

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos

Marcelo Dezena Cabreton^{a,b}, Anselmo Ortega Boschi^{b*}

^aLaboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC

^bPrograma de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG CEM,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,

Rod. Washington Luiz, Km 235, C. P. 676, 13565-905 São Carlos - SP

*e-mail: daob@power.ufscar.br

Resumo: O objetivo do presente trabalho foi demonstrar a potencialidade da técnica microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS (MEV-EDS) na determinação da localização da origem (suporte, engobe, esmalte) de defeitos pontuais em materiais cerâmicos, assim como de, através de análise química semi-quantitativa, contribuir para a identificação da(s) substância(s) responsável(is) pelos mesmos. Essas informações são fundamentais para que se possa eliminar os defeitos através da eliminação das suas causas. Para ilustrar o argumento mencionado acima, a técnica, MEV-EDS, foi aplicada na análise de dois defeitos relativamente comuns de revestimentos cerâmicos.

Palavras-chave: revestimento cerâmico, defeitos, ferro, carbono

1. Introdução

Defeitos fazem parte do cotidiano de qualquer profissional envolvido com processos produtivos. O que fazer quando eles aparecem, entretanto, é algo que merece ser discutido, principalmente no que se refere à indústria cerâmica.

A única forma efetiva de se eliminar os defeitos, eliminando também (ou pelo menos minimizando) as chances de que voltem a aparecer, requer a identificação da(s) sua(s) causa(s) e de ações que visem à eliminação das mesmas. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é apresentar a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada ao EDS, como uma poderosa ferramenta para a identificação das causas dos defeitos de materiais cerâmicos.

Os defeitos dos materiais cerâmicos podem ser classificados em duas categorias: 1) defeitos pontuais, que ocorrem em uma região específica da peça; e 2) defeitos não pontuais¹. Exemplos de defeitos pontuais são, verrugas, pintas no esmalte, etc. Exemplos de defeitos não pontuais são, calibre, esquadro, curvatura, etc.

De um modo geral, a técnica MEV-EDS é mais efetiva na identificação das causas de defeitos pontuais, muito embora também possa contribuir nos casos de defeitos não pontuais.

1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

1.1.1. Introdução

A técnica microscopia eletrônica de varredura apresenta, dentre outras, três importantes vantagens em relação à tradicional microscopia ótica (que inclui lupas): 1) maior profundidade de foco, ou seja, mesmo superfícies irregulares ficam “em foco” quando observados no MEV; 2) maior capacidade de ampliação (aumenta mais, sem perder o foco); e 3) quando acoplado ao EDS, o MEV permite a determinação semi-quantitativa da composição química de regiões ou pontos selecionados.

1.1.2. MEV-EDS

Como mencionado anteriormente, uma das principais vantagens da análise por MEV acoplado ao EDS é a possibilidade estar vendo na

tela a região contendo o defeito com olhar químico e poder analisá-la em qualquer local. Lembrando que a imagem neste caso não é feita pela interação da luz com o objeto, e sim por um feixe de elétrons, resultando uma imagem contendo contraste químico (modo BSE). Ao observar na imagem algo que possa ser um elemento contaminante pode-se selecionar um ponto ou uma área para a realização da análise química naquela microregião, que em comparação com uma região fora do defeito pode fornecer informações suficientes para a conclusão da causa do defeito. Observe que isso não seria possível em análises químicas normais por Fluorescência de Raios X, pois o contaminante estaria disperso em toda matéria-prima mascarando o resultado.

2. Exemplos de Aplicação do MEV-EDS na Identificação das Causas de Defeitos

Para demonstrar a potencialidade da ferramenta MEV-EDS, a seguir apresentamos a aplicação da mesma na identificação das causas de dois defeitos pontuais típicos de revestimentos cerâmicos esmaltados BIIb produzidos por via seca.

2.1. Procedimento experimental

Inicialmente foram selecionadas amostras contendo dois tipos de defeitos: a) Pontos Pretos; e b) Verrugas (Elevações na Superfície). As Figuras 1 e 2 apresentam fotografias digitais dos defeitos analisados.

