas. Sobre os dois últimos, que fogem do escopo deste trabalho, podem ser encontrados maiores detalhes nas referências (23) (24) e (25).

- *Sinterização com fase líquida*

A sinterização com fase líquida ocorre quando de 1 a 20% do volume de material cerâmico está em fase líquida em alta temperatura. Este tipo de sinterização é muito utilizado na indústria de cerâmicas tradicionais, por permitir a obtenção de peças sinterizadas de baixa porosidade em temperaturas não tão altas. Entretanto, existe a eventual retenção da fase líquida solidificada entre as partículas (normalmente uma fase vítrea), resultando numa menor resistência mecânica (23).

- *Sinterização em Estado sólido*

A sinterização sem fase líquida ou de estado sólido ocorre sem fusão de nenhum dos componentes da mistura cerâmica. No entanto, o processo exige uma temperatura da ordem de 70% da temperatura absoluta de fusão, quando ocorre uma significativa difusão atômica na fase sólida. Este processo é muito usado na produção das cerâmicas avançadas (26). Com o aumento da temperatura, as partículas começam uma ligação entre si e ocorre a formação do que se convencionou chamar de “pescoço” entre as mesmas. O crescimento desses pescoços ocorre por diferentes mecanismos de transporte de material, como evaporação-condensação, fluxo viscoso, difusão superficial, difusão volumétrica e difusão nos contornos de grão. A difusão através dos contornos e pelo volume do grão acabam provocando uma redução da porosidade e a conseqüente densificação da peça (Figura 4). Por sua vez, os mecanismos de difusão superficial e evaporação-condensação determinam um aumento do tamanho de grão, mas não contribuem para a redução de porosidade.

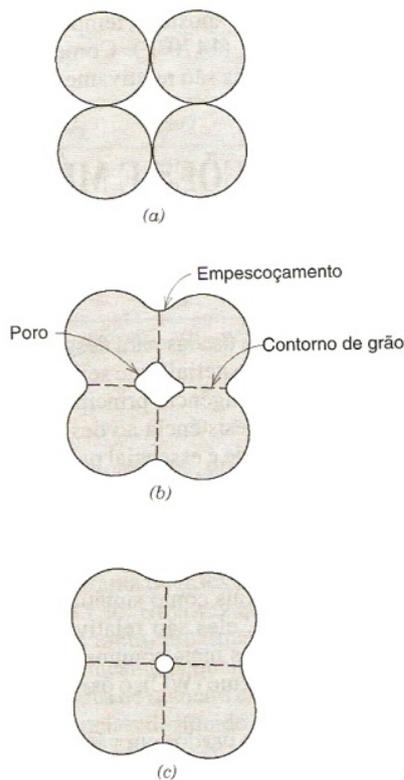


Figura 4 - Etapas de sinterização de um pó cerâmico. a) Partículas do pó à verde. b) Coalescência das partículas, formação de poros e pescoço. c) Progressão do processo, reduzindo os poros e alterando a forma das partículas (2).

2.2 INSPEÇÃO DE DUTOS – PIGS

Pigs são dispositivos usados para a inspeção de dutos de petróleo com a finalidade de analisar o estado de deterioração do seu interior ou exterior (neste último caso, são chamados de *gips*) (6).

Existem vários tipos de *pigs*, de acordo com seus princípios de funcionamento. Daremos atenção especial neste trabalho aos *pigs* tipo palito, magnético e *multi-size*. Estes e outros *pigs* já são usados em todo o Brasil pela Petrobras S.A.

2.2.1 *Pig* palito

O *pig* palito funciona com módulos que possuem centenas de hastes metálicas radiais, que varrem o interior do tubo, em contato direto com as paredes, na medida em que o *pig* desloca-se em seu interior (Figura 5). Qualquer deformação (buracos, amassamentos, crostas, etc.) no tubo gera,

mecanicamente, uma deflexão da haste, que é medida via um pulso elétrico proporcional ao ângulo de deflexão, produzido através de sensores de movimento, conhecidos como sensores de perfilagem geométrica, acoplados à base da haste. O conjunto desses sinais, enviado a um computador, permite realizar a o mapeamento de defeitos existentes no tubo.

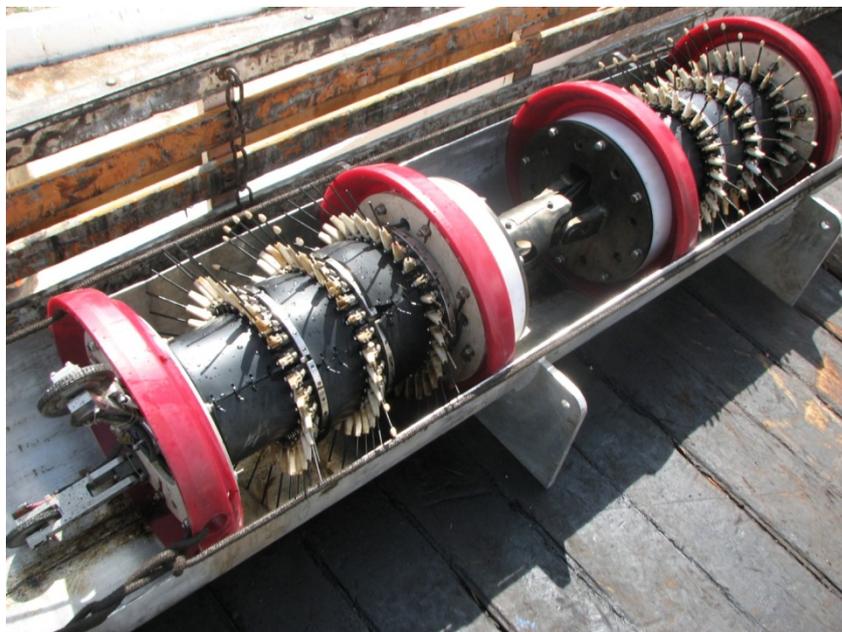


Figura 5 - *Pig* de 16 polegadas usado pela Petrobras.

Visto que as linhas a serem inspecionadas possuem algumas centenas de quilômetros de comprimento, a varredura do tubo gera um enorme desgaste por atrito na haste, comumente de aço, ocasionando problemas como perda de tempo em função da manutenção do equipamento e perda excessiva de hastes desgastadas, reduzindo significativamente a sensibilidade do dispositivo. Além de ter que suportar essa ação de desgaste mecânico, o *pig* ainda deve resistir ao meio quimicamente agressivo do interior dos dutos, que pode conter produtos como querosene, óleo e gás, além do petróleo.

2.2.2 *Pig* magnético

O *pig* magnético é composto por um sistema de contato com várias unidades constituídas por uma chapa de aço, comumente revestida com nitreto de cromo. A medida é feita através do arraste do sistema ao longo do duto, baseada no efeito Hall em sensores fixados logo abaixo da chapa metálica. O principal problema, novamente, é o desgaste que esta chapa sofre ao atritar

contra o tubo ao longo do percurso. Cabe, em função do efeito Hall, salientar a necessidade de ser usado um material não-magnético.

2.2.3 Pig multi-size

O *pig multi-size* está em processo de desenvolvimento pela Petrobras S.A. e parceiros. A principal diferença entre este *pig* e os demais está na sua capacidade de ultrapassar, com naturalidade, dutos com pontos de grande variação de diâmetro. Alguns dutos, além de muitas curvas, podem oferecer variações de mais de 100% no seu diâmetro. A adaptação do equipamento a estas variações bruscas é um grande desafio tecnológico. Um dos gargalos está no desenvolvimento de um elemento de contato do *pig* com a parede do duto, que suporte a elevada solitação mecânica a que será submetido. Como este *pig*, diferentemente dos *pigs* descritos anteriormente, aplica uma força significativa contra a parede do duto, este elemento de contato necessita, além de uma alta resistência ao desgaste, ter uma boa tenacidade e um baixo coeficiente de atrito com o material do duto.

Para tentar resolver o problema, comum a todos os tipos de *pigs*, de alta taxa de desgaste nos elementos de contato com as paredes dos dutos, foi proposta a utilização de materiais cerâmicos em substituição aos metais tradicionalmente empregados. Como já discutido no capítulo de Introdução, essa é a motivação central do presente trabalho.

3 METODOLOGIA

Para cumprir o objetivo proposto no trabalho, foram pré-selecionados cinco materiais: alumina, zircônias parcialmente e totalmente estabilizadas, compósito alumina-zircônia e mulita. A alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados atualmente, não apenas por seu baixo custo, quando comparada a outras cerâmicas avançadas, mas por apresentar excelentes propriedades mecânicas, como alta dureza e resistência ao desgaste abrasivo. A zircônia foi utilizada em função de suas propriedades tribológicas e do seu mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase. O compósito alumina-zircônia foi selecionado, principalmente, pelo aumento de tenacidade que a zircônia proporciona na matriz de alumina. Já a mulita também foi estudada por ser um material muito utilizado na indústria, possuir fase vítrea na sua microestrutura e ter baixa retração durante a sinterização, o que auxilia no controle dimensional da peça e na minimização de defeitos.

Foram usadas técnicas de conformação disponíveis no LAPMA: colagem de barbotina, prensagem uniaxial e moldagem por injeção em baixa pressão, bem como a moldagem por injeção em alta pressão disponível no LPA - Laboratório de Polímeros Avançados do Instituto de Química da UFRGS. As técnicas de injeção foram usadas apenas para a produção de amostras de alumina.

3.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

As distribuições granulométricas dos pós utilizados neste trabalho estão na Tabela V, ao final desta seção. Estas medidas foram realizadas em um equipamento de avaliação de tamanho de partícula através de difração a laser modelo Cilas 1180 Liquid, presente no Laboratório de Cerâmicas da Ufrgs.

As amostras foram produzidas por uma das seguintes técnicas de conformação:

- *Amostras produzidas por colagem de barbotina:*

Foram produzidos diversos moldes de gesso porosos com as geometrias desejadas: discos com diâmetro em torno de 5 mm, apropriados

para medidas de densidade, discos com diâmetro em torno de 20 mm, apropriados para medidas de dureza e ponteiros maciças em formato de ogiva com alturas aproximadas de 8 mm para os testes de desgaste e atrito. Para cada tipo de material foram construídos moldes de gesso exclusivos para minimizar possíveis contaminações.

Nas amostras de alumina foi usado como pó de partida o pó de 99,98% de pureza A1000SG da Alcoa. A proporção de pó na suspensão aquosa foi de, aproximadamente, 70% em massa.

As amostras de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria foram produzidas com o pó TZ-3Y (Tosoh), e as amostras de zircônia totalmente estabilizadas com 8% em mol de ítria, foram produzidas com o pó TZ-8Y (Tosoh). Em ambos os casos, a proporção de pó na suspensão foi de, aproximadamente, 50% em massa.

Para as amostras de alumina-zircônia, os pós utilizados foram alumina A1000SG (Alcoa) e zircônia parcialmente estabilizada TZ-3Y (Tosoh). A proporção utilizada foi de 10% em volume de zircônia misturada à alumina, mantendo-se a proporção de 70% em massa de pó na suspensão.

O pó de sílica utilizado para a produção dos corpos de prova de mulita foi o fabricado pela Céramus (99% de pureza). O pó de alumina foi o A1000SG da Alcoa. As amostras de mulita seguiram a proporção de aproximadamente 40% em volume de sílica misturada à alumina, enquanto a proporção de pó na suspensão aquosa era de 70%.

Em todas as amostras, o tempo de mistura da suspensão foi de 30 horas em um moinho de bolas cujo volume foi ocupado na seguinte proporção: 1/3 de bolas, 1/3 de material e 1/3 de ar. A pré-sinterização foi realizada em um forno da Sanchis, Modelo A 949 com rampa contínua de 20 horas no total e patamar em 900°C.

- *Amostras produzidas por prensagem uniaxial*

Foram utilizadas matrizes metálicas com cavidades cilíndricas com diâmetros de base de 26 mm, 15,7 mm e 8 mm. Em todas as amostras, a pressão de compactação era de, aproximadamente, 100 MPa.

Para produção das amostras de alumina foi utilizada a mistura Martoxid MR 70/S, da Martinswerk, já fornecida com aditivos.

Nas amostras de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria, o pó utilizado foi o TZ-3YB (Tosoh), o qual já possui ligantes. Para as amostras de zircônia totalmente estabilizadas com 8% em mol de ítria, o pó usado foi o TZ-8Y (Tosoh).

Para a confecção dos corpos de prova de mulita, foram misturados, por 5 minutos em um moinho de alta energia 5100 Mixer Mill, os pós de sílica e alumina na mesma proporção usada nas amostras produzidas por colagem de barbotina (40% em volume de sílica). O pó então foi prensado em matriz de diâmetro de 8 mm. Processo semelhante foi realizado para a produção das amostras de alumina-zircônia. Neste caso a proporção foi de 10% em volume de zircônia parcialmente estabilizada misturada à alumina.

A pré-sinterização foi realizada com rampa contínua de 20 horas no total e patamar em 900°C, como para as amostras de colagem de barbotina.

- *Amostras produzidas por moldagem por injeção*

Com o intuito de fazer uma comparação entre as vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas de moldagem por injeção, foram produzidos corpos de prova injetados à baixa e alta pressão para medidas de densidade e dureza. Não foi possível a produção de corpos de prova no formato de ogiva (indicado para medidas de desgaste) pela técnica em alta pressão em função da necessidade de uma matriz especial.

Para as amostras injetadas em baixa pressão, foi confeccionada uma matriz metálica de 20 cavidades, em formatos de ponteiras, além de ser utilizada outra matriz para confecção de corpos de prova na forma de discos. A Figura 57, de seção de resultados, exibe a matriz citada.

A injetora utilizada foi uma Peltzmann MIGL 33, que possui uma bateadeira planetária acoplada, onde são misturados todos os ingredientes da massa a ser injetada. A pressão de injeção utilizada foi de 0,4 MPa e a temperatura da massa de 80°C. O pó de alumina usado foi o A1000SG da Alcoa em uma proporção de 60% em massa de pó na mistura.

A pré-sinterização foi realizada em um forno Sanchis Modelo A 949 com rampa de aproximadamente 40 horas no total e patamares em 200°C e em 900°C. Esta rampa mais lenta e com o patamar a 200°C é usada para a remoção total dos veículos orgânicos, presentes em grande proporção na massa de injeção.

Para as amostras injetadas em alta pressão, foi utilizada uma matriz com cavidade de seção retangular de lados 50 x 2 mm para a produção de corpos de prova com alumina A1000SG da Alcoa em uma proporção de 90% em massa de pó na mistura. A injetora usada foi uma Haake – Minijet II na qual a pressão de injeção foi de 36 MPa com uma temperatura da massa de 175°C. A retirada dos ligantes foi feita com banho em hexano por 30 minutos, em função do tipo de ligante utilizado na mistura. A pré-sinterização foi feita em forno Sanchis Modelo A 949 com rampa de 20 horas no total e patamar de 30 minutos a 900°C.

Tabela V - Distribuição granulométrica do pós utilizados neste trabalho.

Material	Diâmetro de partícula (em 50%) [μm]
Alumina A1000SG	0,31
Alumina Martoxide	7,91
Zircônia TZ-3YB	19,58
Zircônia TZ-3Y	0,81
Zircônia TZ-8Y	0,72
SiO ₂	3,51

Foram usadas duas rampas de sinterização com o objetivo de perceber diferenças entre uma rampa com taxa de aquecimento mais rápida e temperatura de sinterização menor e outra com taxa mais lenta e temperatura de sinterização maior. Estas duas rampas foram utilizadas para todas as amostras, independentemente da técnica de conformação ou material. A rampa 01 foi realizada em um forno EDG F1700. O tempo total da rampa foi de 15 horas, aproximadamente, com a temperatura de sinterização de 1550°C sendo mantida constante por 1,5 horas. A rampa 02 foi realizada em um forno Lindberg LBF524C. Nesta rampa, o tempo total foi de quase 40 horas, sendo a temperatura de sinterização de 1600°C mantida constante por um período de 2 horas.

As amostras destinadas aos ensaios de dureza necessitaram de um melhor acabamento superficial. Para isso foram embutidas em resina acrílica e polidas em pastas diamantadas até uma granulometria de 1 μm .

O código de nomenclatura das amostras produzidas é mostrado na Tabela VI:

Tabela VI - Nomenclatura das amostras.

Material	Técnica	Rampa de sinterização	NOME
Alumina	Colagem de barbotina	01	ALC01
		02	ALC02
	Prensagem Uniaxial	01	ALP01
		02	ALP02
	Moldagem por Injeção em Baixa Pressão	02	ALI-BP
	Moldagem por Injeção em Alta Pressão	02	ALI-AP
Zircônia Parcialmente Estabilizada	Colagem de barbotina	01	ZPC01
		02	ZPC02
	Prensagem Uniaxial	01	ZPP01
		02	ZPP02
Zircônia Totalmente Estabilizada	Colagem de barbotina	01	ZTC01
		02	ZTC02
	Prensagem Uniaxial	01	ZTP01
		02	ZTP02
Alumina - Zircônia	Colagem de barbotina	01	ALZC01
		02	ALZC02
	Prensagem Uniaxial	01	ALZP01
		02	ALZP02
Mulita	Colagem de barbotina	01	MUC01
		02	MUC02
	Prensagem Uniaxial	01	MUP01
		02	MUP02

3.2 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

Para a avaliação das propriedades relevantes para o objetivo deste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas.

- *Determinação da Massa Específica Pelo Método de Arquimedes*

A massa específica (ou densidade absoluta) de um material relaciona a massa deste material contida por unidade de volume. No Sistema Internacional de Unidades, é expressa em kg/m³, mas, usualmente, é empregado o g/cm³. O termo densidade refere-se à razão, adimensional, entre a massa específica de um material e a massa específica da água a 4°C (27). Como o valor da massa específica da água nas condições de referência é igual a 1,0 g/cm³, os valores numéricos da massa específica e da densidade são idênticos.

A densidade cristalográfica de um material é a razão entre a soma das massas dos átomos contidos em uma célula unitária e o volume dessa célula. A densidade teórica inclui todos os defeitos que um sólido real pode apresentar, menos porosidades de qualquer espécie. Normalmente é dada pelo fabricante ou calculada, especialmente no caso de materiais multifásicos, pela lei das frações volumétricas, onde são consideradas as densidades e o volume relativo de cada uma das fases presentes (Equação 1).

$$\rho_t = \sum_{i=1}^{n^{\text{de fases}}} \rho_i \cdot V_i$$

Equação 1 - Cálculo de densidade teórica pela lei da fração volumétrica.

O cálculo de densidade de corpos cerâmicos é um procedimento importante para a obtenção do grau de densificação (porosidade) das peças produzidas.

Para este objetivo, um dos métodos mais utilizados é o de Arquimedes (28). O método consiste em medidas de massa da peça seca, úmida e submersa em água. A medida da peça seca deve ser feita após a permanência da mesma dentro de uma estufa por, no mínimo, 3 horas, com temperatura superior a 100°C, para eliminar a umidade. A medida da peça úmida deve ser feita após ser fervida por 5 horas e depois deixada em repouso submersa em água à temperatura ambiente por 24 horas. Este procedimento é necessário

para eliminar a possibilidade de haver ar dentro dos poros. A fervura impregna os poros de água e vapor de água e o repouso posterior condensa novamente a água dentro do poro. No momento da medida, a amostra é seca na sua superfície para eliminação do excesso de água da superfície. A medida submersa deve ser realizada após a medida úmida e com o cuidado de não haver bolhas nas paredes da amostra, quando mergulhada na água.

A amostra pode ter poros fechados (sem conexão com a superfície) e abertos (com conexão com a superfície). A determinação de cada uma destas porosidades é importante na avaliação das características do material. A massa seca medida corresponde, unicamente, à massa da amostra. Ao fazermos o procedimento de fervura e repouso em água, estamos inundando os poros abertos da amostras e, conseqüentemente, medindo sua massa juntamente com a massa da amostra. A medida submersa, onde o peso aparente é resultado da diferença do seu peso e seu empuxo, está relacionada com o volume de líquido deslocado pelo material e pelos poros fechados presentes na amostra.

A densidade aparente (Equação 2) relaciona a massa seca com o volume total da peça, determinado pela diferença entre os valores de massa úmida e submersa. (29) Dessa maneira, ao ser comparada a densidade aparente com a densidade teórica, consegue-se estabelecer o percentual restante como sendo de porosidade total (aberta e fechada, somadas). (Equação 3)

$$\rho_{\text{apa}} = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}} - m_{\text{submersa}}} \cdot \rho_{\text{(água f(T))}}$$

Equação 2 - Cálculo de massa específica aparente.

$$PT = 1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{teórica}}} \times 100$$

Equação 3 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade total.

A densidade real (Equação 4) faz referência à razão entre a massa seca e o volume da peça descontado do volume correspondente à porosidade aberta. Isso é obtido a partir da diferença entre os valores de massa seca e massa

submersa. Comparando a densidade aparente com a densidade real, é possível determinar o percentual restante como sendo apenas de poros abertos presentes na amostra. (Equação 5)

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}} - m_{\text{submersa}}} \cdot \rho_{\text{(agua } f(T))}$$

Equação 4 - Cálculo da massa específica real.

$$PA = 1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}} \times 100$$

Equação 5 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade aberta

Em ambas as equações para cálculo das densidades, aparece o valor da densidade da água nas condições de medida. Ela varia com a temperatura e é tabelada, sendo necessária a avaliação da temperatura no ambiente onde são feitas as medidas e consulta à tabela, como a disponível em (22).

O cálculo da porosidade fechada, portanto, pode ser dado pela relação representada na Equação 6, onde se define a porosidade total como a soma das porosidades abertas e fechadas presentes na amostra.

$$PF = PT - PA$$

Equação 6 - Cálculo da fração volumétrica correspondente à porosidade fechada.

As medidas de densidade foram feitas com um aparato construído especialmente para tais medidas (27), com pelo menos dez medidas para cada amostra. Os resultados serão apresentados através do percentual atingido da densidade teórica de cada material.

3.3 MEDIDAS DE DUREZA VICKERS

A dureza está relacionada à resistência do material à deformação plástica e é consequência do tipo de ligação e da estrutura particular de um material. Ligações covalentes e iônicas podem formar materiais bastante duros. As cerâmicas estão entre os materiais mais duros conhecidos até hoje.

A medida absoluta mais usual de dureza consiste em pressionar uma ponteira com geometria bem definida, feita de um material com dureza superior a do material a ser avaliado, geralmente diamante, sobre a superfície plana e polida do material. A relação entre a carga aplicada na ponteira e a medida das dimensões da marca (impressão), deixada na amostra devido à deformação plástica, está relacionada ao valor de dureza do material (Figura 6) (30). No caso da escala Vickers, a ponteira possui geometria piramidal com base quadrada, e a dureza é determinada através da Equação 7, a partir do valor da carga usada (P) e da medida do comprimento médio (d) das diagonais da impressão gerada.

$$HV = \frac{P [gf]}{d^2 [mm^2]}$$

Equação 7 - Dureza Vickers.