Após a análise visual, as peças foram cortadas, lixadas e polidas até que se obtivessem amostras que mostrassem a seção transversal da região do defeito sob análise. A seguir as amostras foram observadas em um Microscópio Ótico Digital (MOD) e, após terem sido devidamente preparadas, em um Microscópio e Eletrônico de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS).

A observação da seção transversal tem a vantagem de permitir identificar a localização da origem do defeito (suporte, engobe ou esmalte) e, até certo ponto, o desenvolvimento do mesmo. Essa

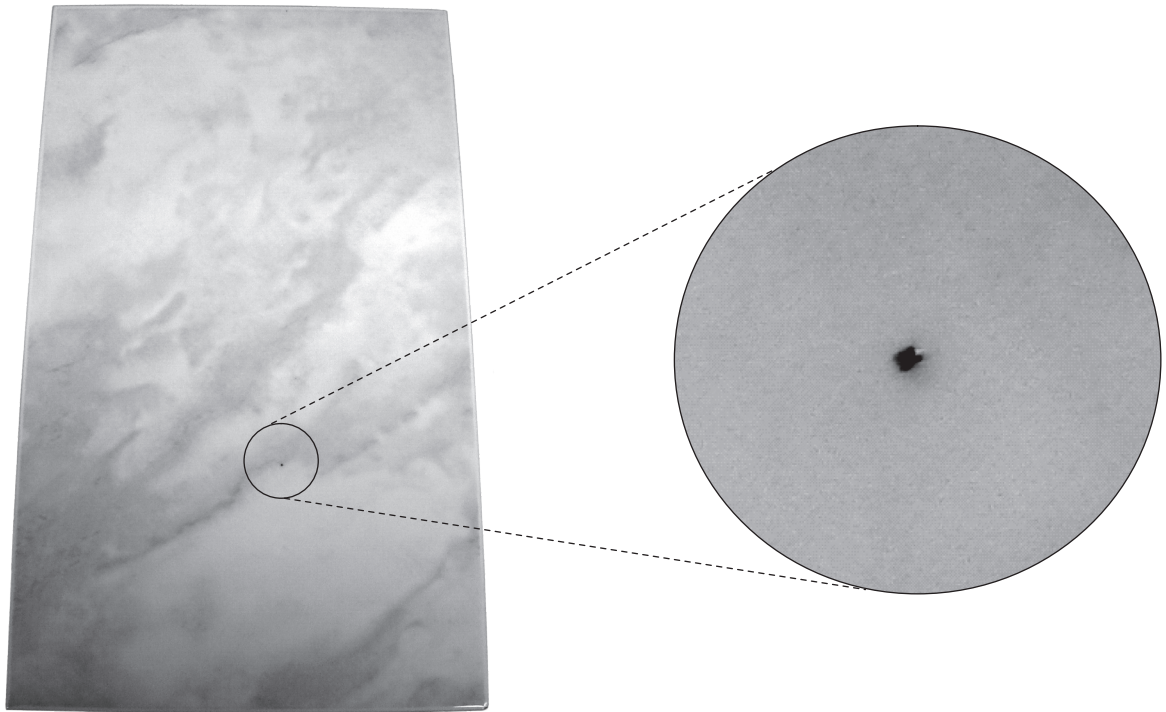


Figura 1. Fotografia digital do defeito – ponto preto.

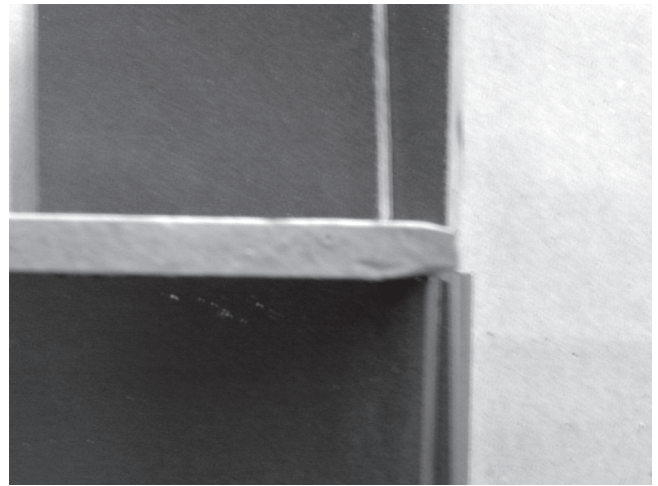
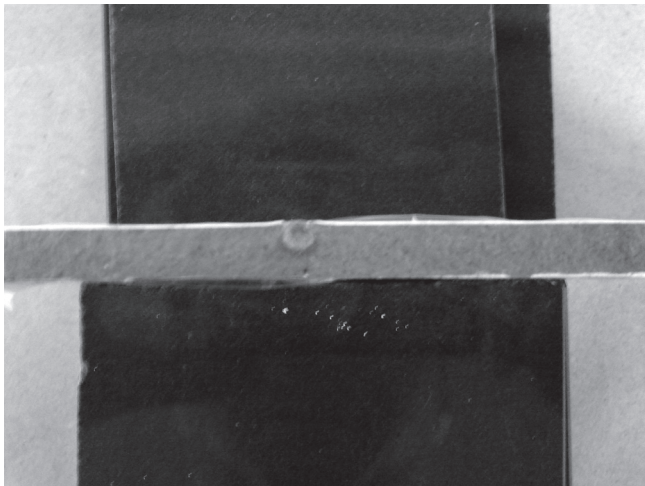


Figura 2. Fotografia digital do defeito – verrugas.

informação é fundamental quando se busca localizar na fábrica o que pode estar causando o defeito, uma vez que a preparação do material que constitui cada uma das três camadas que formam os revestimentos cerâmicos é preparada separadamente. Entretanto, a preparação da seção transversal é uma operação delicada que requer prática e muito cuidado.

2.2. Resultados e discussões

2.2.1. Defeito: pontos pretos

Analisando-se a Figura 3a, nota-se inicialmente a presença de um furo que se inicia no suporte e se estende até a superfície. Pela MOD percebe-se que a contaminação tem coloração preta e característica metálica (material fundido). Esta característica é perdida no MEV

(Figura 3b), onde a imagem não é gerada pela interação por luz com o objeto e sim por elétrons, porém tem-se em modo BSE o contraste químico entre os componentes, na qual o elemento com maior peso molecular apresenta coloração mais clara enquanto o de menor peso molecular tem a coloração mais escura. Assim realizando-se microanálises por EDS (Figuras 3c e 3d) comparativos entre regiões fora e no defeito pode-se constatar a presença de um alto teor de ferro e traços de manganês no defeito, que não foi encontrado na região tomada como padrão, sugerindo que a contaminação por algum tipo de elemento de liga metálica seja responsável pelo aparecimento do defeito.

O tipo de mecanismo adaptado e sugerido por Damiani² para o aparecimento deste defeito é que o ferro ao reduzir-se ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$) apresenta colocação mais escura e também mais fundente do que