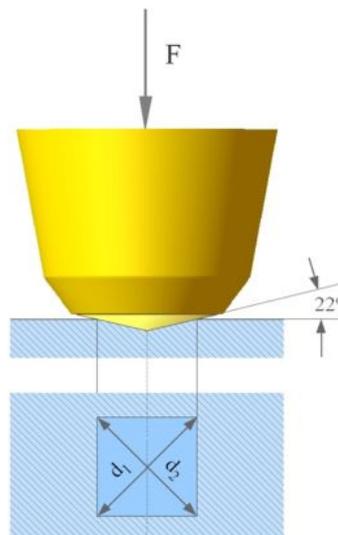


Figura 6 - Representação do processo utilizado para avaliar a dureza de um material. A dureza é determinada a partir das dimensões da impressão gerada. (31)

As medidas de dureza foram realizadas em um Microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester Type-M com carga de 300 gf, tempo de repouso da ponteira sobre a amostra de 15 s e, no mínimo, 10 medidas válidas para cada amostra. As distâncias entre as impressões eram maiores que o triplo do comprimento das suas diagonais.

A tenacidade do material é a capacidade deste em absorver energia de maneira a evitar a propagação de trincas, que levariam à sua fratura (1). As cerâmicas tipicamente são caracterizadas como materiais pouco tenazes em função de apresentarem fratura frágil. No presente trabalho, a avaliação desta propriedade foi qualitativa, ou seja, utilizando imagens de microscopia óptica, foram avaliados, comparativamente, os comprimentos típicos das trincas associadas às impressões produzidas para medida de dureza.

3.4 ENSAIO DE MICROABRASÃO ESFÉRICA

Este ensaio consiste em fazer uma esfera, sobre a qual é gotejada uma suspensão abrasiva, girar sobre um mesmo ponto da superfície da amostra (rotação sem translação). Um desenho esquemático do equipamento utilizado (Calowear Tester – CSEM Instruments (24)), no qual foi usado uma esfera de aço de 2,5 centímetros de diâmetro e uma suspensão aquosa de carvão de silício, é apresentado na Figura 7. O número de voltas da esfera e a força normal à superfície da amostra são fornecidos pelo equipamento. A consequência desse movimento é a formação de uma cratera pelo desgaste abrasivo concentrado no ponto de contato entre a esfera e a superfície da amostra (32).

O coeficiente de desgaste abrasivo (η) do material é determinado pela inclinação da curva que expressa a dependência do volume de material removido na formação da cratera (ou seja, o volume da própria cratera), normalizado em relação à força normal aplicada, em relação à distância virtualmente percorrida pela esfera sobre a superfície da amostra. (24). O volume da cratera pode ser determinado a partir da medida do seu diâmetro e do conhecimento do diâmetro da esfera. A distância percorrida é calculada a partir do número de voltas multiplicado pelo perímetro da esfera (33).

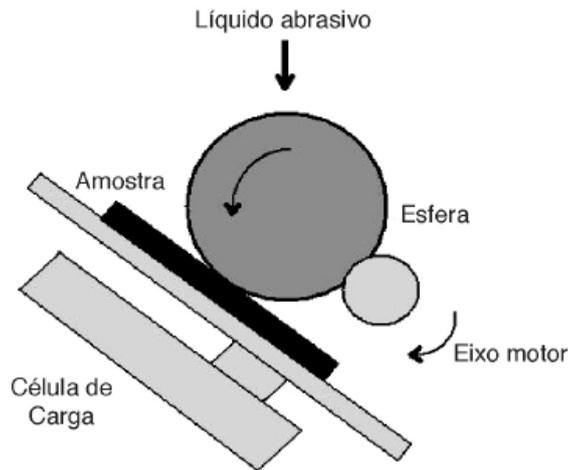


Figura 7 - Esquema de um equipamento para medidas de desgaste por microabrasão esférica - Calowear Tester (24).

3.5 **MEDIDAS EM TRIBÔMETRO TIPO PINO SOBRE DISCO**

O ensaio de pino sobre disco é uma técnica bastante utilizada para investigar propriedades tribológicas de materiais. O aparato do teste consiste basicamente de um "pino" em contato com um disco em rotação (Figura 8). Durante o teste, a partir de uma velocidade angular constante do disco e de uma carga (força normal) constante entre pino e disco, o coeficiente de atrito é continuamente monitorado (34). Mudanças no coeficiente de atrito, após terem sido atingidas as condições de equilíbrio, geralmente indicam uma mudança no mecanismo de desgaste. Sendo um ensaio tribológico, o teste leva em consideração o par pino-disco, podendo ser foco da investigação qualquer uma das duas peças ou ambas.

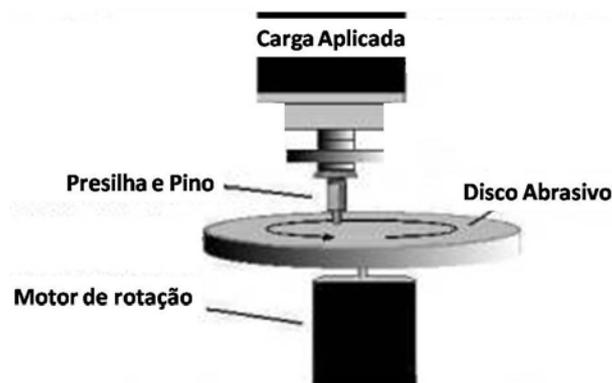


Figura 8 - Esquema de um tribômetro tipo pino sobre disco (36).

Os ensaios de pino sobre disco foram realizados em um equipamento Plint Modelo TE 79 Multi-Axis Tribology Machine, presente no Laboratório de Conformação Nanométrica da Ufrgs. A frequência de rotação utilizada foi de 400 rpm, a carga aplicada foi de 10 N, o raio médio (raio entre o centro do disco em rotação e o centro da amostra, ou seja, do pino) foi de 6,00 mm e o tempo de ensaio foi de 30 minutos. Foram realizados os testes apenas nas amostras de alumina e zircônia parcialmente estabilizada, por serem os materiais utilizados como insertos em *pigs* testados em campo.

3.6 *ENSAIO DE PERDAS EM PONTEIRAS POR DESGASTE - PPD*

O ensaio de perda em ponteiras por desgaste (PPD) foi desenvolvido no presente trabalho com o intuito de testar insertos cerâmicos em condições mais próximas possíveis das reais, já que não existe um ensaio normatizado para avaliação de dispositivos de inspeção de dutos. Foi projetado e construído um equipamento capaz de permitir a variação de parâmetros importantes como, por exemplo: tempo de teste, carga aplicada, velocidade e número de voltas. Esta etapa do trabalho como um todo, desde o desenvolvimento do equipamento até os valores obtidos dos ensaios, está descrita em detalhes na seção de resultados.

3.7 *TESTES DE CAMPO*

Três testes de campo foram realizados no Rio de Janeiro em um *pig* de 16 polegadas, onde foram colados os insertos cerâmicos de alumina em metade do número de hastes metálicas. Os *pigs* percorreram, aproximadamente, 215, 250 e 468 quilômetros. A avaliação do desgaste foi feita visualmente, comparando-se a perda de material das hastes e dos insertos.

3.8 *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFRGS). Para a revelação de grão,

necessária para o estudo da microestrutura dos materiais cerâmicos, foi feito um tratamento térmico em uma rampa com patamar de 1400°C por 1,5 h. (35).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho. A apresentação destes resultados começará pela caracterização das amostras, seguida do estudo realizado sobre a geometria dos insertos, construção e ensaios do equipamento de PPD e finalmente o teste de campo realizado pela Petrobras.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Alumina

Os valores típicos de retração linear das amostras produzidas usando diferentes técnicas de conformação e diferentes rampas de sinterização são apresentados na Tabela VII. Eles estão de acordo com a literatura (36) e sugerem cuidados no projeto de peças fabricadas por diferentes técnicas de conformação. Nenhum efeito sistemático da rampa utilizada foi identificado, mas as peças moldadas por prensagem têm uma retração ligeiramente menor que as moldadas por colagem. Além disso, pequenas variações podem ocorrer em função da geometria da peça a ser produzida e, em alguns casos, já existe uma retração pequena, mas importante, após o processo de pré-sinterização. Isto é especialmente relevante em processos que envolvem acabamento e/ou usinagem nesta etapa de fabricação da peça. As avaliações das retrações foram realizadas através de medidas dos diâmetros das amostras antes e depois da etapa de sinterização.

Tabela VII - Retração linear das amostras de alumina.

Amostra	Retração [%]
ALC01	16,0 (0,1)
ALC02	16,0 (0,1)
ALP01	15,2 (0,1)
ALP02	15,4 (0,2)

Os resultados das medidas de densidade aparente e os percentuais de porosidade aberta e fechada são mostrados na Tabela VIII. Pode-se observar, através da baixa porosidade e densidade próxima da densidade teórica, a excelente sinterização obtida. As amostras conformadas por moldagem por injeção apresentaram uma densidade mais baixa possivelmente pela presença de poros causados pela eliminação dos ligantes na fase de pré-sinterização. Como seria esperado, as amostras sinterizadas através da rampa 02 (mais lenta e temperatura final mais alta) apresentaram uma densidade mais elevada. No entanto, a análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 9 - Figura 12) revela que esse aumento de densidade, associado principalmente à diminuição de poros intergranulares, ocorreu à custa de um significativo crescimento dos grãos. No caso da amostra produzida por colagem de barbotina, o tamanho médio de grão aumentou de 2 μm , quando a rampa 01 foi usada (Figura 9), para 6 μm , com a rampa 02 (Figura 10). Esse fenômeno fica também evidenciado nas amostras produzidas por prensagem uniaxial (Figura 11 e Figura 12).

Tabela VIII - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de alumina.

Amostra	μ_{aparente} (% DT)*	PA (vol %)	PF (vol %)
ALC01	96,0 (0,3)	< 0,6	4,0 (1,1)
ALC02	97,9 (0,2)	< 0,4	2,1 (0,9)
ALP01	95,4 (0,1)	< 0,4	4,6 (0,7)
ALP02	96,7 (0,1)	< 0,2	3,3 (0,6)
ALI-BP	94,7 (0,4)	< 1,1	5,2 (1,8)
ALI-AP	93,0 (1,0)	< 2,2	7,0 (3,5)
*A densidade teórica usada foi de 3,98 g/cm ³ , dada pelo fornecedor.			

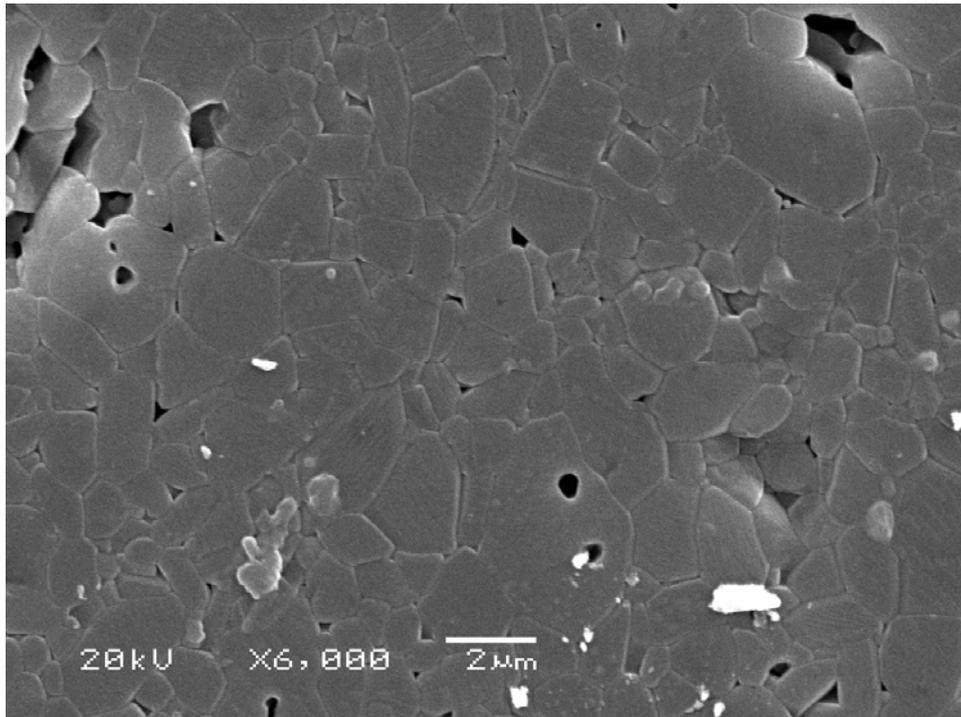


Figura 9 – Imagem de MEV da amostra ALC01, com magnificação de 6000x.

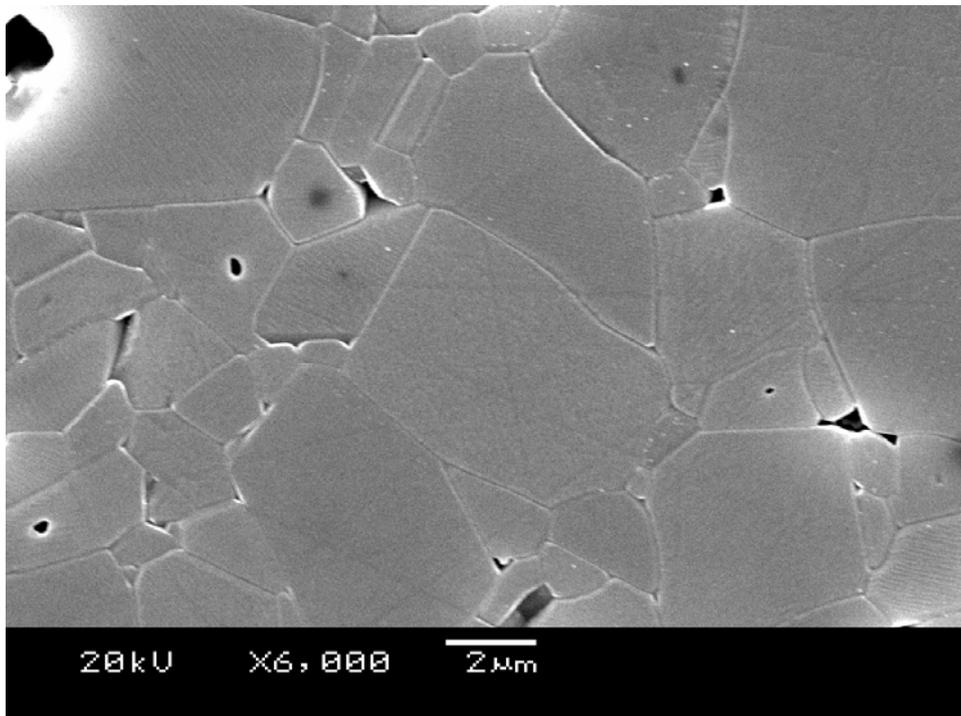


Figura 10 – Imagem de MEV da amostra ALC02 com magnificação de 6000x.

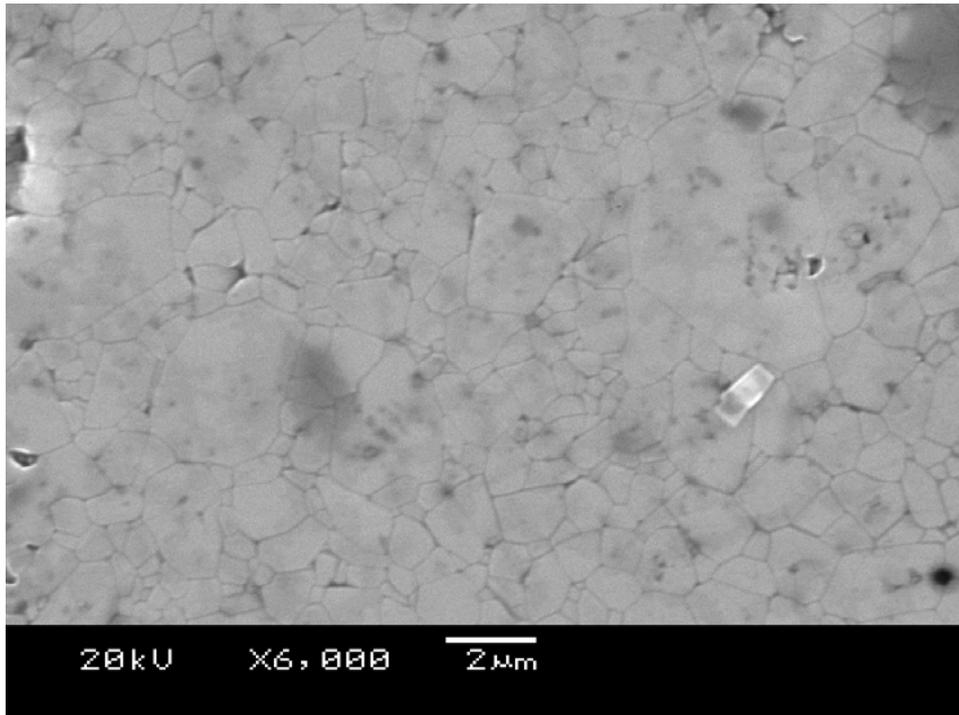


Figura 11 – Imagem de MEV da amostra ALP01 com magnificação de 6000x.

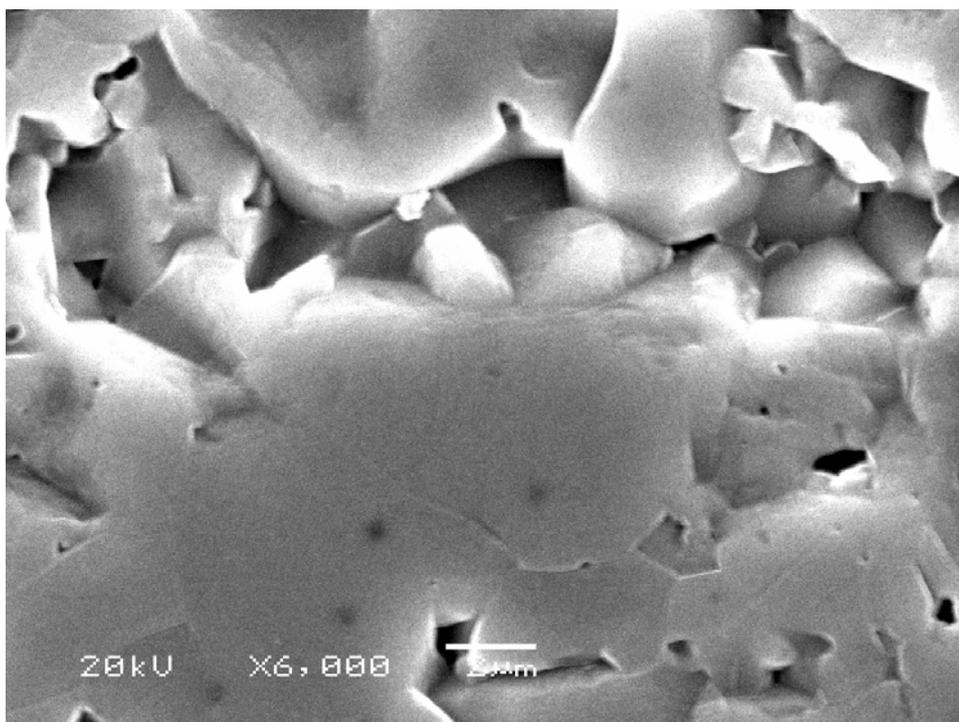


Figura 12 – Imagem de MEV da amostra ALP02 com magnificação de 6000x.

Os valores de dureza obtidos para todas as amostras de alumina são apresentados na Figura 13. Esses resultados, que estão de acordo com aqueles apresentados na literatura para sinterizados de alumina de alta qualidade, confirmam a excelente sinterização das amostras, já indicada pelos valores de

densidade obtidos. As amostras produzidas com a rampa 02, o que inclui as amostras moldadas por injeção, apresentaram uma dispersão significativamente maior nos valores de dureza. As amostras injetadas em alta e baixa pressão apresentaram valores médios de dureza semelhantes, mas um pouco menores que os das amostras produzidas por colagem ou prensagem. Esta pequena diferença está, provavelmente, ligada à menor densificação mostrada pelas mesmas.

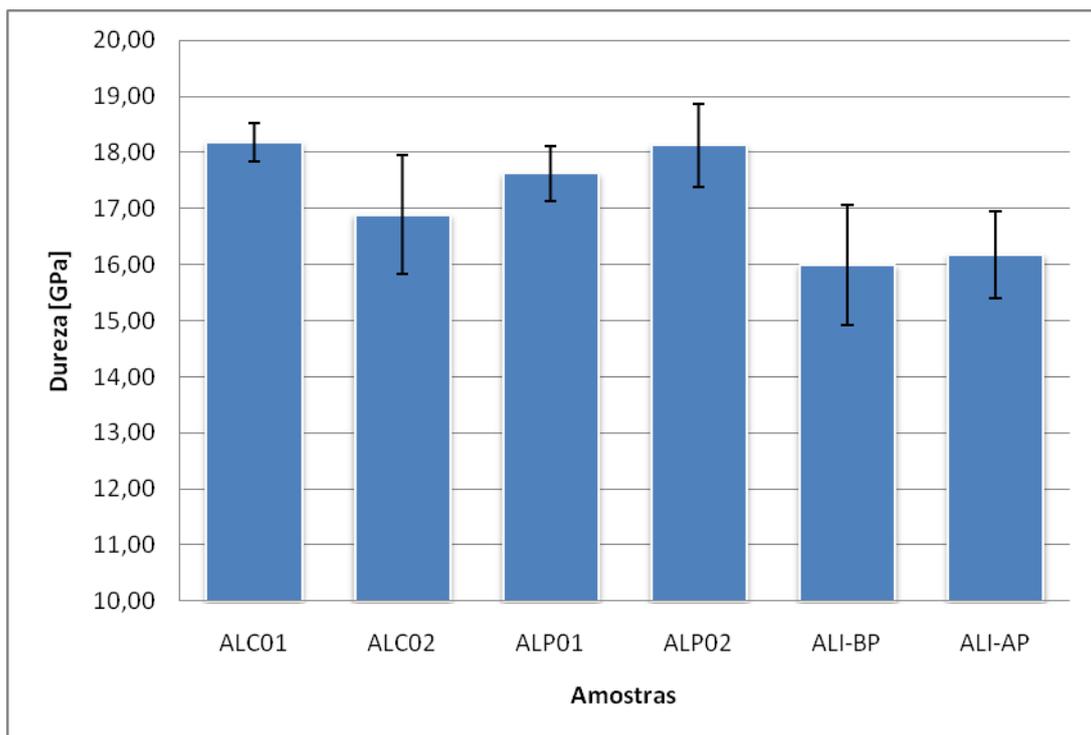


Figura 13 - Dureza Vickers das amostras de alumina.