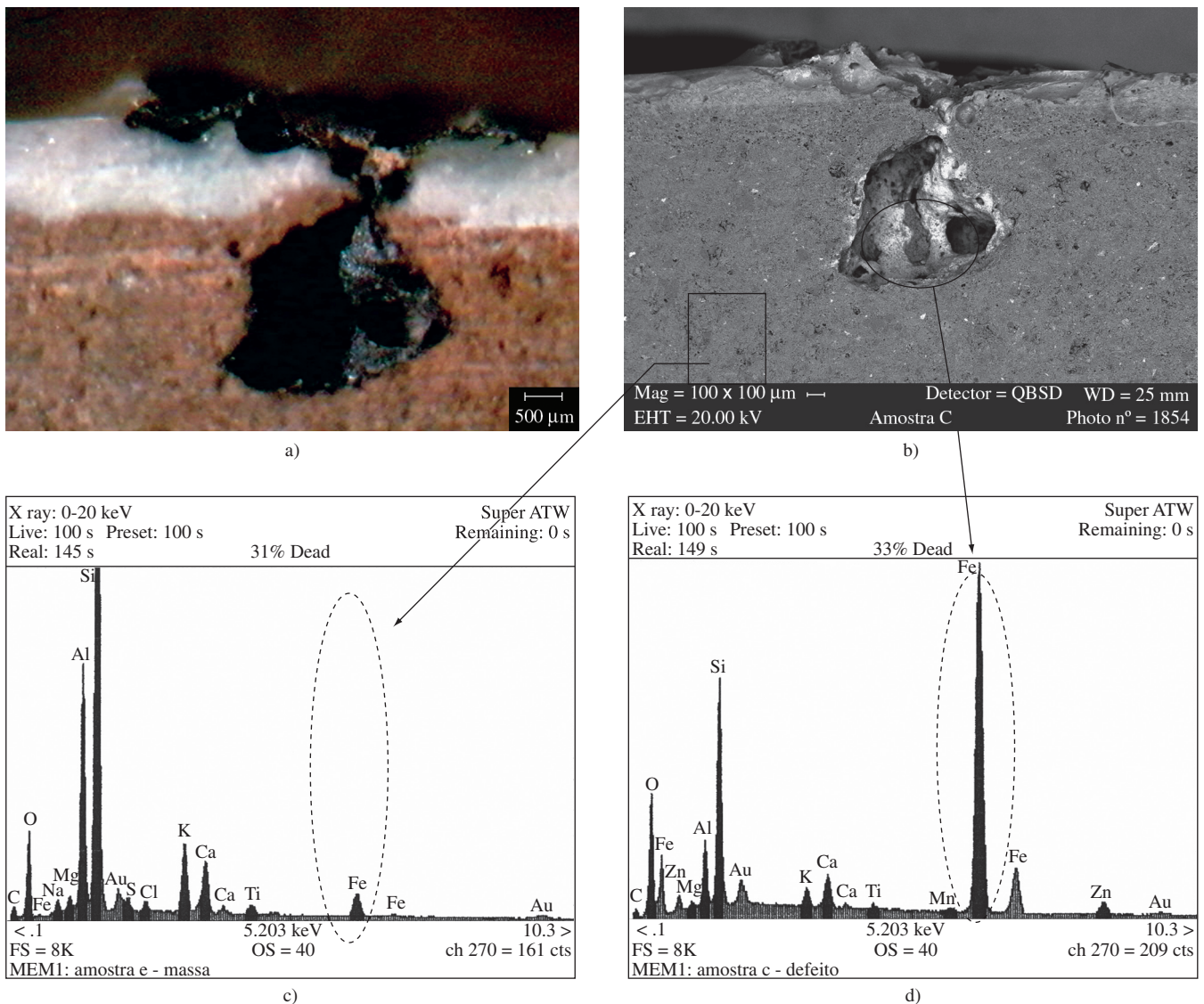


Figura 3. a) Microscopia Ótica Digital da seção transversal contendo o defeito; b) MEV da seção transversal contendo o defeito; c) EDS na região fora do defeito; e d) EDS na região do defeito.

em seu estado oxidado, gerando o defeito com as características apresentadas acima, como mostra a Equação 1.



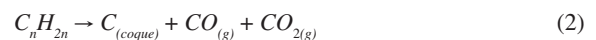
A fim de eliminar este defeito de maneira corretiva seria necessário verificar a linha de produção em busca de algum tipo de equipamento danificado, principalmente peneiras, estampos e moinhos (pendular e de martelo) e promover a troca dos equipamentos que apresentarem não conformidade.

De maneira preventiva seria importante instalar um sistema de inspeção periódica destes equipamentos metálicos, para que possa eliminar a ocorrência deste tipo de defeito.

2.2.2. Defeito: verrugas (elevações na superfície)

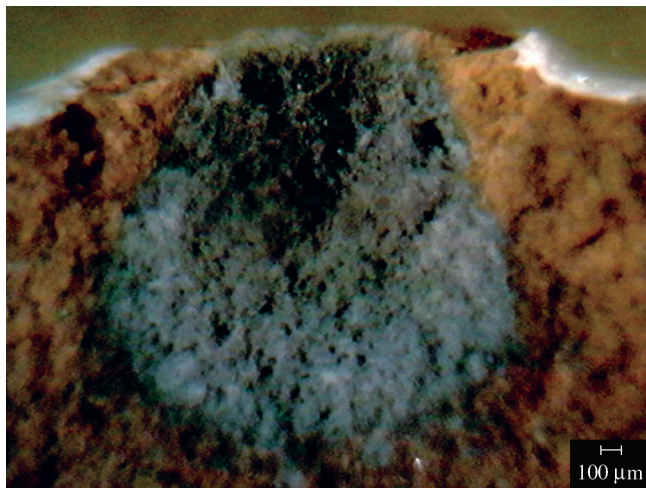
Na Figura 4a nota-se pela MOD a existência de uma região porosa originando-se da massa e com característica de material carbonizado. No MEV (Figura 4b) percebe-se mais claramente a estrutura porosa formada, porém nenhum tipo de elemento contaminante foi determinado, comprovado realizando-se um EDS (Figuras 5c e 5d) do suporte e outro do defeito, onde se notou que os dois espectros tinham grande similaridade. Este fato pode estar associado à total decomposição de

algum tipo de material orgânico, não deixando vestígios factíveis de serem identificados até por uma microanálise. Este tipo de ocorrência foi relatado por Melchiades³, e foi atribuído à decomposição de material orgânico proveniente de pneus, luvas, sapatos, etc, que durante o aumento da temperatura libera gases (CO e CO₂) que dão origem a região porosa, exemplificado pela Equação 2.

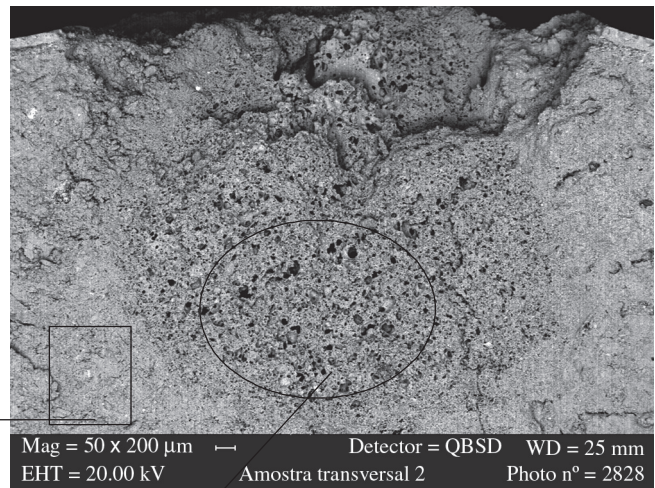


Tentando esclarecer o defeito, foi utilizada outra amostra, mas desta vez localizado no interior da peças.

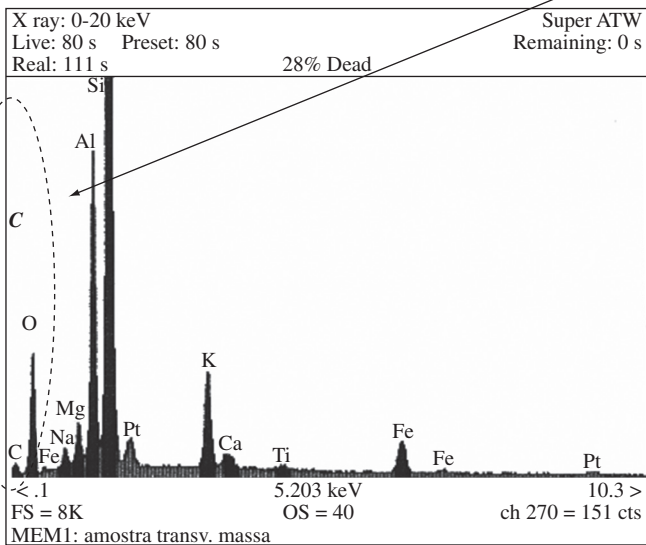
Na Figura 5 tem-se a segunda amostra analisada. Pode-se observar pela MOD (Figura 5a) a existência de uma região com as mesmas características anteriormente descritas: material carbonizado. Na Figura 5b nota-se através do MEV a estrutura porosa a baixo aumento, porém quando eleva-se o aumento do instrumento, pode-se identificar uma partícula escura aprisionada na região do defeito, mostrada em detalhe na Figura 5b. De modo a verificar do que se tratava a tal partícula, foram realizados dois EDS, sendo um deles do suporte e o outro na partícula. Notou-se que a partícula tinha em sua constituição carbono, enxofre e cloro, que provavelmente não teve tempo suficiente para se decompor por dois motivos não ex-