As imagens de microscopia óptica das impressões de dureza indicaram que, de maneira geral, as amostras de alumina apresentaram razoável tenacidade. Entretanto, em alguns casos, pode-se observar o surgimento de pequenas trincas nos vértices da impressão. Em alguns casos, é possível notar até mesmo lascamento de material. (Figura 14)

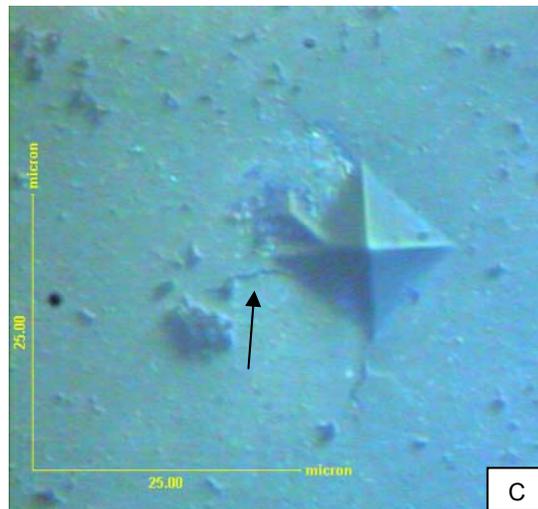
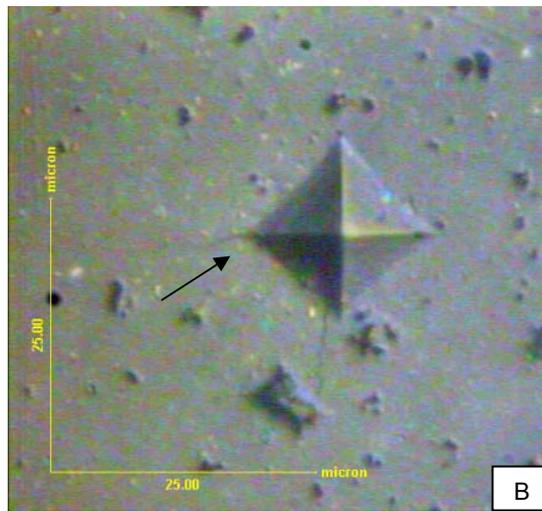
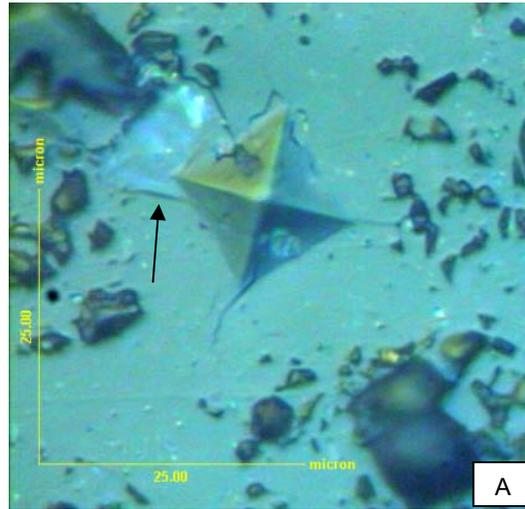


Figura 14 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na alumina. Nas setas, as trincas geradas, ocorrendo até mesmo arrancamento de material. A) Amostra ALC01. B) Amostra ALP01. C) Amostra ALP02.

4.1.2 Zircônia Parcialmente Estabilizada

Todas as amostras de zircônia parcialmente estabilizada apresentaram retrações muito semelhantes, ainda que as produzidas por prensagem uniaxial tenham retraído menos (Tabela IX). Foi verificada uma diferença pequena, mas sistemática entre os valores de retração das amostras sinterizadas em diferentes rampas. A rampa 02, de maior temperatura, provocou uma retração maior nas amostras.

Tabela IX - Retração linear das amostras de zircônia parcialmente estabilizada.

Amostra	Retração [%]
ZPC01	22,2 (0,2)
ZPC02	22,8 (0,2)
ZPP01	21,1 (0,3)
ZPP02	21,7 (0,3)

As densidades aparentes obtidas apresentaram valores acima dos 99% da densidade teórica, com exceção da ZPC01 com 98,6% (Tabela X).

As micrografias estão de acordo com os resultados das densidades, indicando baixíssima porosidade e excelente sinterização de todas as amostras (Figura 15 -Figura 18).

Tabela X - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das zircônias parcialmente estabilizada.

Amostra	μ_{aparente} (% DT*)	PA (vol %)	PF (vol %)
ZPC01	98,6 (0,2)	< 0,5	1,3 (1,0)
ZPC02	99,0 (0,2)	< 0,3	0,6 (0,7)
ZPP01	99,2 (0,4)	< 0,8	0,7 (1,4)
ZPP02	99,5 (0,2)	< 0,4	0,4 (0,7)

*A densidade teórica usada foi de 6,05 g/cm³, dada pelo fornecedor.

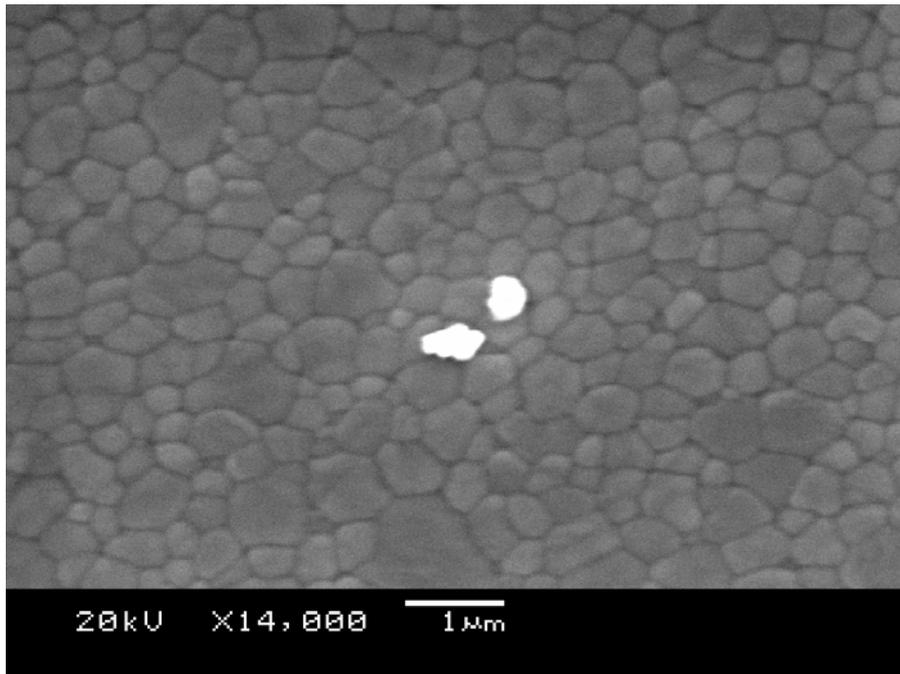


Figura 15 – Imagens de MEV da amostra ZPC01 com magnificação de 14000x

As imagens de microscopia eletrônica revelam grãos significativamente maiores nas amostras sinterizadas usando a rampa 02 (maior temperatura), mas o crescimento não foi tão importante como aquele observado para as amostras de alumina. Na Figura 16, é ilustrada a morfologia de grãos obtida para a amostra produzida por colagem de barbotina. O uso de diferentes técnicas de conformação não produziu nenhuma alteração significativa na microestrutura do material.

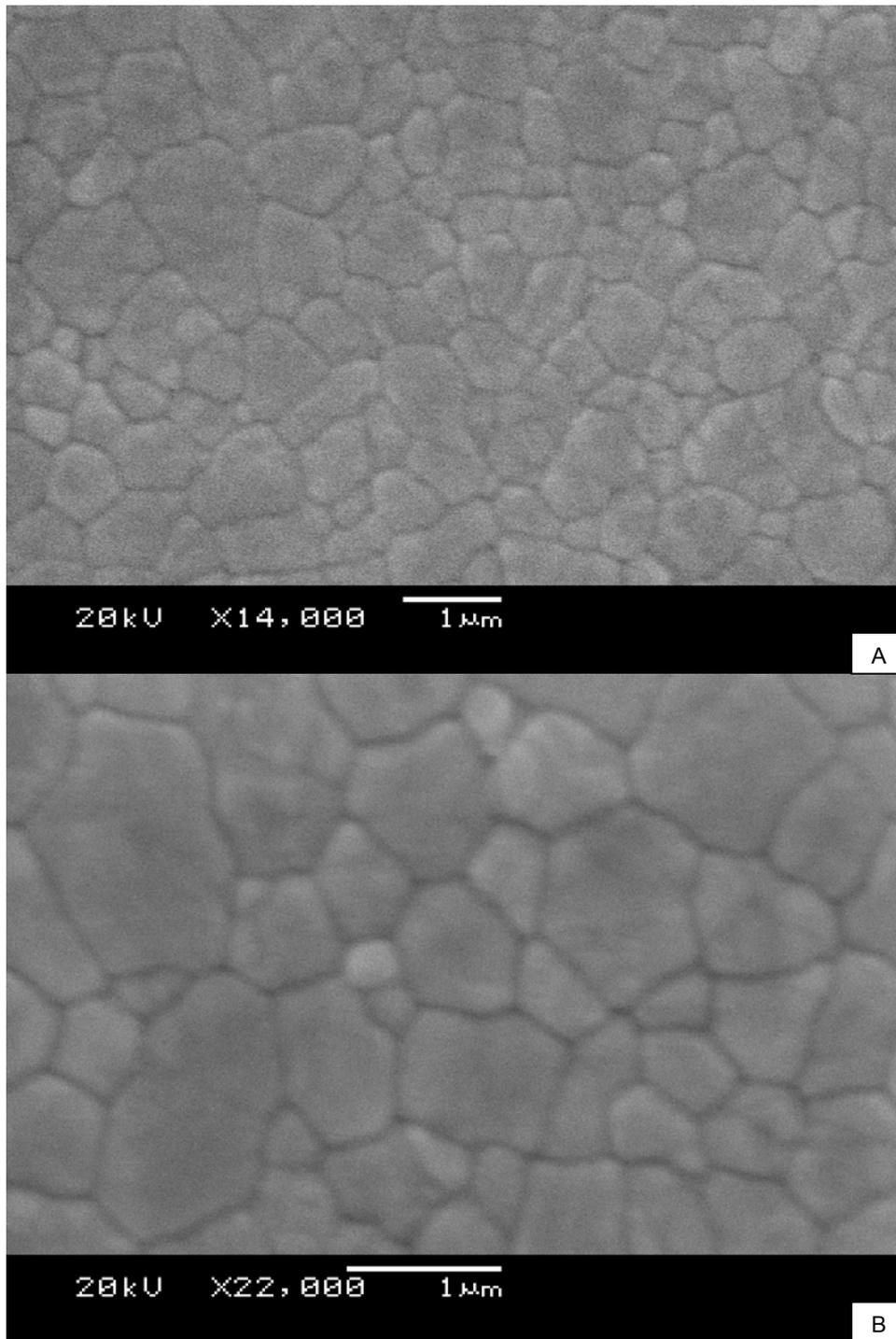


Figura 16 – Imagens de MEV da amostra ZPC02. A) Magnificação de 14000x. B) Magnificação de 22000x.

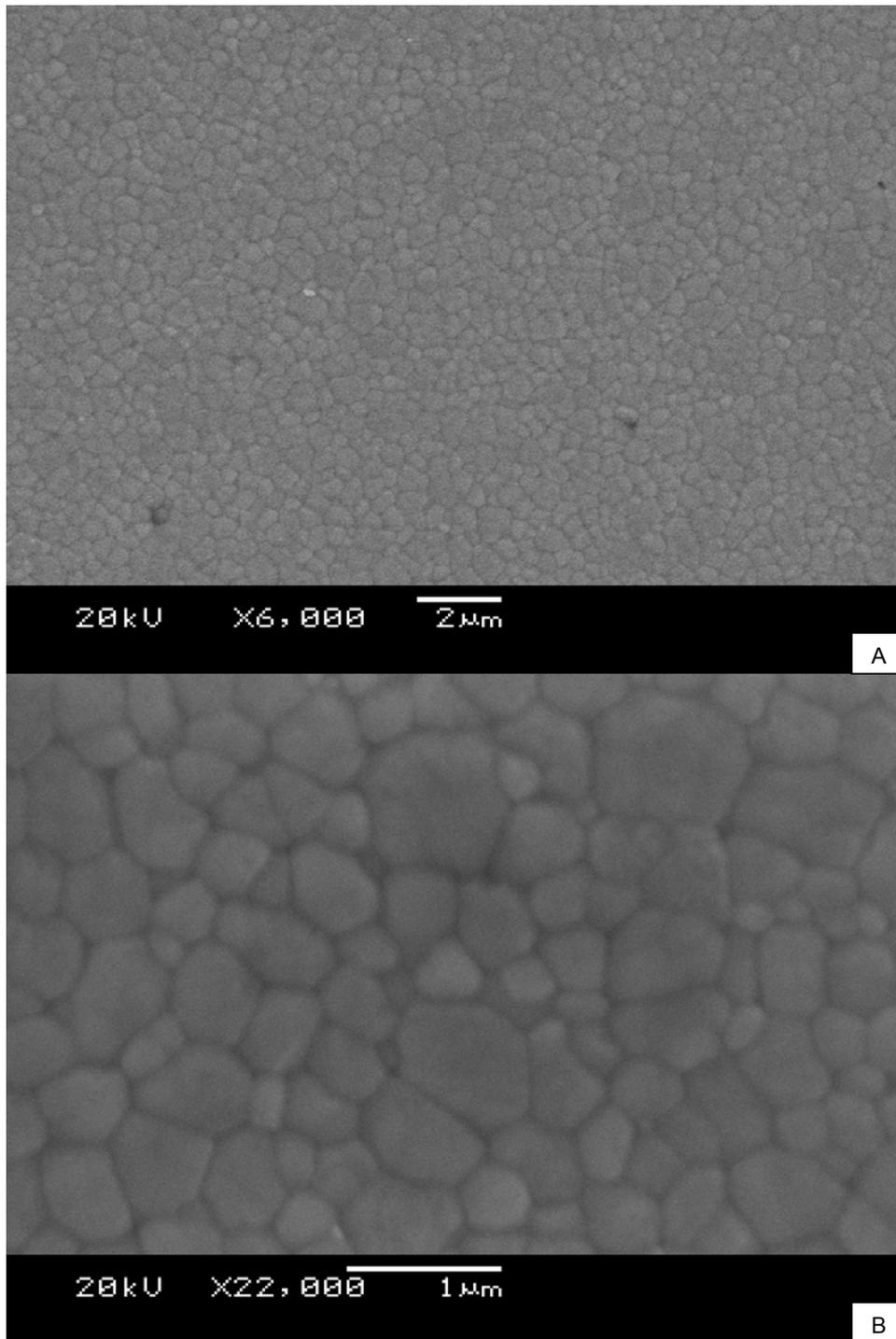


Figura 17 – Imagens de MEV da amostra ZPP01. A) Magnificação de 6000 x. B) Magnificação de 22000x.

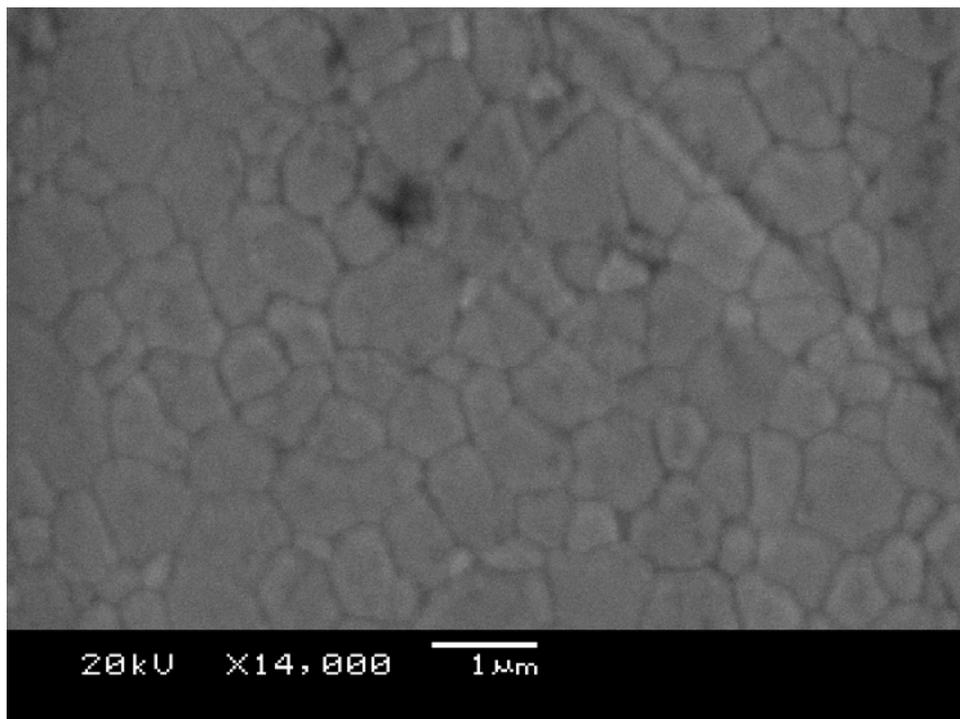


Figura 18 – Imagem de MEV da amostra ZPP02, com magnificação de 14000x.

Os resultados de dureza apresentados na Figura 19 mostram semelhança entre todas as amostras, também não indicando efeito significativo da técnica de conformação ou da rampa de sinterização. Os valores estão de acordo com a literatura (37). Nota-se também uma maior dispersão de valores e uma dureza média ligeiramente menor para as amostras sinterizadas com a rampa 02, que possuem um maior tamanho médio de grão.

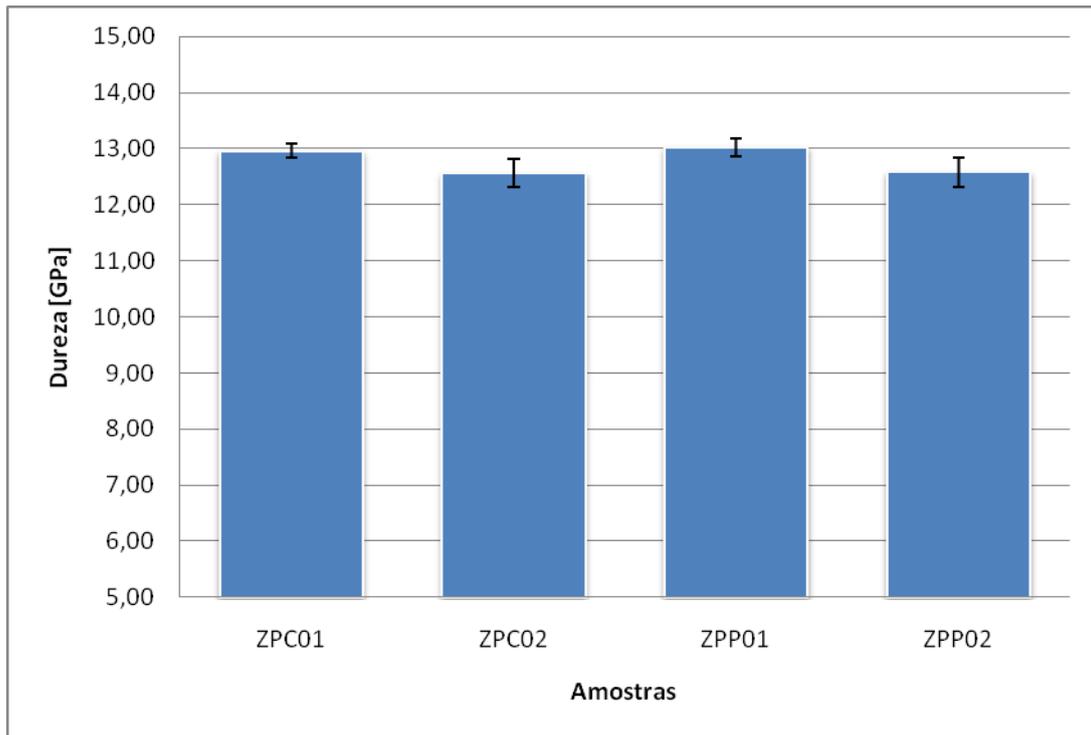


Figura 19 - Dureza Vickers das amostras de zircônia parcialmente estabilizada.

Na Figura 20 estão imagens de microscopia óptica de impressões típicas na superfície de duas amostras de zircônia parcialmente estabilizada, mostrando a maior tenacidade quando comparada à alumina. Nenhuma trinca é observada nos vértices das impressões, que apresentam bordas extremamente bem definidas.

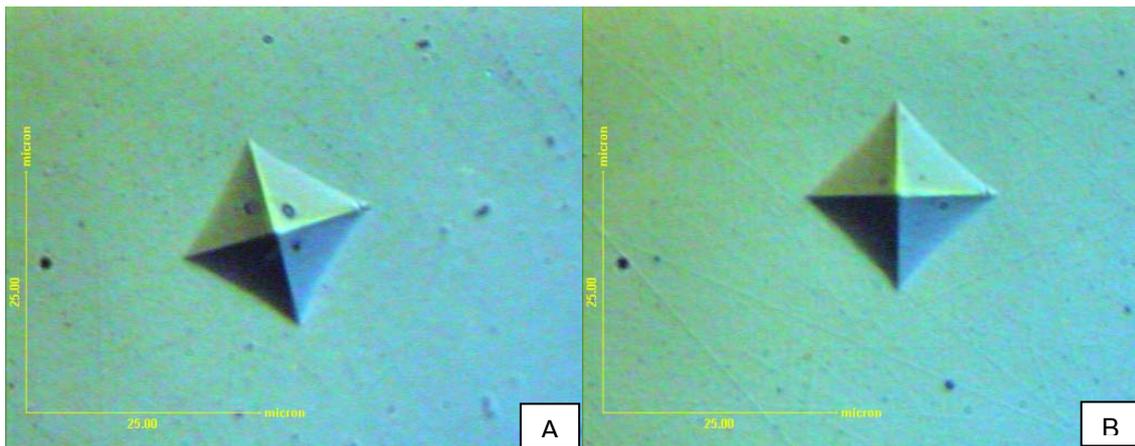


Figura 20 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na zircônia parcialmente estabilizada.
A)ZPC01 B)ZPP01

4.1.3 Zircônia Totalmente Estabilizada

As retrações medidas nas amostras de zircônia totalmente estabilizada não apresentaram variações significativas em função das técnicas de conformação ou rampa de sinterização. Os valores ficaram em torno de 25%, apesar de não serem estatisticamente representativos em função do reduzido número de amostras produzido.

As densidades medidas mostram que foi atingido um alto grau de sinterização para as amostras de zircônia totalmente estabilizada, especialmente para as amostras produzidas por prensagem uniaxial, como está mostrado na Tabela XI. As amostras produzidas por colagem de barbotina mostraram valores elevados, mas menores, de densidade. A baixa porosidade das peças produzidas é mostrada também pelas micrografias de MEV (Figura 21 a Figura 24), a partir das quais pode ser confirmada que a porosidade, quando presente, é essencialmente associada à retenção de poros fechados.

Tabela XI - Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de zircônia totalmente estabilizada.

Amostra	μ_{aparente} (% DT*)	PA (vol %)	PF (vol %)
ZTC01	97,3 (0,1)	< 0,2	2,1 (0,5)
ZTC02	97,4 (0,6)	< 1,1	2,0 (1,9)
ZTP01	99,9 (0,2)	< 0,3	< 0,7
ZTP02	99,7 (0,7)	< 1,3	< 2,1

*A densidade teórica usada foi de 5,90 g/cm³, dada pelo fornecedor.

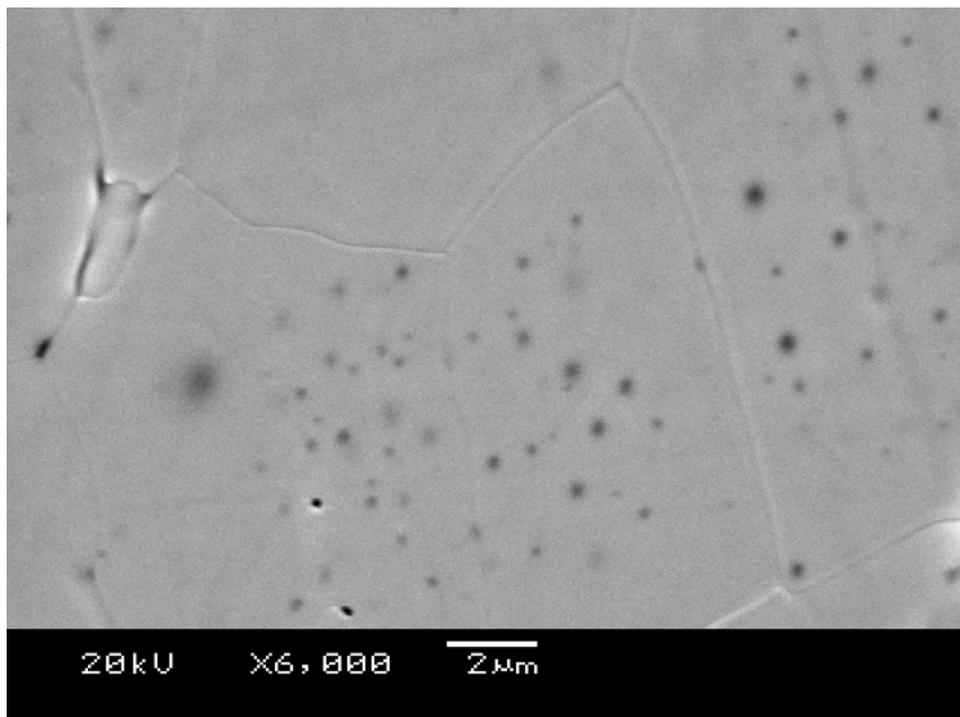


Figura 21 -- Imagens de MEV da amostra ZTC01 com magnificação de 6000x.

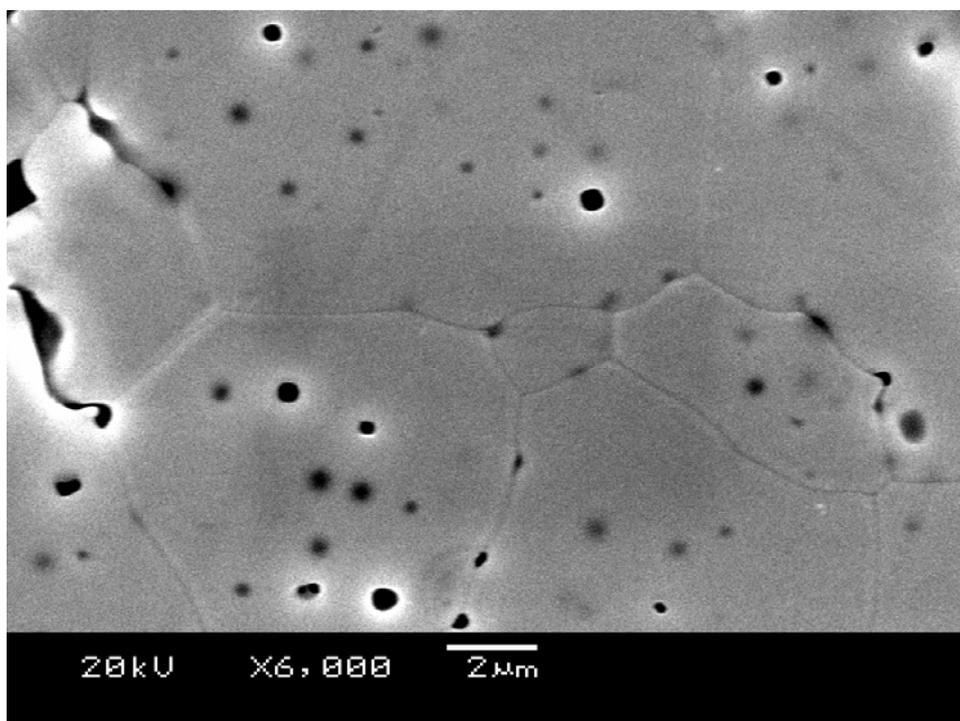


Figura 22 -- Imagens de MEV da amostra ZTC02 com magnificação de 6000x.

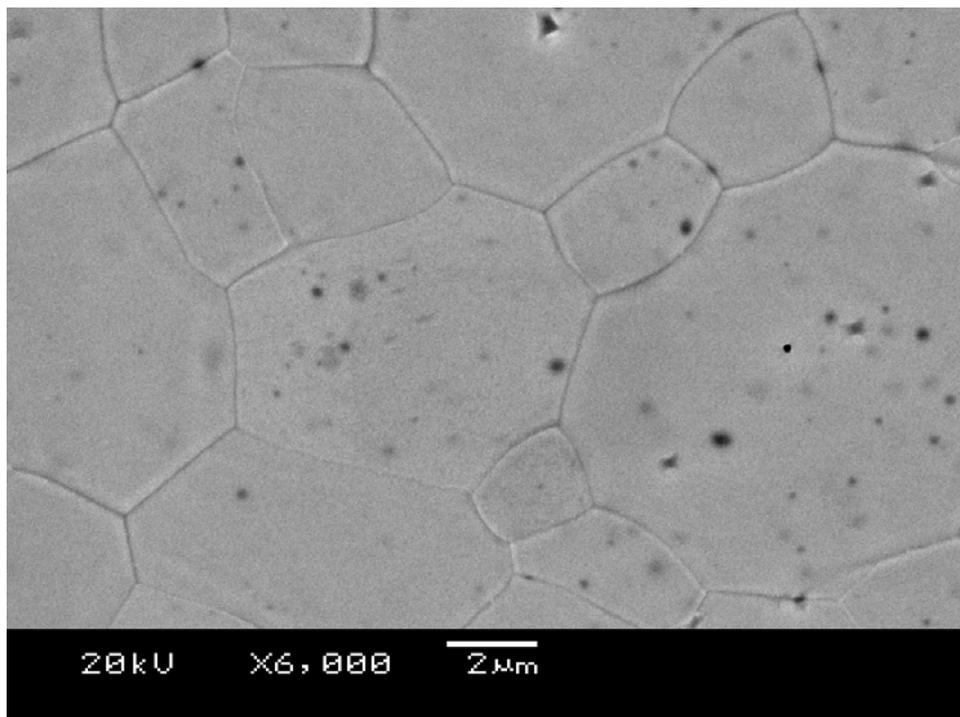


Figura 23 – Imagens de MEV da amostra ZTP01 com magnificação de 6000x.

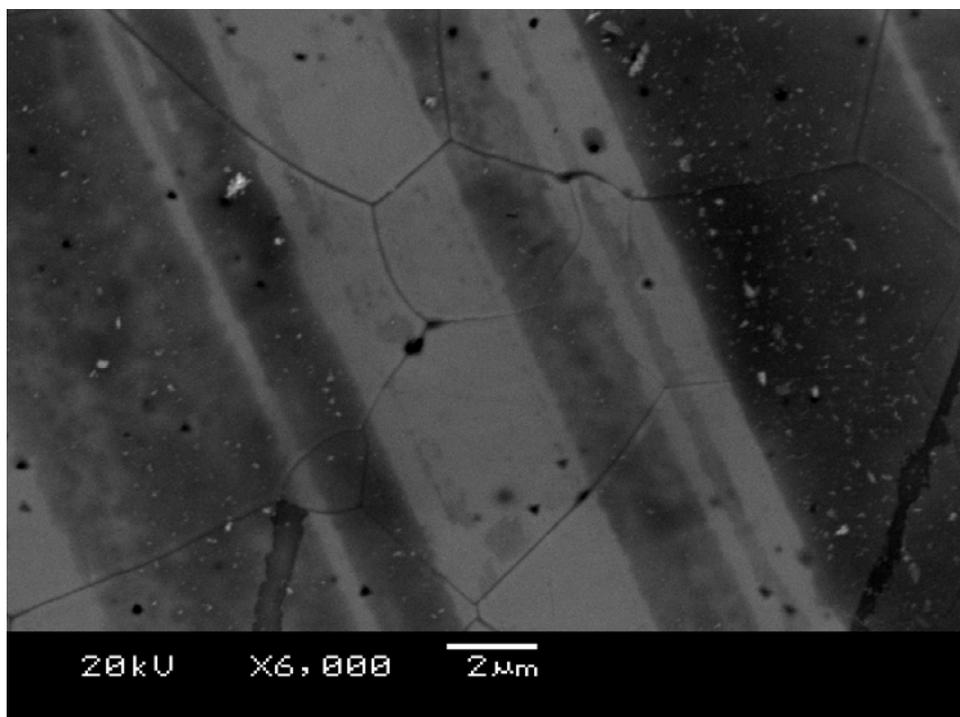


Figura 24– Imagens de MEV da amostra ZTP02 com magnificação de 6000 x.

Os valores de dureza encontrados estão de acordo com a literatura e mostram pouca influência da técnica utilizada na conformação das peças.

(Figura 25) (37). Existe uma maior dispersão dos valores nas amostras produzidas por colagem de barbotina, sinterizadas com a rampa 02. No caso das amostras produzidas por prensagem uniaxial, essa dispersão é da mesma ordem de grandeza, enquanto a dureza média é ligeiramente maior para a amostra sinterizada com a rampa 02. Esse fato provavelmente está associado ao crescimento significativo dos grãos desta amostra já quando sinterizada na rampa 01.

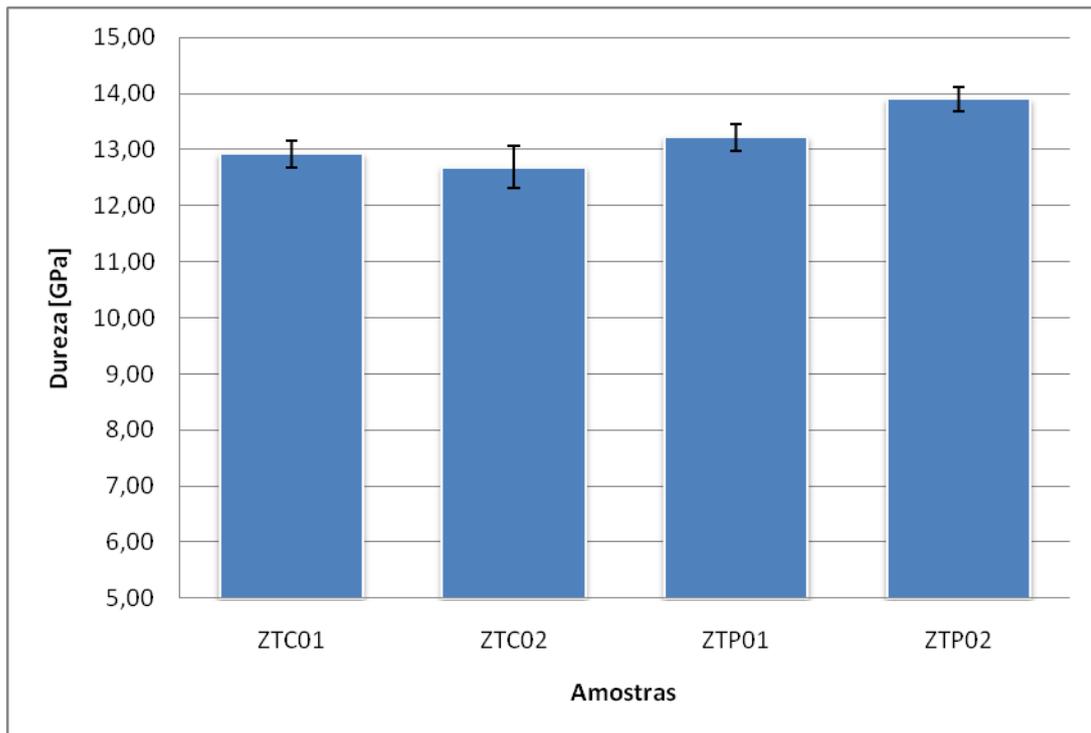


Figura 25 - Dureza Vickers das amostras de zircônia totalmente estabilizada.

Como podemos observar na imagem de microscopia óptica (Figura 26), este material possui menor tenacidade, quando comparado à zircônia parcialmente estabilizada. Longas trincas foram geradas a partir dos vértices da marca de dureza. Este comportamento foi verificado em todas as amostras de zircônia totalmente estabilizada, que não possuem o mecanismo de retenção de trincas, típico da zircônia parcialmente estabilizada.

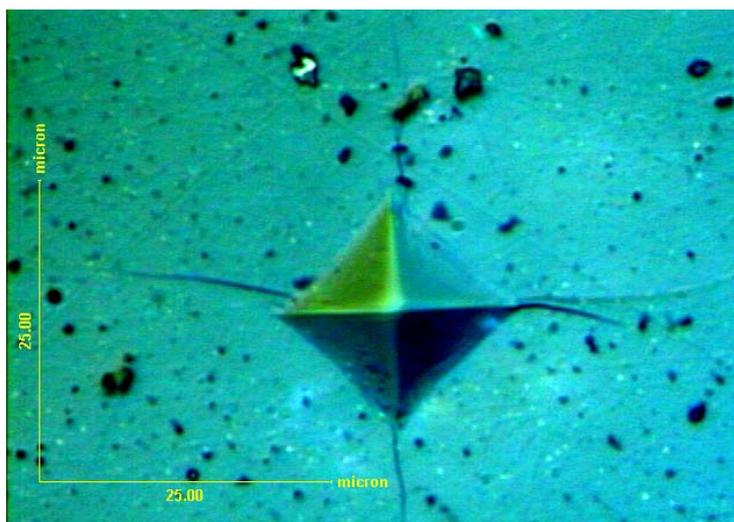


Figura 26 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na zircônia totalmente estabilizada.

4.1.4 Alumina – Zircônia

As retrações para as amostras de alumina-zircônia mostraram uma dependência importante com a técnica de conformação. O compósito conformado por colagem de barbotina apresentou retração linear na faixa de 18,5%, enquanto as amostras produzidas por prensagem uniaxial apresentaram valores em torno de 15%. O efeito da rampa de sinterização, entretanto, não foi significativo. Um número maior de medidas deve ser realizado para a obtenção de valores quantitativos estatisticamente mais confiáveis.

Os valores obtidos para a densidade mostraram-se próximos do valor teórico da densidade calculado através da regra das frações mássicas, cujo resultado foi de 4,12 g/cm³ (Tabela XII). É possível perceber o baixo percentual de porosidade aberta para todas as amostras e um incremento sistemático da densidade, quando a rampa 02 foi usada.

Tabela XII – Densidades aparentes e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de zircônia totalmente estabilizada.

Amostra	μ_{aparente} (% DT*)	PA (vol %)	PF (vol %)
ALZC01	98,8 (0,3)	< 0,7	1,2 (1,3)
ALZC02	99,3 (0,2)	< 0,3	0,7 (0,7)
ALZP01	98,2 (0,1)	< 0,2	1,8 (0,6)
ALZP02	99,7 (0,2)	< 0,3	0,3 (0,7)

A densidade teórica usada foi de 4,12 g/cm³, calculada pela regra das frações mássicas.

Nas Figura 27 e Figura 28, são apresentadas micrografias da amostra ALZC01, que mostram sua excelente densificação e a boa dispersão obtida para as partículas de zircônia (grãos brancos) na alumina.

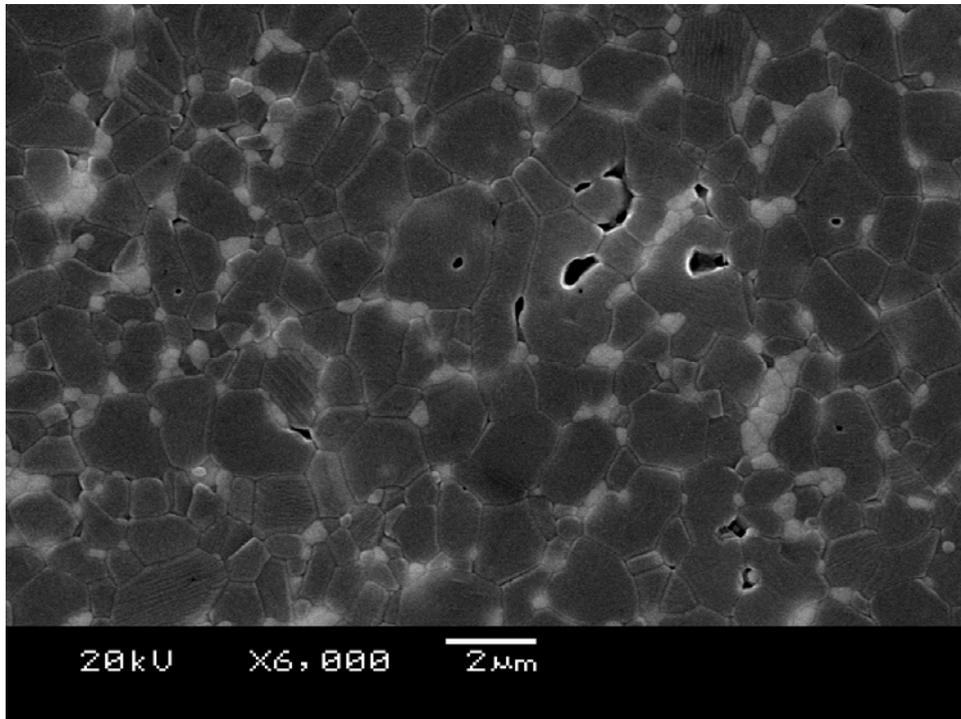


Figura 27 – Imagens de MEV da amostra ALZC01 com magnificação de 6000x

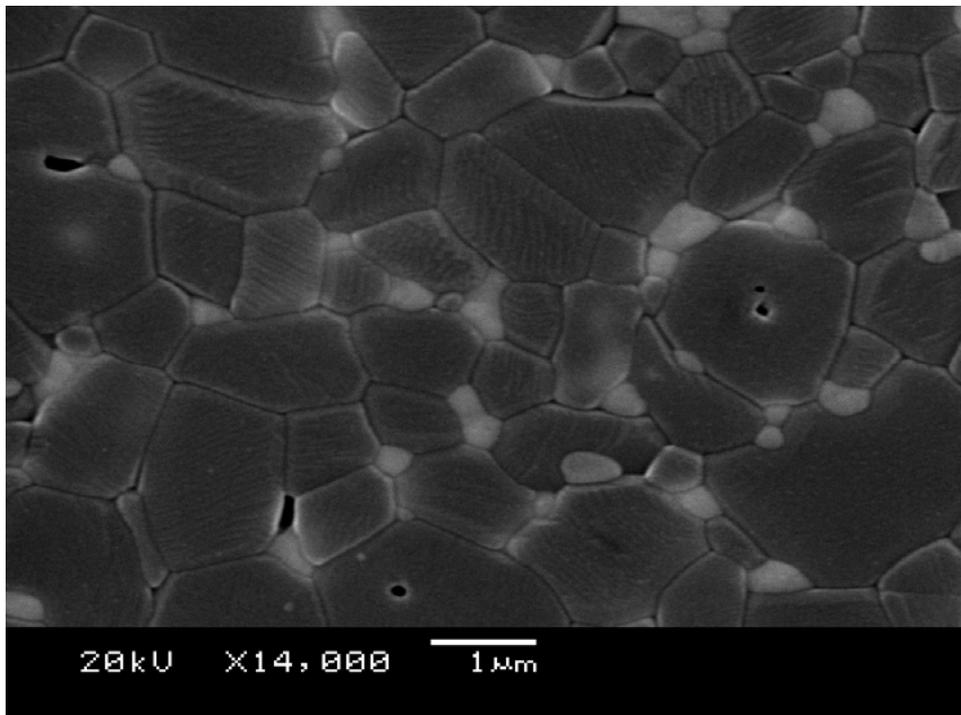


Figura 28 – Imagens de MEV da amostra ALZC01 com magnificação de 14000 x.

Nas Figura 29 e Figura 30 as micrografias da amostra ALZC02 mostram um crescimento de grão da alumina, mas que é muito menor do que foi observado para a amostra de alumina pura. A zircônia atuou como um controlador do crescimento de grão no caso da amostra produzida por colagem de barbotina.

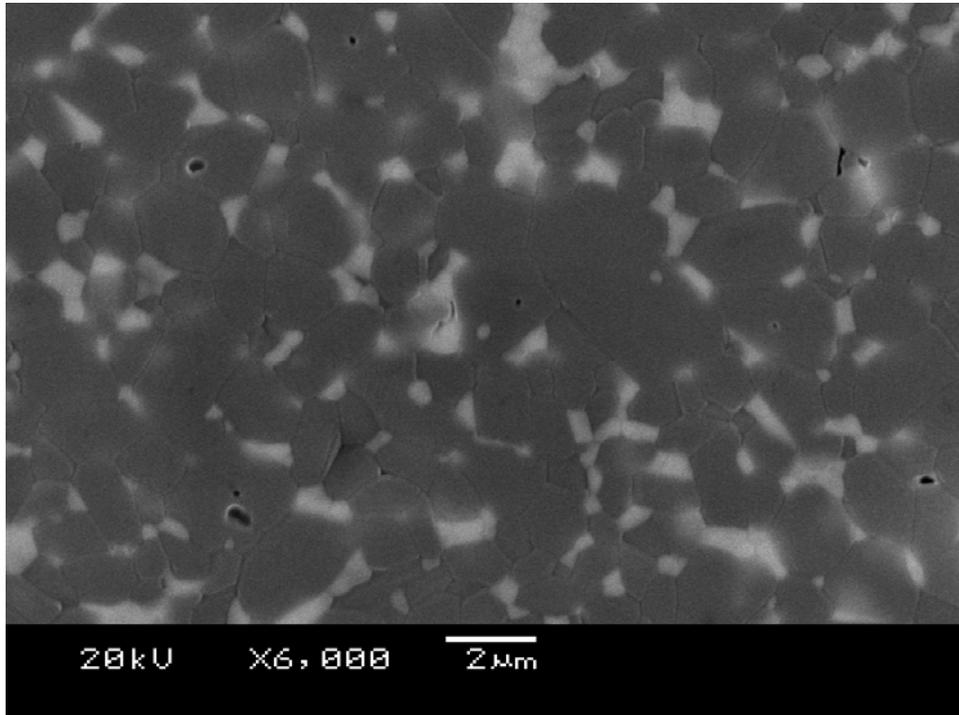


Figura 29 – Imagens de MEV da amostra ALZC02 com magnificação de 6000x.

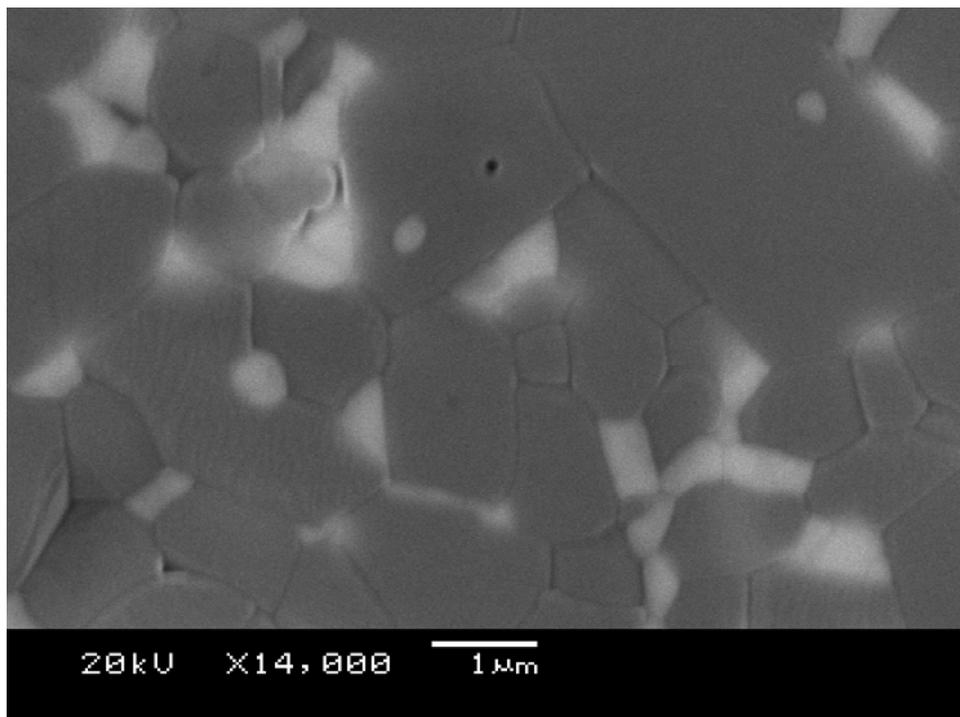


Figura 30 – Imagens de MEV da amostra ALZC02 com magnificação de 14000 x.

As micrografias das amostras ALZP01 e ALZP02 mostram uma microestrutura completamente diferente daquela observada para as amostras moldadas por colagem de barbotina. Os grãos de zircônia aglomeram-se em espécies de colônias, provavelmente associadas a uma dispersão não tão eficiente da zircônia na mistura de partida. (Figura 31 a Figura 33) Com o uso da rampa 02, além do crescimento significativo dos grãos de alumina (muito maior do que foi observado para a amostra produzida por colagem), observa-se uma distribuição mais uniforme e contínua dos grãos de zircônia. Isso acaba definindo ilhas de alumina bem sinterizada com dimensões de dezenas de micrometros, separadas por uma camada de zircônia com espessura menor que 15 μm .

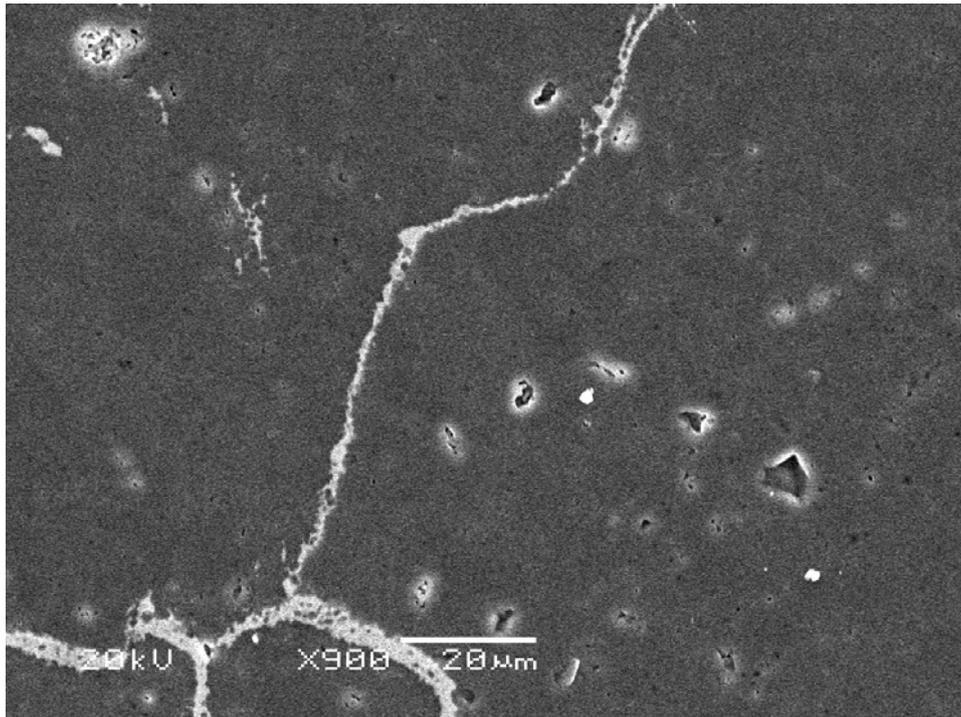


Figura 31 – Imagens de MEV da amostra ALZP01 com magnificação de 900 x.

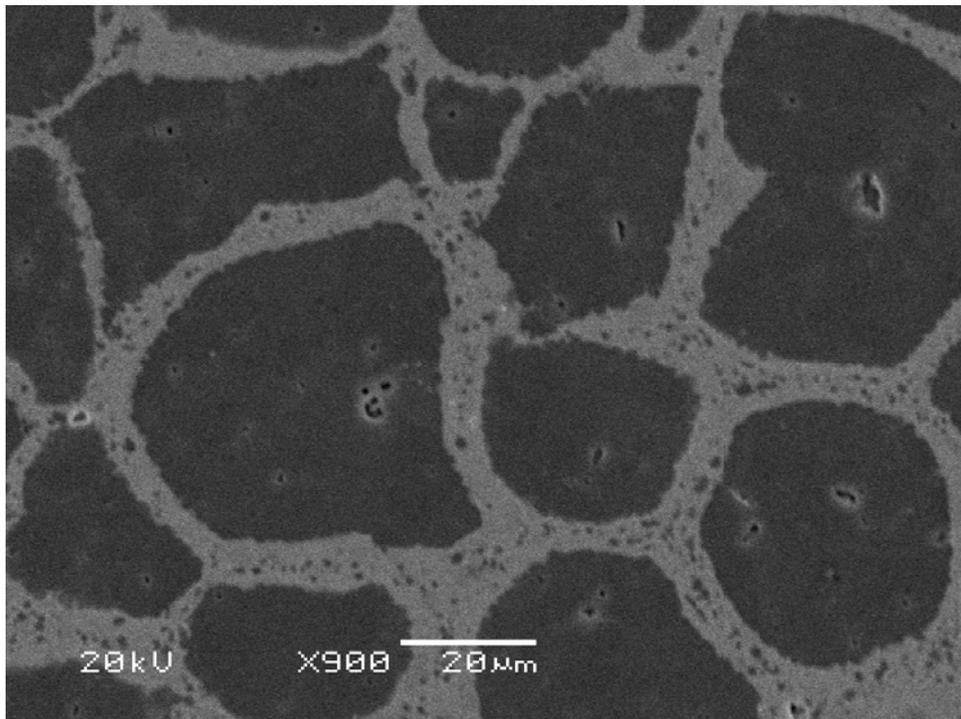


Figura 32 – Imagens de MEV da amostra ALZP02 com magnificação de 900 x

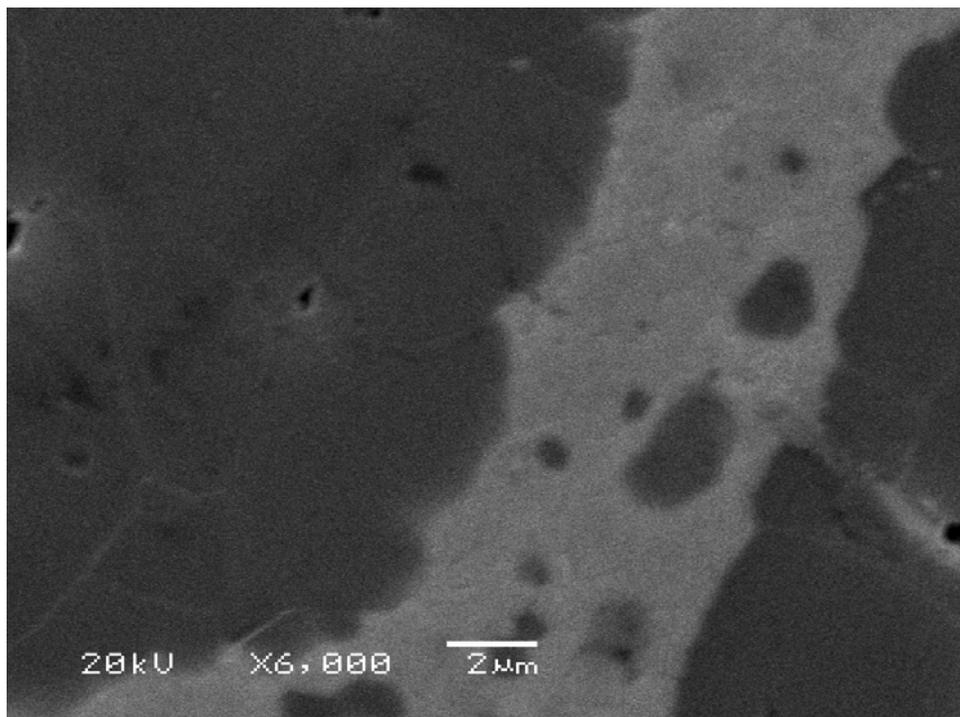


Figura 33 – Imagens de MEV da amostra ALZP02 com magnificação de 6000x.

Para amostras de alumina-zircônia, os valores de dureza medidos praticamente foram independentes da técnica de conformação e da rampa de sinterização, a não ser para a amostra ALZP02, a qual apresentou um valor um pouco menor que os demais (Figura 34). Nota-se a influência da alumina nesta propriedade, já que os valores se aproximam aos apresentados por ela, mas a dispersão observada não aumentou com o uso da rampa 02, como aconteceu no caso das amostras de alumina pura.

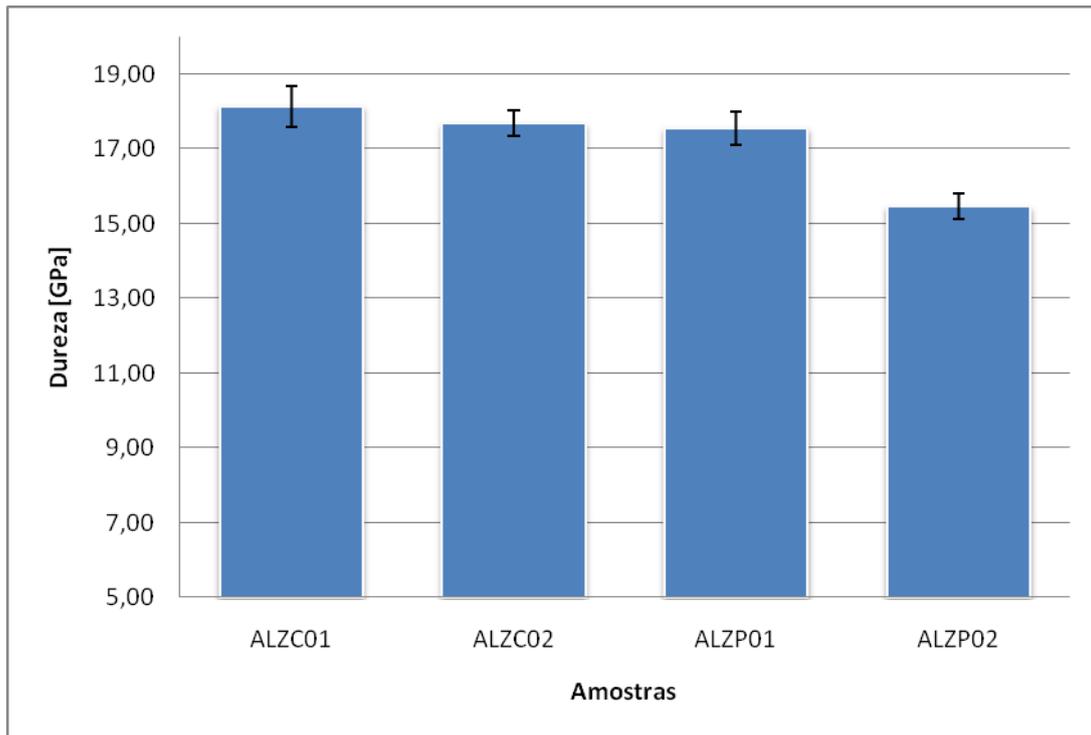


Figura 34 - Dureza Vickers das amostras de alumina-zircônia.

Como se pode observar nas imagens das impressões de dureza, a adição da zircônia parcialmente estabilizada contribuiu para um aumento na tenacidade do material. Podemos observar, na Figura 35, pequenas trincas em apenas dois vértices e de menor comprimento que as apresentadas na Figura 14, relacionadas às amostras de alumina pura. A maioria das amostras de alumina-zircônia não apresentou nem mesmo essas pequenas trincas nos vértices das impressões.

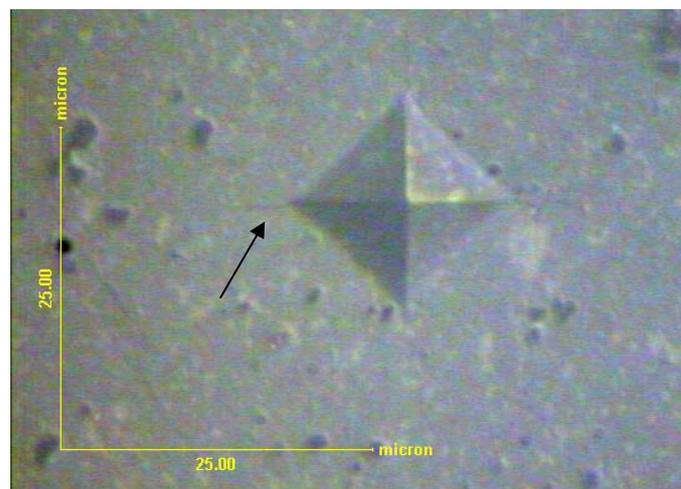


Figura 35 - Imagens de microscopia óptica de uma impressão Vickers na alumina-zircônia (ALZC01). Na seta, pequena trinca encontrada no vértice da impressão, na maioria das vezes não observável.

4.1.5 Mulita

As amostras de mulita produzidas por prensagem uniaxial não puderam ser analisadas em função de não terem permanecido íntegras após a sinterização. Isso indica que a técnica de mistura dos pós de alumina e sílica não foi efetiva para a produção das peças. Uma alternativa seria o uso do pó de mulita vindo diretamente do fabricante, com dispersão e homogeneidade controladas, ideais para a prensagem. Entretanto, este pó não estava disponível durante o tempo de realização deste trabalho.

A mulita é atrativa comercialmente aos fabricantes de cerâmica avançada também em função da pequena retração apresentada, normalmente não ultrapassando os 5%. Os resultados obtidos confirmam essa tendência.

As densidades das amostras (Tabela XIII) mostraram alta porosidade, confirmada pelas micrografias das Figura 36 e Figura 37, com uma diminuição da fração de porosidade aberta (interconectada), quando a rampa 02 foi usada.

Tabela XIII - Densidades e porosidades aberta (PA) e fechada (PF) das amostras de mulita.

Amostra	% DT*	% PA	% PF
MUC01	87,0 (0,1)	8,0 (0,2)	5,0 (0,6)
MUC02	86,8 (0,1)	3,4 (0,3)	9,7 (0,8)

*A densidade teórica usada foi de 3,00 g/cm³, calculada pela regra das frações mássicas.

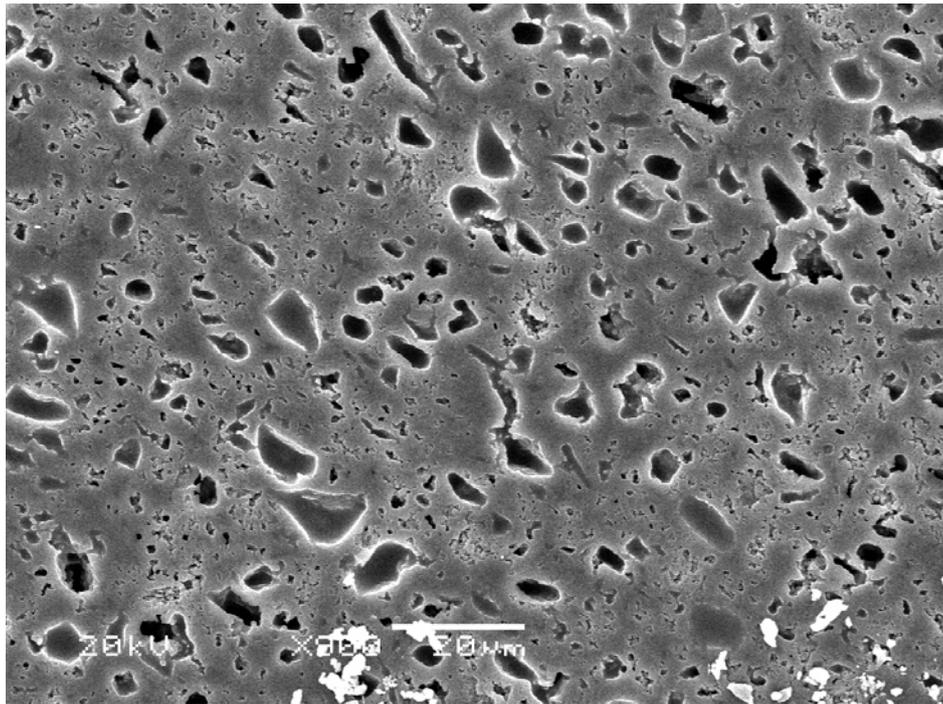


Figura 36 - Imagens de MEV da amostra MUC01 com magnificação de 900x

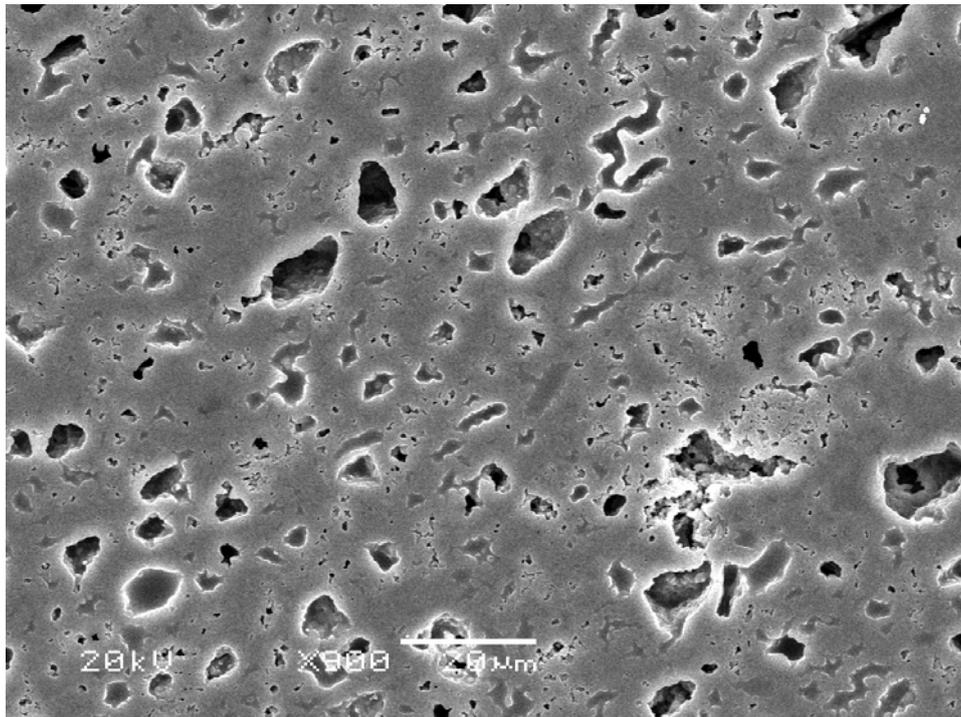


Figura 37 - Imagens de MEV da amostra MUC01 com magnificação de 900x

Nas imagens de MEV, além da porosidade acentuada, observa-se uma grande dificuldade em definir o contorno dos grãos. Isto ocorre em função da fase vítrea presente na amostra. Essa fase vítrea, inclusive, proporciona uma

perda significativa nas propriedades mecânicas da mulita, quando comparadas às outras cerâmicas estudadas neste trabalho.

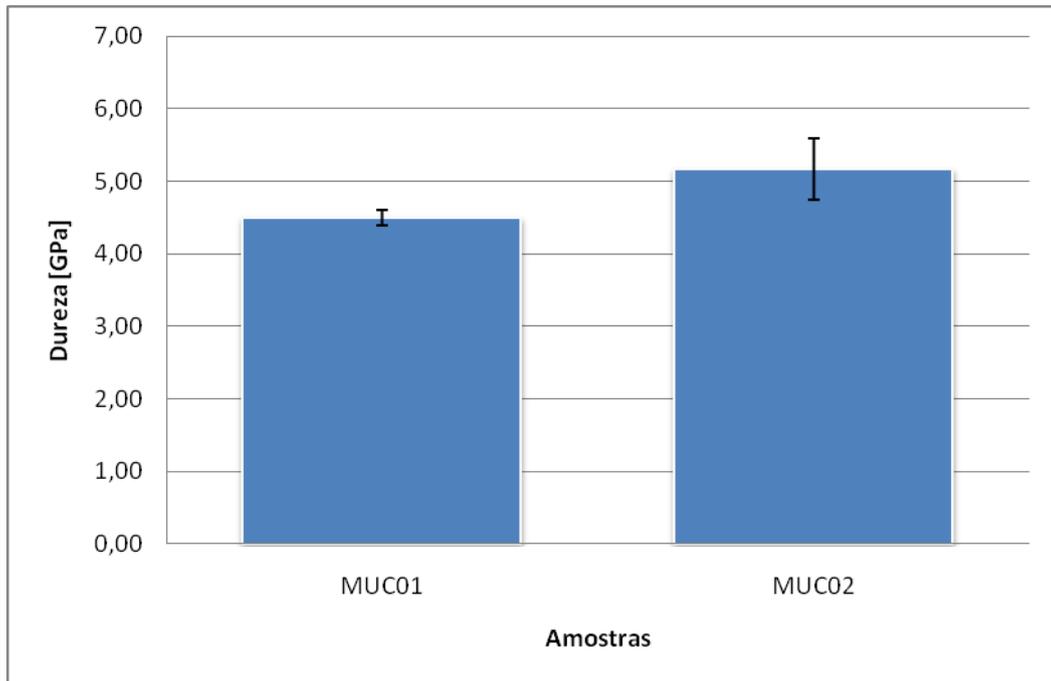


Figura 38 - Dureza Vickers das amostras de mulita.

Os valores de dureza apresentaram-se de acordo com a literatura, em torno dos 5 GPa (Figura 38). A amostra sinterizada usando a rampa 02 tem dureza média maior, mas apresenta uma maior dispersão dos valores medidos. (5)

4.2 *ENSAIOS TRIBOLÓGICOS*

4.2.1 **Pino sobre disco**

O ensaio de pino sobre disco foi realizado com o intuito de medir os coeficientes de atrito das amostras até então mais indicadas para a produção de insertos. As amostras foram a ALC02 e ZPC02 e os valores obtidos para o coeficiente de atrito estático e o coeficiente de atrito médio são apresentados na Tabela XIV.

Os resultados completos são mostrados no gráfico da Figura 39 e indicam que, além do coeficiente de atrito do par alumina-aço ser aproximadamente 50% maior que o da zircônia, apresenta uma variação consideravelmente maior. Essa variação no coeficiente de atrito torna-se menor

com o transcorrer do ensaio, fenômeno que não é percebido no ensaio com o pino de zircônia parcialmente estabilizada. Este fato provavelmente está relacionado com as diferentes microestruturas das amostras. Na Figura 10 a micrografia mostra a amostra de alumina com um tamanho maior de grão em relação à amostra de zircônia, mostrada na Figura 16. À medida que esses grãos maiores vão sendo arrancados da amostra, no decorrer do ensaio, seria esperada a introdução de um ruído significativamente maior na medida.

Tabela XIV - Coeficientes de atrito estático e cinético das amostras de alumina e zircônia parcialmente estabilizada. As medidas foram realizadas utilizando como contra-corpo discos de aço AISI 1020.

Material	μ_e	μ_c
Alumina	0,65	0,57
Zircônia Parcialmente Estabilizada	0,47	0,39

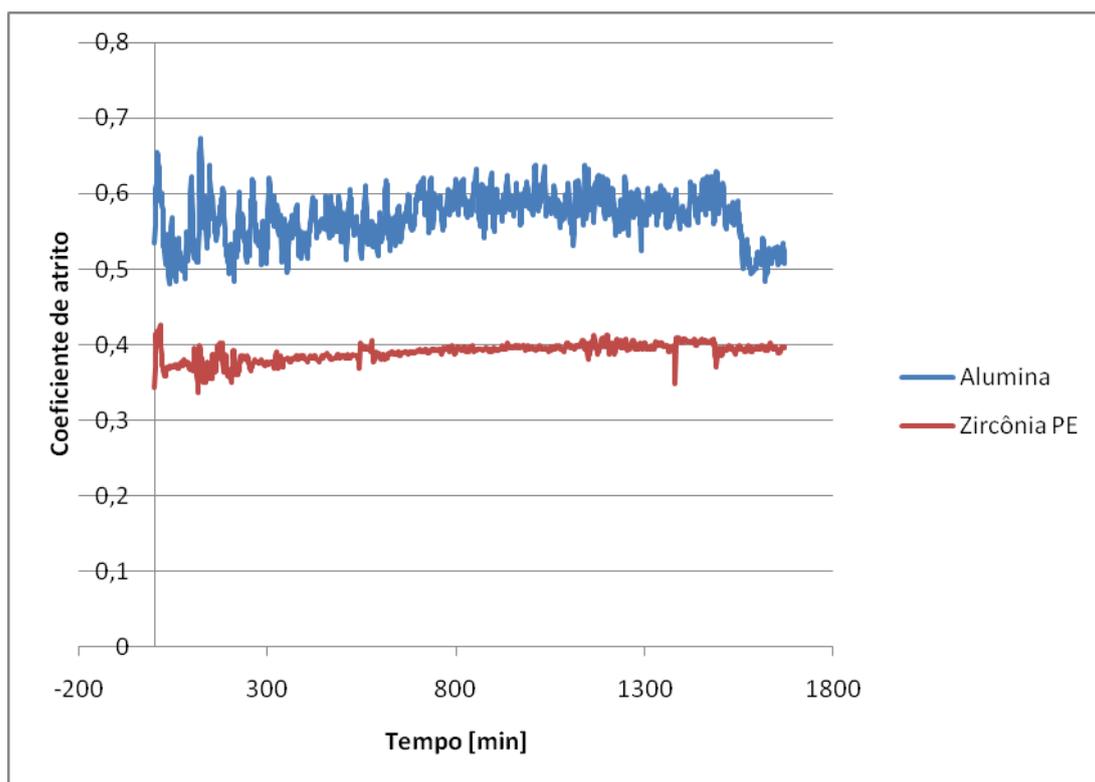


Figura 39 - Resultado do ensaio de pino sobre disco - variação do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio

Apesar do menor coeficiente de desgaste, a menor dureza da zircônia parcialmente estabilizada acaba tendo um reflexo decisivo no coeficiente de desgaste de componentes feitos com esse material. O maior desgaste da

zircônia é evidenciado nos ensaios de PPD e no coeficiente de desgaste medido no ensaio de desgaste micro-abrasivo (seções 4.2.2 e 4.3, a seguir). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (utilizando elétrons retro-espalhados), feitas nos pinos cerâmicos após os ensaios de pino sobre disco, são mostradas abaixo. A Figura 40 mostra o topo da ponteira de alumina usada como pino. A região de contato do componente com o disco de aço é evidenciada pela mancha clara (resíduos metálicos do disco) e nenhuma alteração de geometria é notada. Já na Figura 41, que mostra o topo da ponteira de zircônia parcialmente estabilizada, é possível perceber claramente o “faceamento” do componente cerâmico na região de contato com o disco. A incorporação de material do disco na ponteira (no caso da zircônia, a incorporação metálica aparece como manchas mais escuras) é significativamente menor do que na alumina. A grande incorporação de metal no pino de alumina foi identificada como sendo a possível origem da redução na variação do coeficiente de atrito da alumina com o transcorrer do ensaio, identificada nos resultados mostrados na Figura 42.

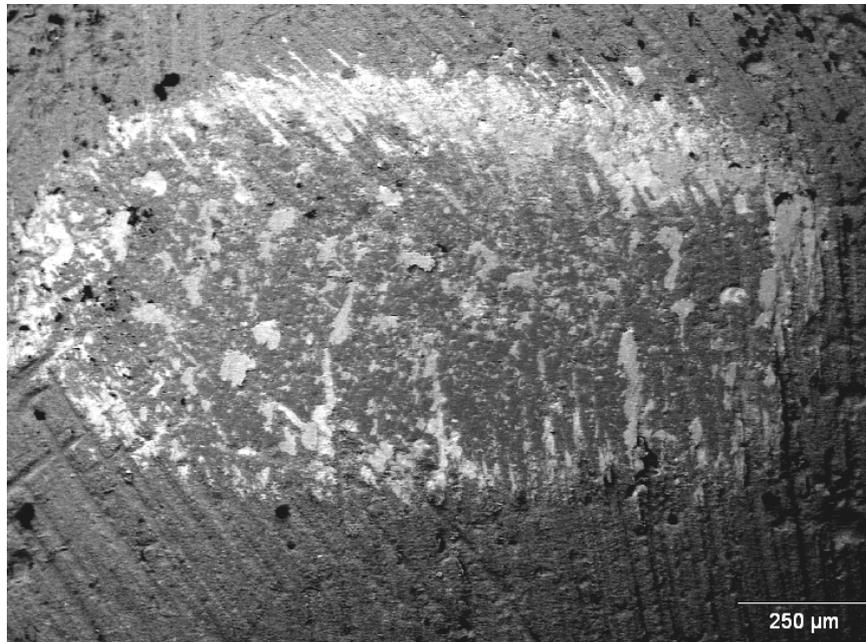


Figura 40 - Imagem de MEV (elétrons retro-espalhados) do topo do pino de alumina mostrando a região de contato com o disco de aço. A região clara é material do disco metálico que ficou impregnado no pino cerâmico.

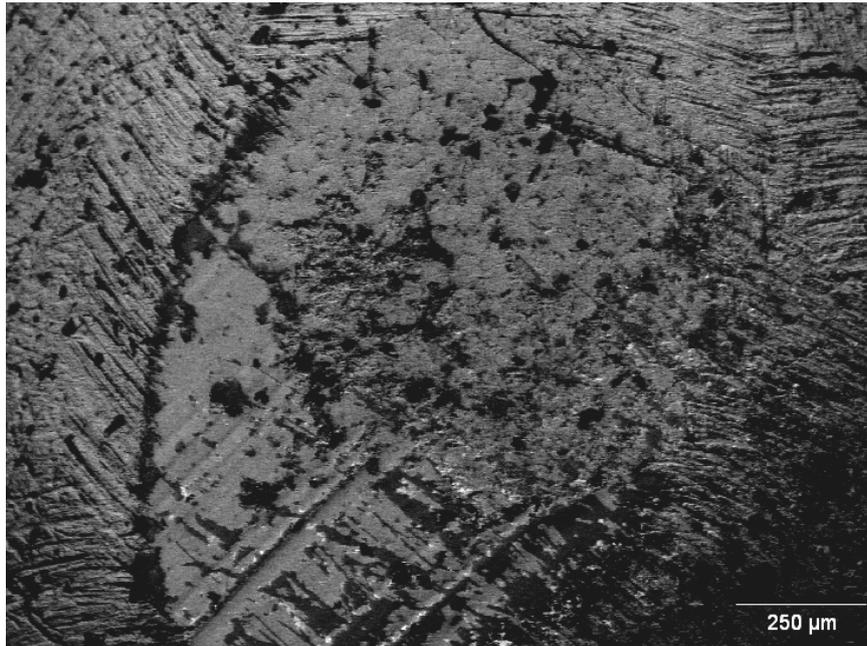


Figura 41 - Imagem de MEV (elétrons retro-espalhados) do topo do pino de zircônia mostrando a região de contato com o disco de aço. A região escura é material do disco metálico que ficou impregnado no pino cerâmico.

As figuras abaixo mostram as trilhas nos discos metálicos após os ensaios de pino sobre disco. No ensaio realizado com pino de alumina (Figura 42), a trilha gerada na região de contato entre pino e disco tem largura aproximada de 1,5 mm. A Figura 43 é referente ao ensaio com zircônia. Nela é mostrada uma trilha significativamente menor (largura aproximada de 0,7 mm), conseqüência do menor atrito entre o pino de zircônia e o disco e do maior coeficiente de desgaste da zircônia (ver próximas seções).

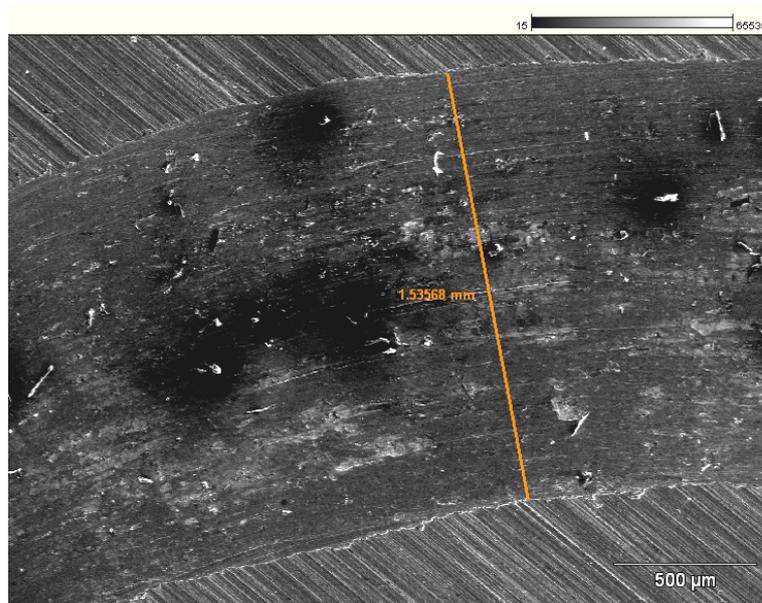


Figura 42 - Imagem de MEV mostrando a trilha formada no disco de aço na região de contato com o pino de alumina.

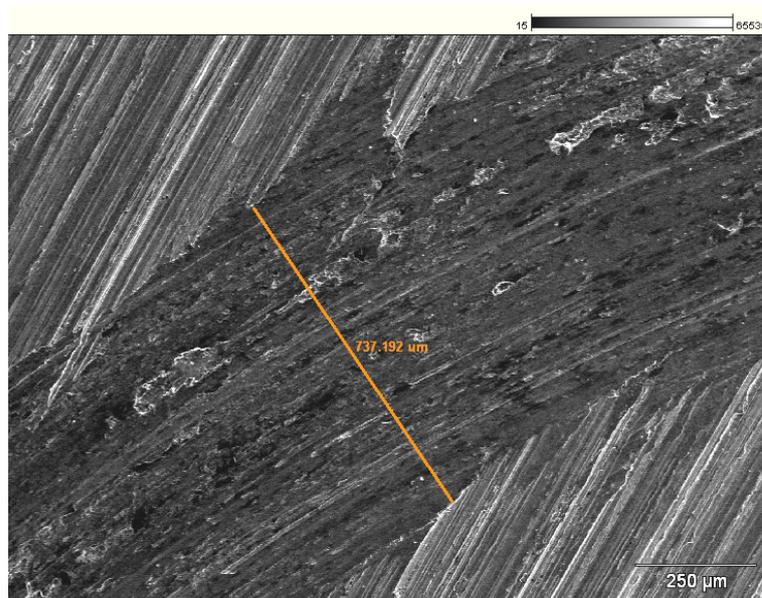


Figura 43 - Imagem de MEV mostrando a trilha formada no disco de aço na região de contato com o pino de zircônia parcialmente estabilizada.

4.2.2 Ensaio de desgaste micro-abrasivo

O gráfico da Figura 44 mostra os resultados dos ensaios de desgaste micro-abrasivo realizados nos componentes cerâmicos (amostras ALC02 e ZPC02). A alumina mostrou um coeficiente de desgaste micro-abrasivo 27% menor que o da zircônia parcialmente estabilizada, o que indica uma resistência

ao desgaste abrasivo significativamente maior. Este resultado é principalmente relacionado à maior dureza da alumina em relação à zircônia.

Este ensaio é conveniente para uma análise da superfície da amostra, não sendo possível obter informações quanto à influência da geometria da peça. Além disso, não é recomendado para materiais mais dúcteis, como a haste metálica, em função das partículas da suspensão abrasiva utilizada no processo poderem ser incorporadas à superfície da amostra, alterando o resultado do ensaio. Entretanto, para materiais duros e não-dúcteis, o ensaio permite uma primeira avaliação bastante confiável da resistência ao desgaste.

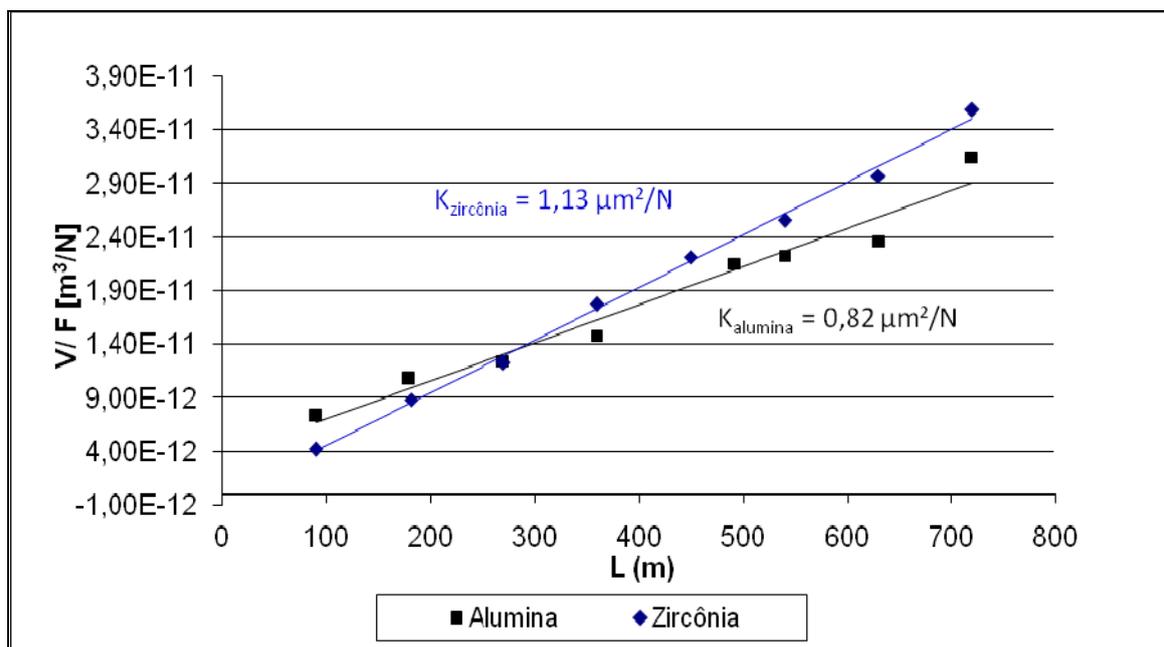


Figura 44 - Coeficientes de desgaste micro-abrasivo das amostras de alumina e zircônia parcialmente estabilizada.

4.3 PERDA EM PONTEIRAS POR DESGASTE - PPD

O uso de um ensaio que permita avaliar o comportamento dos insertos cerâmicos, frente à aplicação específica abordada neste trabalho, é de fundamental importância para a exploração do potencial dos mesmos como elementos protetores de desgaste de *pigs*.

Por isso, foi desenvolvido o equipamento de avaliação da Perda em Ponteiros por Desgaste (PPD), com o intuito de simular o desgaste de forma mais próxima possível das condições reais de aplicação das ponteiros. O dispositivo construído é mostrado na Figura 45.

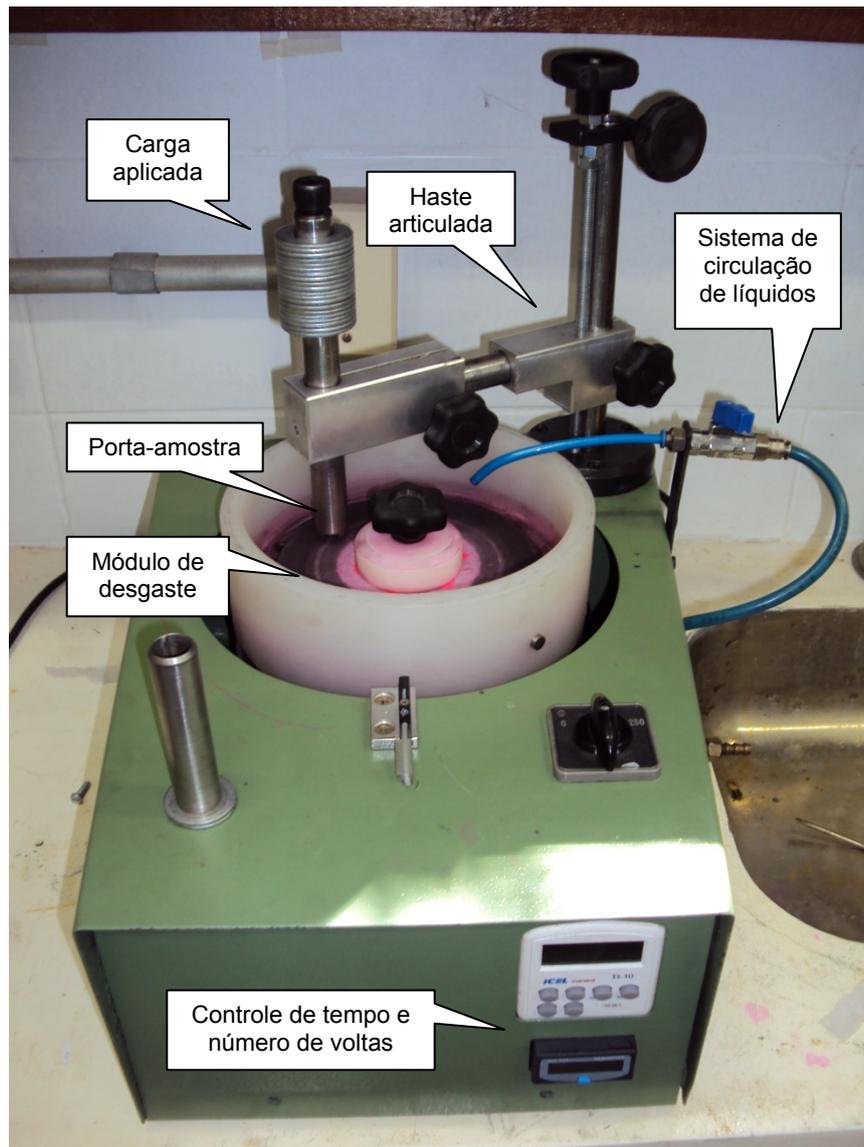


Figura 45 - Máquina de PPD. Seus itens estão em destaque na figura.

A haste, mostrada em detalhes na Figura 46, possui um porta-amostras, que permite a fixação de insertos com diferentes diâmetros, e está presa a um suporte que permite ajustá-la nas três direções. Sobre ela está um suporte para a sobreposição de massas (peso morto), as quais determinam a carga exercida sobre a amostra durante o teste. Na base girante podem ser afixados diferentes discos. No presente trabalho foi utilizado um rebolo cerâmico comercial composto por grãos de carbeto de silício. Para existir a possibilidade de simular o fluxo de combustíveis em dutos, foi montado um sistema de circulação de líquidos através de uma pequena bomba elétrica. No trabalho usou-se um líquido refrigerante para lubrificar as partes ensaiadas.

O sistema possui um controlador e um contador de voltas, com os quais é possível programar exatamente o início e o término do teste, além de saber quantas voltas foram realizadas no ensaio. O motor possui duas velocidades, o que permite selecionar duas frequências de giro do disco (110 e 220 rpm), com a carga aplicada, durante o teste.

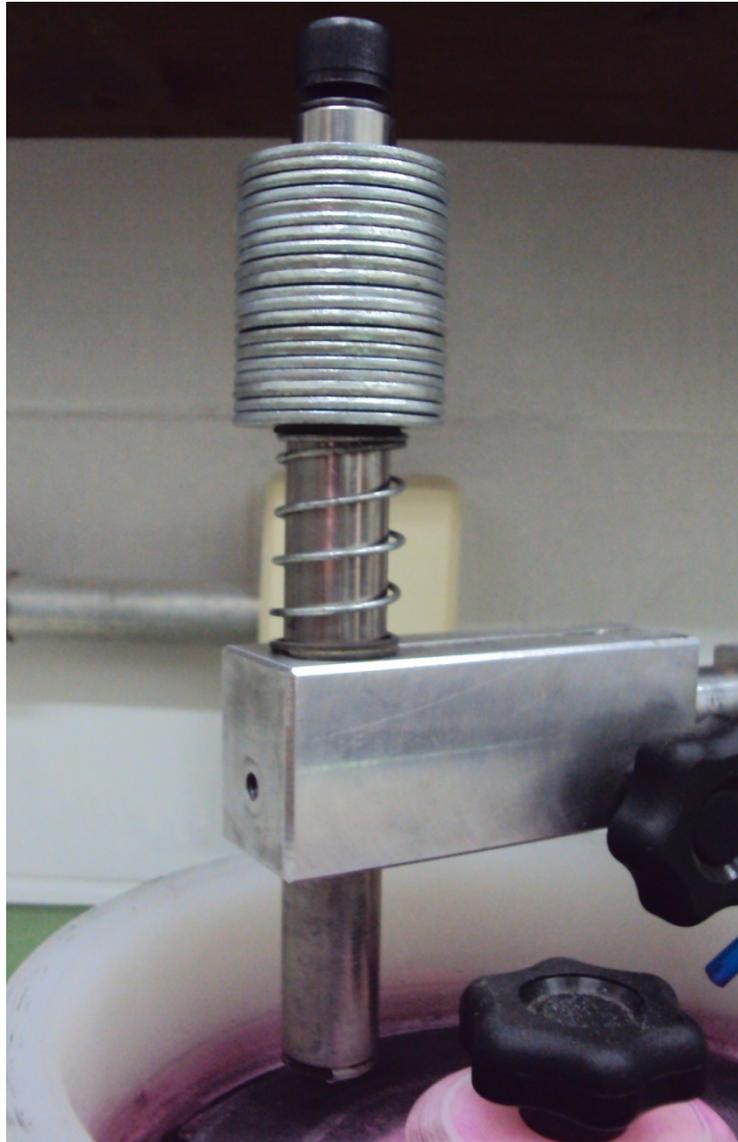


Figura 46 – Haste móvel de fixação da amostra na PPD.

Os ensaios foram realizados variando-se os parâmetros tempo e, conseqüentemente, distância percorrida. A carga aplicada foi de 3,76 N nas cerâmicas e 6,26 N na haste metálica, em função da perda significativa de material, o que proporcionava a perda de contato da amostra com o rebolo após determinado tempo de ensaio. A análise do desgaste dos materiais foi feita através do percentual de perda de massa em cada uma das amostras,

normalizada em relação à carga aplicada, nos tempos de 1, 2, 4, 8 e 16 horas. Em destaque, na Figura 47, uma amostra de alumina em meio a um ensaio.

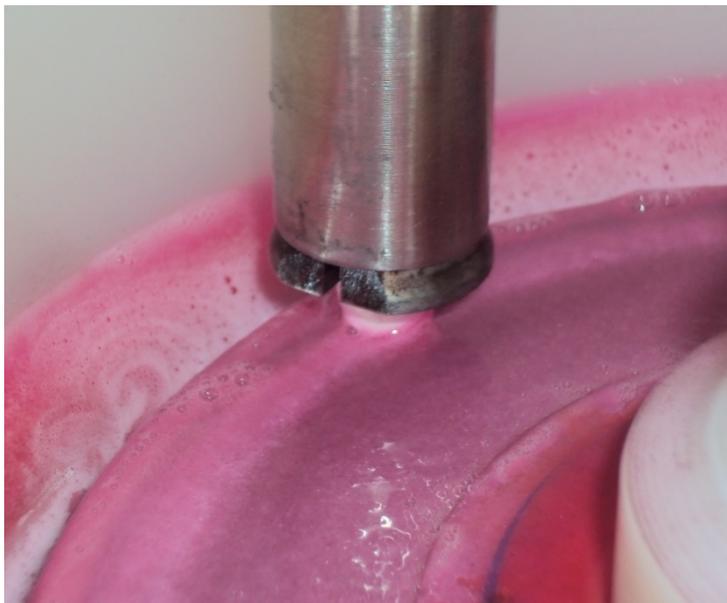


Figura 47 - Amostra sendo ensaiada na máquina de PPD.

As curvas mostram um comportamento não-linear durante os primeiros pontos do ensaio. Este comportamento está relacionado com a geometria do inserto e sua natureza mecânica frágil. A perda de massa é mais acentuada no início do teste já que, em razão do pequeno raio de curvatura da ponta da amostra, as tensões cisalhantes geradas pelo teste tendem a provocar o arranque de pedaços maiores do material por fratura. Com o desgaste da peça, e o conseqüente aumento do raio de curvatura na sua ponta, a superfície testada tem um maior suporte massivo e o mecanismo de desgaste tende a ser puramente abrasivo. Neste instante, a pressão de contato entre a ponteira e o rebolo diminui. Isso faz com que o ensaio entre em um regime praticamente linear, tipicamente após as 4 horas do seu início, o que permite a determinação de um coeficiente de desgaste abrasivo pela inclinação de uma reta ajustada aos pontos experimentais (Figura 48). Os valores obtidos para esses coeficientes são apresentados na Figura 49.

Foi realizado um teste na haste metálica usada até então como elemento de contato nos *pigs* pela Petrobras. Observou-se uma perda de massa muito significativa comparada a dos materiais cerâmicos. Enquanto estes apresentaram máxima perda de massa próxima aos 4% após 16 horas de ensaio, aqueles chegaram próximo aos 20% de perda, nas mesmas 16 horas.

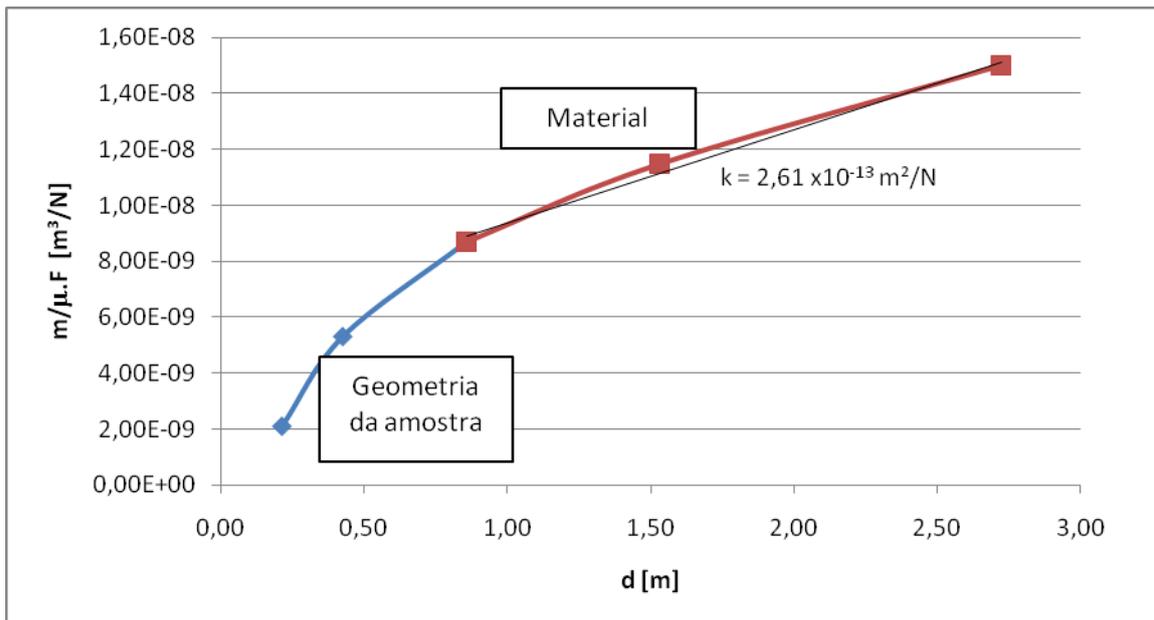


Figura 48 - Curva de volume de perda de material normalizado pela força em função da distância percorrida pela haste metálica. Em azul, faixa de resposta não linear associada à geometria da ponta. Em vermelho, faixa de resposta linear, usada para o cálculo do coeficiente.

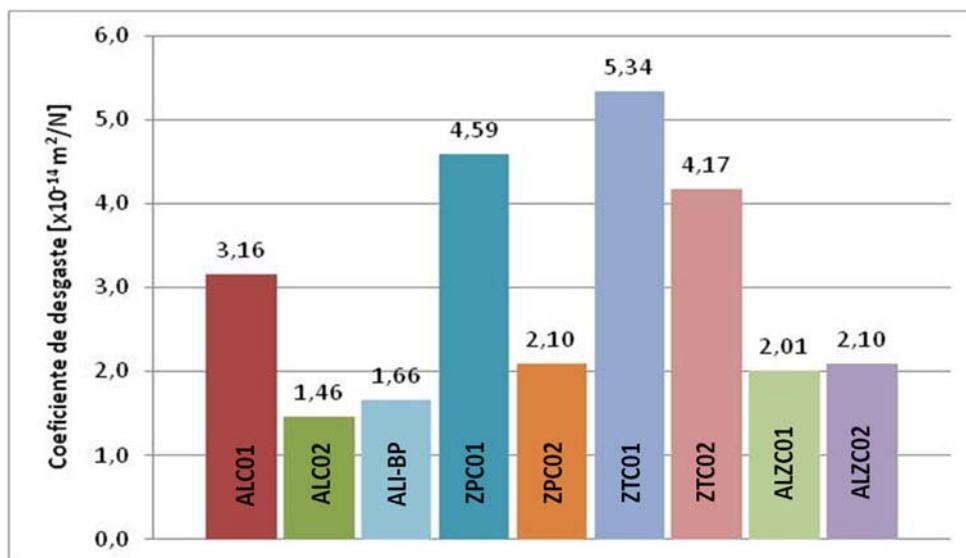


Figura 49 - Coeficientes de desgaste dos materiais cerâmicos ensaiados.

Na comparação entre os materiais, as amostras ALC02, ALI-BP, ZPC02, ALZC01 e ALZC02 apresentaram os melhores resultados. À exceção das amostras de alumina-zircônia, os outros materiais apresentaram coeficientes de desgaste maiores para as amostras sinterizadas com a rampa 01. A haste metálica, originalmente usada nos *pigs*, apresentou um coeficiente

de desgaste de $2,61 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$, indicando uma taxa de desgaste extremamente superior (uma ordem de grandeza) ao observado para as ponteiros cerâmicas. (Figura 50).

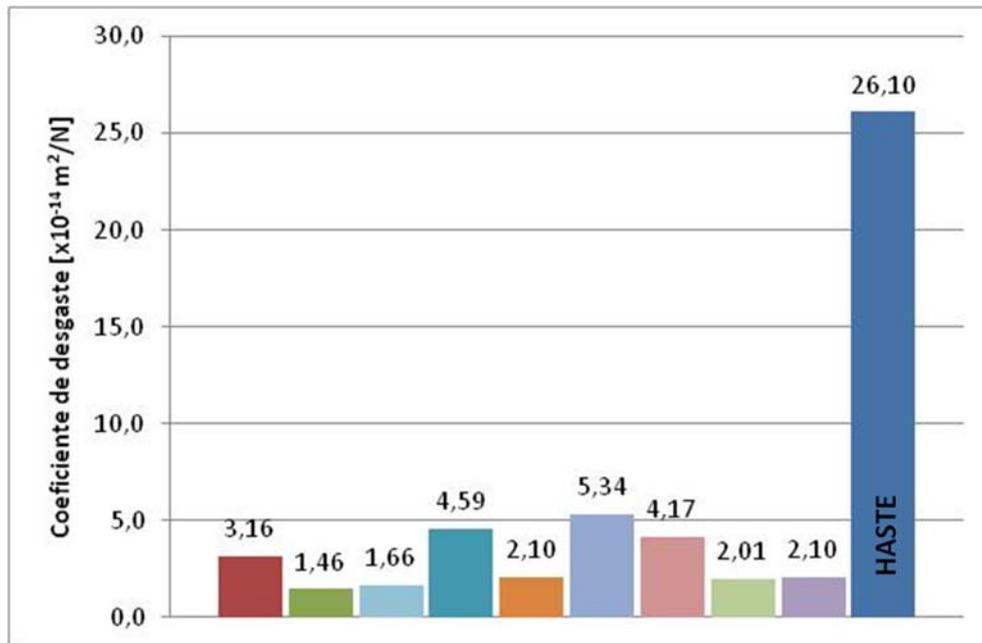


Figura 50 – Coeficientes de desgaste dos materiais cerâmicos ensaiados. Comparação com a haste metálica.

Na Figura 51 são apresentadas as curvas de perda de massa para as amostras de alumina pura. Podemos observar que o ordenamento em termos do percentual de massa perdida é o mesmo obtido em termos de coeficientes de desgaste ($\text{ALC02} < \text{ALI-BP} < \text{ALC01}$). A impossibilidade de produção de ponteiros para *pigs* palito por prensagem uniaxial exclui neste momento o ensaio de amostras produzidas por esta técnica. Na Figura 52 é ilustrado o desgaste típico de uma ponteira, no caso a amostra ALC02, após 16 horas de ensaio.

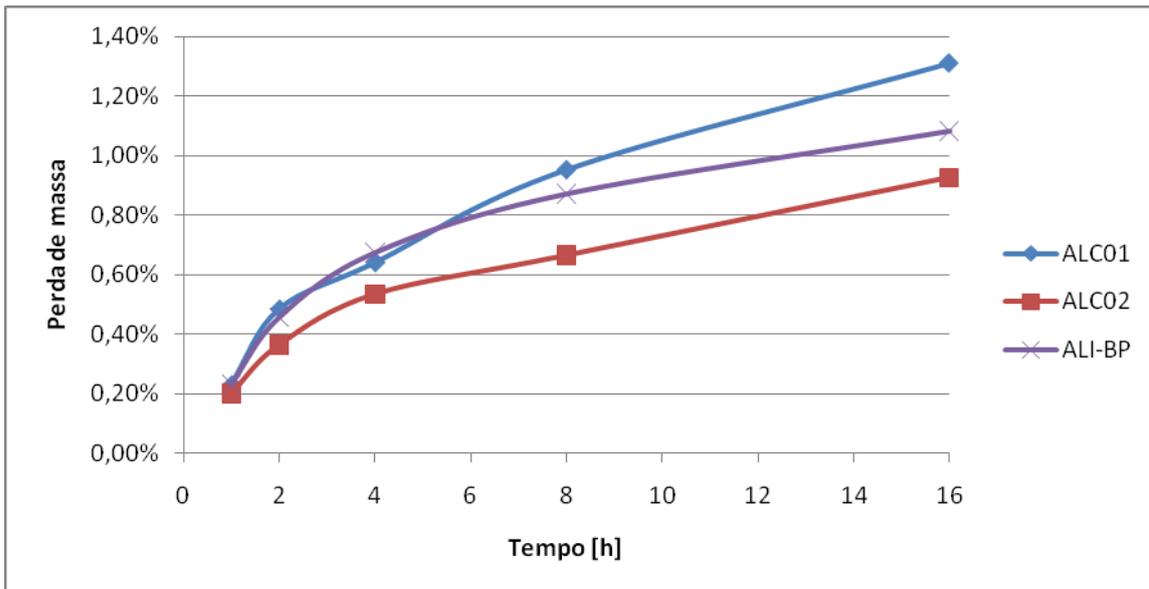


Figura 51 - Perda de massa após ensaio no equipamento PPD das amostras de alumina.

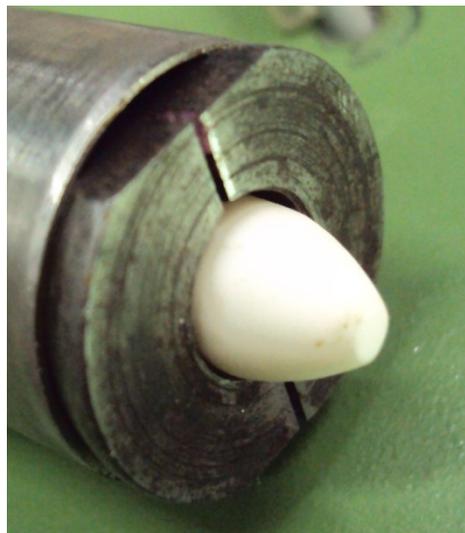


Figura 52 - Amostra de alumina ALC02 após ensaio de 16 h.

Também para as amostras de zircônia foi observada para as perdas de massa a mesma correlação observada para os coeficientes de desgaste ($ZPC02 < ZTC02 < ZPC01 < ZTC01$). A rampa utilizada afeta fortemente a resistência ao desgaste, que aumenta significativamente quando a rampa 02 é utilizada. Isso ocorre, apesar do uso da rampa mais lenta não ter produzido nenhum aumento significativo de densidade nessas amostras, sendo apenas identificado um pequeno aumento no tamanho de grão e uma maior dispersão dos valores de dureza (com uma leve diminuição do seu valor médio). Provavelmente por sua maior tenacidade, as ponteiros de zircônia parcialmente

estabilizada têm uma maior resistência ao desgaste que as produzidas com zircônia totalmente estabilizada usando a mesma rampa de sinterização. No entanto, a perda porcentual de massa das ponteiros de zircônia é bem maior que a observada para as ponteiros de alumina, mesmo no caso de ZPC02, que tem um coeficiente de desgaste menor que o medido para ALC01. Esse resultado era esperado em função da menor dureza destas amostras em relação à alumina. (Figura 53). Na Figura 54, pode ser feita a comparação visual entre o desgaste produzido nas ponteiros de zircônia e alumina.

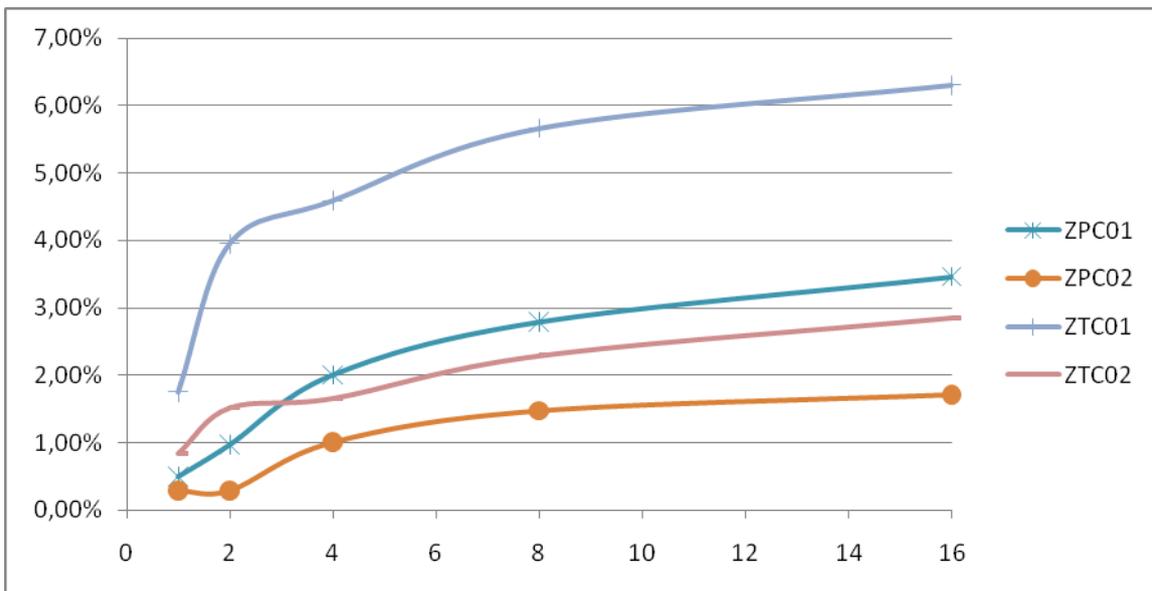


Figura 53 - Perda de massa do equipamento PPD nas amostras de zircônia parcialmente e totalmente estabilizadas.



Figura 54 - Comparação visual entre as amostras antes e depois do teste de PPD. Em A) ALC02. Em B) inserto virgem, ZPC02 e ZTC02, da esquerda para a direita.



Figura 55 - Comparação visual entre as amostras antes e depois do teste de PPD. Em A) ALZC02. Em B) MUC02.

Novamente é observado, para o caso das amostras de alumina-zircônia, que a ponteira produzida com a rampa 02 apresenta uma perda de massa porcentual significativamente menor (Figura 56). Isso apesar de, diferentemente dos casos anteriores, possuir um coeficiente de desgaste ligeiramente superior ao da ponteira produzida com a rampa 01. A perda porcentual de material medida para ALZC02 é da mesma ordem daquela obtida para as ponteiros de alumina, sendo uma das amostras de melhor desempenho no geral. (Figura 55a) Isso, associado a sua alta tenacidade (Figura 35), torna esse material particularmente atraente para aplicações em que a ponteira seja submetida a impactos em serviço. (seção 2.2.3).

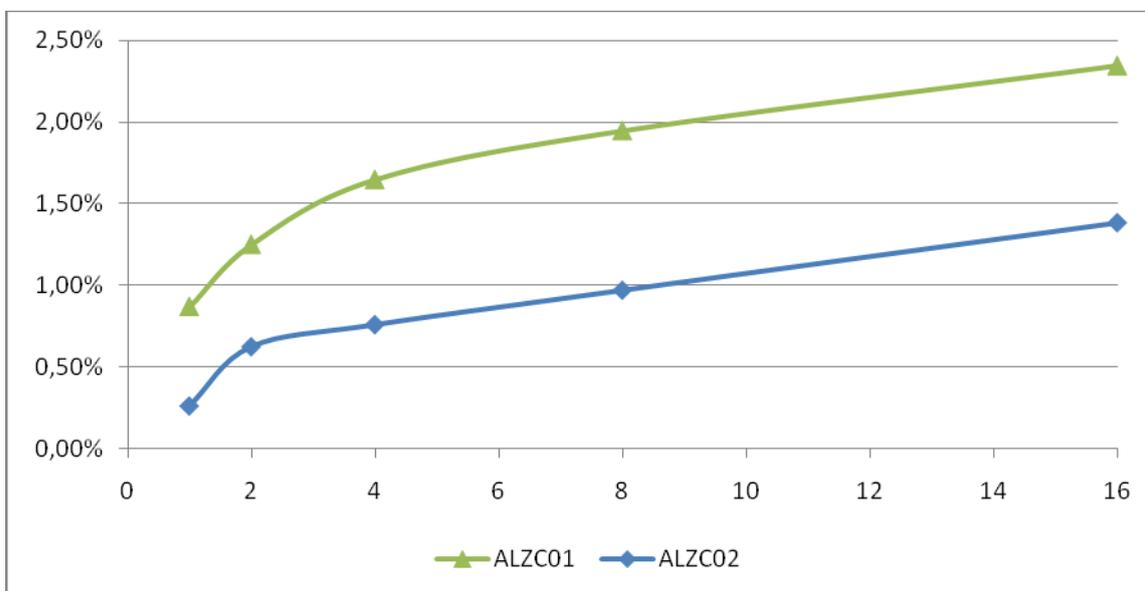


Figura 56 - Perda de massa do equipamento PPD nas amostras de alumina-zircônia. A haste tem perda de massa muito mais significativa e não aparece no gráfico.

A mulita apresentou resultados anômalos, havendo, nos primeiros pontos, um aumento da massa da ponteira, nas duas amostras ensaiadas. Isso é devido à alta porosidade aberta dos sinterizados, responsável pela incorporação do fluido de refrigeração. Além disso, mostrou uma perda de massa final muito grande comparada aos outros materiais cerâmicos, chegando próximo de 7% de perda com 16 horas de teste, não sendo recomendada para nenhum inserto de *pigs*.(Figura 55b)

Em termos gerais, cabe ressaltar que o sucesso do desempenho dos insertos cerâmicos se dá não apenas pela resistência ao desgaste do material ao longo da inspeção realizada pelo *pig*. A integridade da ponta da sonda também é fato essencial já que a inspeção dos dutos é realizada em função da deflexão da haste. Mesmo que haja um pequeno desgaste inicial no inserto cerâmico, este se mantém durante a corrida, diferentemente da haste metálica. Além disso, o perfil de ogiva permite um contorno mais eficiente das marcas de deterioração do duto, como crostas e buracos. A geometria também permite um suporte massivo conveniente para uma peça de material frágil, que poderá ser submetida a eventuais impactos ao longo da corrida, aspecto de grande importância para manutenção da integridade do inserto.

4.4 DESENVOLVIMENTO DE INSERTOS COM DIFERENTES GEOMETRIAS

Foram desenvolvidos insertos com geometria específica para revestir a haste do *pig* palito, que sofre o desgaste quando em contato com a parede do duto. A geometria de ogiva foi definida como a mais adequada para a solução do problema de desgaste, pois conseguiria manter a qualidade das medidas perfilométricas dos dutos e resistir aos impactos provenientes da varredura do *pig* dentro do duto. Entretanto, era necessário que possuísse um furo central concêntrico e perfeitamente longitudinal à peça para encaixar no dispositivo de inspeção, o que acabou por tornar-se um desafio na etapa de conformação. Para os testes em laboratório, na máquina de PPD, este furo não foi necessário.

Para produzir esse inserto por colagem de barbotina, construiu-se uma ferramenta com o formato desejado para furar os blocos maciços de gesso, a serem usados como moldes, com tal geometria. Quando necessário, os furos

centrais nas peças eram realizados após a etapa de pré-sinterização com furadeira de precisão.

Esta geometria não é indicada para conformação por prensagem uniaxial. Por isso, não foram produzidos protótipos para testes em campo por esta técnica.

Para produção das peças produzidas por injeção à baixa pressão, foi desenvolvida a matriz mostrada na Figura 57. As peças, inicialmente, apresentaram defeitos, como o não preenchimento completo da cavidade ou mesmo trincas e bolhas. A Figura 58 mostra exatamente dois exemplos onde a cavidade não foi completamente preenchida, não formando a ponteira desejada. Esses problemas foram eliminados pelo ajuste dos parâmetros de injeção.



Figura 57 - Matriz de latão de 20 cavidades em formato de ponteiras para injeção em baixa pressão.



Figura 58 - Exemplos de problemas encontrados durante a etapa de conformação dos insertos cerâmicos.

Após a otimização dos parâmetros de conformação e rampas de pré-sinterização e sinterização, os insertos foram produzidos para o teste nos *pigs*.

Na Figura 59 são mostradas as etapas do processo de fabricação das peças cerâmicas e na Figura 60 as ponteiras prontas para serem usadas.

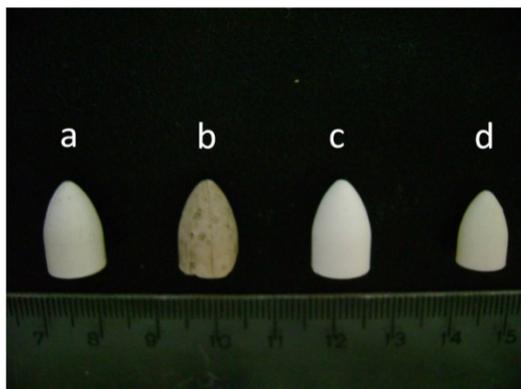


Figura 59 – Etapas do processo de fabricação das ponteiras de alumina. a) peça à verde. b) após queima de 250°C. c) após queima de 1000°C (pré-sinterização). d) após queima de 1600°C (sinterização).



Figura 60 - Ponteiras de alumina sinterizadas.

Outras geometrias foram desenvolvidas e estão em fase de testes, em função da necessidade de melhorar aspectos como fixação à haste metálica do *pig* e facilidade no manuseio e, principalmente, melhorar a resolução da medida perfilométrica com o uso de *pigs* menores. Esses *pigs* exigem ponteiras com a ponta menor, para ter sensibilidade suficiente para detectar pequenos defeitos no duto.

Na Figura 61, são mostradas algumas das geometrias de ponteiras desenvolvidas em alumina, como consequência do sucesso do trabalho.



Figura 61 - Outras geometrias desenvolvidas e em fase de testes no Cenpes - Petrobras.

Para o *pig multi-size*, desenvolvido pela Petrobras e parceiros, havia a necessidade de um material que apresentasse menos atrito com as paredes do duto, em função de sofrer uma grande pressão de molas que empurram os insertos contra a parede. Esse procedimento é necessário, pois tal equipamento é construído para ser sensível a mudanças abruptas e significativas do diâmetro de dutos, algo comum em diversas linhas de transporte de combustíveis.

A geometria, neste caso, não pode ser no formato de ponteira. Estudos em conjunto com o Cenpes (Centro de Pesquisas da Petrobras) e parceiros mostraram que uma pastilha triangular era a mais adequada devido à praticidade de poder ser reutilizada através de seus três vértices, como mostra a Figura 62.

A peça foi produzida em zircônia parcialmente estabilizada, devido, principalmente, ao seu reduzido coeficiente de atrito contra o aço.



Figura 62 - Pastilhas de zircônia parcialmente estabilizada para uso em *pigs* multi-size.

4.5 TESTES DE CAMPO

Para os testes de campo, em dutos da PETROBRAS, os insertos cerâmicos foram colados com cola estrutural nas hastes de *pigs* de 16 e 24 polegadas de diâmetro.



Figura 63 - Ponteiros colocadas nas hastes. Fotografia após corrida.

A Figura 63 e a Figura 64 mostram a aparência das hastes com e sem ponteiros cerâmicos, após a retirada do *pig* de dentro do duto ao término da corrida. A Figura 64(a) corresponde a uma haste metálica usada como referência, que não foi submetida ao desgaste. A haste, sem o inserto cerâmico, da Figura 64(b) percorreu aproximadamente 216 km (60 horas) e a da Figura 64(c), também sem inserto cerâmico, percorreu cerca de 252 km (70 horas).



Figura 64 - Resultado dos testes. A) Haste metálica virgem. B) Após 216 km (60 horas de ensaio). C) Após 252 km. (70 horas de ensaio).

É nítida a redução do comprimento da haste nos dois últimos casos. Esse efeito, além de tornar necessária a troca da haste, implica em um erro de medida ou mesmo a impossibilidade de realizá-la nos trechos finais da corrida, em razão da diferença de declividade que esse desgaste da ponta da haste metálica produz.

Com a inserção da ponteira cerâmica, a haste protegida percorreu uma distância próxima de 468 km (130 horas) e apresentou apenas a deformação mostrada na Figura 65, o que mantém a medida confiável durante todo o processo e permite o uso em mais de uma corrida, se necessário.



Figura 65 - Resultado do desgaste da ponteira de alumina após mais de 460 km (130 horas de ensaio).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As condições de produção de um material cerâmico refletem-se na microestrutura e nas propriedades do material, sendo fundamental para um bom desempenho em determinada aplicação, além do domínio de cada parte do processo, a correta seleção de parâmetros de conformação e sinterização.

Com o trabalho realizado, pode-se perceber a vantagem do uso de insertos cerâmicos como protetores dos componentes de contato de equipamentos de inspeção de dutos. A Petrobras, inclusive, tem considerado estes insertos em seus projetos de desenvolvimento de novos *pigs* a partir dos resultados deste trabalho.

As vantagens podem ser destacadas através da proteção dos componentes metálicos de *pigs* frente ao desgaste abrasivo, aumentando a sua vida útil; melhorando a qualidade da medida de deflexão das hastes; diminuindo os gastos com trocas de peças metálicas e diminuindo o tempo de avaliação e manutenção de equipamentos. Como consequência do desgaste desprezível, as dimensões das hastes com ponteiros cerâmicas praticamente não se alteram durante a varredura. Assim, a qualidade do levantamento topográfico dos dutos, realizado pela varredura por *pigs* com praticamente 100% de suas hastes funcionando em tempo integral, é consideravelmente superior ao levantamento produzido utilizando-se hastes metálicas sem a ponteira. Isso proporciona uma maior acurácia na varredura realizada.

A inércia química do material cerâmico permite que ele se mantenha íntegro mesmo durante a varredura dos dutos, que conduzem petróleo, querosene, óleo e gás, muitas vezes danosos à estrutura de materiais metálicos.

Abaixo, na Tabela XV, um resumo dos valores de dureza, densidade e coeficientes de desgaste através do teste de microabrasão esférica e PPD para todas as amostras.

Tabela XV- Resumos dos valores das propriedades mecânicas das amostras deste trabalho.

	Dureza [GPa]	Densidade [% μT]	k_{PPD} [$\times 10^{-14} m^2/N$]	k_{micro} [$\times 10^{-12} m^2/N$]
ALC01	18,18 (0,34)	96,0 (0,3)	3,16	
ALC02	16,89 (1,06)	97,9 (0,3)	1,46	0,82
ALP01	17,62 (0,49)	95,4 (0,3)	0,38	
ALP02	18,12 (0,74)	96,7 (0,3)	-	
ALI-BP	15,99 (1,07)	94,7 (0,3)	1,66	
ALI-AP	16,18 (0,77)	93,0 (0,3)	-	
ZPC01	12,95 (0,13)	98,6 (0,3)	4,59	
ZPC02	12,56 (0,25)	99,0 (0,3)	2,10	1,13
ZPP01	13,02 (0,16)	99,2 (0,3)	-	
ZPP02	12,58 (0,25)	99,5 (0,3)	-	
ZTC01	12,92 (0,24)	97,3 (0,3)	5,34	
ZTC02	12,69 (0,37)	97,4 (0,3)	4,17	
ZTP01	13,22 (0,23)	99,9 (0,3)	-	
ZTP02	13,90 (0,23)	99,7 (0,3)	-	
ALZC01	18,13 (0,56)	98,8 (0,3)	2,01	
ALZC02	17,67 (0,34)	99,3 (0,3)	2,10	
ALZP01	17,54 (0,46)	98,2 (0,3)	-	
ALZP02	15,45 (0,34)	99,7 (0,3)	-	
MUC01	4,50 (0,10)	87,0 (0,3)	-	
MUC02	5,17 (0,42)	86,8 (0,3)	-	
MUP01		81,7 (0,3)	-	
MUP02		83,9 (0,3)	-	
HASTE			26,10	

No que diz respeito aos diferentes materiais cerâmicos investigados, a alumina apresentou os maiores valores de dureza e uma excelente resistência ao desgaste. Comparativamente com a alumina, a zircônia parcialmente estabilizada mostrou dureza mais baixa, assim como menor resistência ao desgaste. Entretanto esta apresentou um menor coeficiente de atrito com o aço e uma elevada tenacidade, avaliada qualitativamente. Isso indica a possibilidade

de selecionar, ou mesmo desenvolver, um dado material cerâmico em função da aplicação final da peça. Essa abordagem foi usada neste trabalho com o desenvolvimento de insertos de alumina para uso em *pigs* palito e insertos de zircônia parcialmente estabilizada para *pigs multi-size*.

A zircônia totalmente estabilizada não apresentou resultado satisfatório nos ensaios na PPD, principalmente. Além disso, mostrou-se extremamente frágil como se pode avaliar na Figura 26, o que fez com que fosse avaliada como um material de baixa potencialidade para produção dos insertos. Também a mulita apresentou propriedades mecânicas não apropriadas para a aplicação proposta neste trabalho. A alta porosidade das peças e principalmente a baixa resistência ao desgaste foram os principais fatores de insucesso deste material para aplicação em elementos de contato de *pigs*.

Neste trabalho foi proposta a produção de peças a partir do compósito alumina-zircônia como uma alternativa para combinar sinergicamente as propriedades de alta dureza da alumina e alta tenacidade da zircônia. Uma eficiente distribuição de zircônia, suficientemente homogênea, em uma matriz de alumina permite vislumbrar a possibilidade de sintonia das propriedades do compósito de maneira a adequá-las a diferentes aplicações. Segundo os testes realizados, todos em laboratório, a dureza apresentada se aproximou dos valores da alumina. A melhora na tenacidade, ainda que qualitativa, é evidente. Isso se deve à capacidade de retenção de trincas por parte da zircônia, já conhecida na literatura, e à capacidade desenvolvida nesse trabalho de produzir uma mistura com a microestrutura adequada para explorar combinadamente as propriedades das duas fases. O principal resultado foi a excelente resistência ao desgaste da peça produzida.

Em relação às rampas de sinterização investigadas, apesar do desempenho das amostras sinterizadas na rampa 02 ter sido ligeiramente superiores, principalmente nos ensaios realizados na PPD, a rampa 01 é a mais indicada. As peças produzidas apresentaram resultados satisfatórios e, levando-se em conta a necessidade de produção em grande escala, exige um tempo muito menor de queima.

Para o *pig multi-size*, a zircônia parcialmente estabilizada, produzida por prensagem uniaxial e sinterizada na rampa 02, demonstrou, mesmo com um crescimento considerável de grão, o melhor desempenho frente aos ensaios de

pino sobre disco (apresentando menor coeficiente de atrito) e PPD. O custo elevado da matéria-prima, neste caso, é minimizado também pela geometria desenvolvida que possibilita o reaproveitamento da peça em três oportunidades.

As peças produzidas por injeção apresentaram resultados inferiores às peças produzidas por colagem de barbotina e prensagem. Isso indica não ser a melhor alternativa para este tipo de aplicação. Além disso, pouca diferença nas características finais das peças produzidas pelas técnicas de injeção em alta e baixa pressão pode ser observada. Isso indica que a técnica em baixa pressão apresenta-se muito mais como uma opção para produção de pequenos lotes de peças ou para estudos acadêmicos, em razão do baixo custo inicial necessário para construção de matrizes.

O crescimento de grão proporcionado principalmente pela rampa 02, de maior temperatura, conduziu a um aumento na resistência ao desgaste, provavelmente devido à menor probabilidade de arrancamento de grãos com o atrito entre o inserto cerâmico nos ensaios abrasivos.

O ensaio realizado através do desenvolvimento do equipamento de PPD revelou-se um sucesso no seu intuito de submeter os insertos cerâmicos a condições de solitação mecânica similares às experimentadas pelos *pigs* nas corridas dentro dos dutos de combustíveis. Diferentemente do ensaio de desgaste de micro-abrasão esférica, cujos resultados são referentes a uma camada superficial de uma amostra plana, a PPD consegue verificar o desempenho levando em conta a geometria da amostra, fator fundamental a aplicações como a discutida neste trabalho. Além disso, por apresentar resultados de desgaste apreciáveis, a PPD mostra efetivamente as diferenças entre classes de materiais, como as cerâmicas, de alta dureza e resistência ao desgaste, e metais, mais dúcteis e menos resistentes ao desgaste, informação não possível de ser obtida com o teste por micro-abrasão esférica.

Diversas geometrias de ponteiros foram desenvolvidas e testadas em função da necessidade de contornar problemas como fixação à haste metálica do *pig*, melhor resolução da medida com o uso de *pigs* menores (o que exigia ponteiros menores) e facilidade de manuseio. Foi desenvolvido um perfil para as peças cerâmicas que permite seu encaixe facilmente na atual geometria dos

pigs utilizados, não sendo necessária nenhuma alteração adicional do sistema atualmente empregado.

5.1 CONTINUIDADE

Insertos cerâmicos como os desenvolvidos neste trabalho podem ser soluções fundamentais no que diz respeito à proteção ao desgaste abrasivo, fazendo com que haja contínuas pesquisas em relação às suas aplicações, incluindo geometria e propriedades.

O sucesso obtido com o compósito alumina-zircônia, além de indicar que suas propriedades precisam ser mais bem exploradas, chama a atenção sobre a alta potencialidade do desenvolvimento de materiais cerâmicos com diferentes composições e aditivos que possibilitem a sintonia de suas propriedades em função do uso. Como exemplo, na alumina poderia ser adicionada a magnésia (MgO), para diminuir seu coeficiente de atrito ou a zircônia tetragonal, em quantidades adequadas e com processos de mistura eficientes, para melhorar a sua tenacidade.

Mais testes na PPD precisam ser realizados que aproveitem sua versatilidade. Por exemplo, testes com diferentes discos de desgaste, outros líquidos lubrificantes ou mesmo abrasivos, cargas maiores, diferentes inclinações da amostra e outros tempos de ensaio. Entretanto para este último item, ajustes deveriam ser feitos para otimizar o regime de trabalho do equipamento, como um melhor dimensionamento de tração das correias de borracha utilizadas e a instalação de um sistema mais eficiente de resfriamento do seu motor. Além disso, a inclusão de uma célula de carga no equipamento seria importante para fornecer informações sobre o coeficiente de atrito do par ensaiado. Também a construção de outros porta-amostras possibilitaria testes com outras geometrias de insertos, relevantes para outros *pigs*.

6 BIBLIOGRAFIA

1. **Callister, Willian.** *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.* Rio de Janeiro : LTC, 2000.
2. **Zorzi, Janete Eunice.** Conformação de Cerâmicas de Alta Tecnologia com Formas Complexas. *Dissertação de Mestrado.* Porto Alegre : PPGEM - UFRGS, 1996.
3. **Zorzi, J. E.** Produção de Peças de Cerâmica Avançada com Perfil Complexo. *Tese de Doutorado.* Porto Alegre : Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais - Ufrgs, 2001.
4. **Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., Jornada, J. A. H.** Moldagem por Injeção em Baixa Pressão de Peças Complexas de Cerâmicas Avançadas Produzidas com Pós Submicrométricos. *Cerâmica.* 50, 2004, Vol. 315, pp. 202-208.
5. **Kingery, W. D.** *Introduction to Ceramics.* New York : John Wiley E Sons, 1976.
6. **Okamoto Jr, J., Adamowski, J. C., Tsuzuki, M. S. G., Buiochi, F., Camerini, C., S.** Autonomous system for oil pipelines inspection. *Mechatronics.* 1999, Vol. 9, pp. 731-743.
7. **Art, Department of Asian.** Jomon Culture (ca. 10,500–ca. 300 B.C.). *Heilbrunn Timeline of Art History.* [Online] Outubro de 2002. http://www.metmuseum.org/toah/hd/jomo/hd_jomo.htm.
8. **Van Vlack, L. H. H.** *Propriedades dos Materiais Cerâmicos.* São Paulo : Blücher Ltda, 1973.
9. **Carbone, T. J.** Aluminas para Indústria Cerâmica. 1986, Vol. 32, 203, pp. 309-314.
10. **Azom.** Zirconia. *Azom.com.* [Online] [Citado em: 16 de Janeiro de 2008.] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3299>.
11. **Lucchese, Márcia Maria.** Estudo exploratório da deposição de filmes diamante em alguns substratos cerâmicos. *Dissertação de Mestrado.* Porto Alegre : Programa de Pós Graduação em Física, 2002.
12. **Baldacim, S. A. et al.** Mechanical properties of ceramic composites. *Journal of Materials Processing Technology.* 2001, Vol. 119.

13. **Sasseron, C. O., et al.** Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica. *Sinterização de cerâmicas à base de alumina, zircônia e titânia*. 2006.
14. **Assis, João Marcos Kruszynski de.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais. *Estudo Comparativo de Compósitos Alumina-Zircônia Tetragonal e de Cerâmicas de Alumina Aditivada com Nióbia Para Aplicações Estruturais*. São José dos Campos : s.n., 2007.
15. **Azom.** Mullite - an introduction. *Azom.com*. [Online] [Citado em: 16 de Janeiro de 2008.] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=951>.
16. **Hermann, R.** *Slip Casting in Practice. Ceramics Monographs - Handbook of Ceramics*. s.l. : 38, 4 n 1421, 1989. pp. 38, 4 n 1421.
17. **Catafesta, J., Andreola, R., Perottoni, C. A., Zorzi, J. E.** Colagem de Barbotina de Aluminas Submicrométricas Comerciais. *Cerâmica*. 2007, Vol. 53, pp. 29-34.
18. **Reed, J. S.** *Principles of Ceramics Processing*. Nova York : John Wiley & Sons, 1995.
19. **Oliveira, R. V. B. et al.** Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005, Vol. 160.
20. **Azom.** Boron Carbide. *Azom.com*. [Online] [Citado em: 16 de janeiro de 2008.] <http://www.azom.com/details.asp?Articleid=75>.
21. **Castanho, S. R. H. de M, Paschoal, J. O. A.** Influência de Impurezas e do Tamanho de Partículas na Sinterabilidade e Microestrutura da Alumina. 1988, Vol. 34, 222, pp. 105-110.
22. **Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R.** Grain Growth, Sintering and Vitrification. *Introduction to Ceramics*. New York : John Wiley & Sons, 1960, pp. 449-513.
23. **Sasso, Marcelo.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. *Sinterização Reativa no Sistema Boro-Titânio em Alta Pressão*. Porto Alegre : s.n., 2008.
24. **Menezes, R. R., Souto, P. M. e Kiminani, R. H. G. A.** Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*. 2007, Vol. 53.

25. **Menezes, R. R., Souto, P. M., Kiminani, R. H. G. A.** Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. *Cerâmica*. 2007, Vol. 53.

26. **Varela, J. A., Longo, E.** Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte I: Modelos Teóricos. *Cerâmica*. 1984, Vol. 30, 172, pp. 95-109.

27. **Mazali, Italo Odone.** Densidade Arquimedes. *Site do Laboratório de Química do Estado Sólido*. [Online] [Citado em: 17 de março de 2008.] lqes.iqm.unicamp.br/.../vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf.

28. **Silva, A. G. P.** Propriedades físicas. *Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos*.

29. **Teixeira, K. S.** Densidade Aparente Para Dimensionamento de Recipientes. *Respostas Técnicas*. s.l.: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007.

30. **Blando, Eduardo.** Estudo de Técnicas de Indentação Dinâmica Para Avaliação de Materiais na Região de Nano e Microdureza. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - Pucrs, 2001.

31. Dureza Vickers. *Bokee*. [Online] <http://beeway.bokee.com/viewdiary.177653659.html>.

32. **Shipway, P. H., Hogg, J. J.** Wear of Bulk Ceramic in Micro-scale Abrasion - The Role of Abrasive Shape and Hardness and its Relevance to Testing of Ceramic Coatings. *Wear*. 2007, Vol. 263, pp. 887-895.

33. **Camerini, Rafael Vieira.** Efeitos do Processamento em Altas Pressões e Altas Temperaturas na Aderência de Filmes de Diamante CVD Depositados Sobre Metal Duro. *Dissertação de mestrado*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2008.

34. **Micro Materials.** *Pin-on-Disk Testing*. [Online] <http://www.micromaterials.co.uk/Pin-on-Disk...htm>.

35. **Bighetti, C. M. M., et al.** 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. *Comparação dos ataques químico e térmico na revelação microestrutural de cerâmicas a base de zirconia e zirconia/alumina*. Florianópolis: s.n., 2008.

36. **Yoshimura, H. N. et al.** Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*. 2005, Vol. 51.

37. **Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A.** *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia*. Stuttgart : American Ceramic Society, 1983. ISSN 0730-9546.

38. **Souza, Rodrigo Buchfink de.** Avaliação da Dureza de Resinas Odontológicas Submetidas a Diferentes Processos de Polimerização. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre : PGETEMA - PUCRS, 2003.

39. **Mattos, U., Vendrasco, S. L., Noronha, R. T. T., Pandolfelli, V. C., Rodrigues, J. A., Jesus, R. P.** *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Caxambu : s.n., 1992. Vols. 2, pg 816.

40. **Micro Magazine.** *Micromagazine.com*. [Online] <http://www.micromagazine.com/archive/02/07/images/0207MI48.gif>.

41. **Souza, J. V. C. et al.** Recente desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações tribológicas. *Matéria*. 2005, Vol. 10.