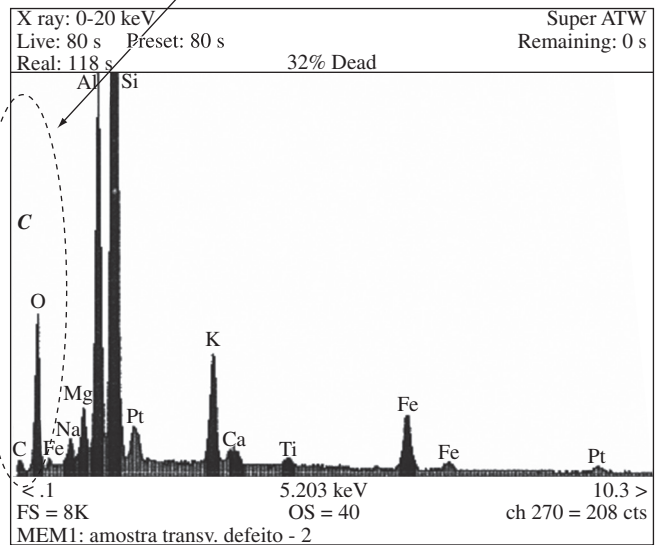
a)



b)



c)



d)

Figura 4. a) Microscopia Óptica Digital da seção transversal contendo o defeito; b) MEV da seção transversal contendo o defeito; c) EDS na região fora do defeito; e d) EDS na região do defeito.

cludentes: 1º) tamanho grosseiro da partícula de contaminante; e 2º) diminuição da pressão de oxigênio no local diminuindo a velocidade de combustão do composto orgânico. Com isso comprova-se a hipótese que houve contaminação por material orgânico, proveniente de algum tipo de borracha vulcanizada ou PVC, durante alguma etapa do processo produtivo.

Com estes resultados pode-se investigar na linha de fabricação se está ocorrendo em algum ponto liberação de material de borracha ou plástico, em conjunto com a verificação das peneiras para minimizar a passagem deste tipo de material grosseiro. Outra ação pode ser o aumento do tempo de queima entre 800 e 900 °C a fim de eliminar os gases de decomposição antes do selamento do esmalte, como sugere³.

Porém é necessária uma ação preventiva para evitar perdas de produção, através de verificações periódicas em equipamento que possam liberar estes tipos de compostos orgânicos.

3. Comentários Finais

A técnica MEV-EDS mostrou-se bastante eficaz na identificação das causas dos defeitos analisados e muito promissora para fazer o mesmo em outros defeitos pontuais de materiais cerâmicos.

Demonstrada a importância da técnica, a questão passa a ser, como ter acesso a ela?

O MEV-EDS é um equipamento relativamente caro, sofisticado e que requer pessoal e manutenção especializados. Assim sendo, no que se refere à maioria das indústrias cerâmicas brasileiras, não vale a pena adquirir e sim utilizar em alguma instituição que disponha desses recursos. Nesse sentido, devido à sua importância, considerável número de universidades e instituições de pesquisa dispõem atualmente desses recursos. Assim sendo, é uma questão de se buscar a instituição mais conveniente. Além disso, com a melhoria da qualidade dos serviços, as distâncias não são mais uma barreira considerável.

Ainda no que se refere ao local para a execução do ensaio, é importante esclarecer, que a preparação das amostras, análise no MEV-EDS e interpretação dos resultados, não são triviais. Nesse sentido, é recomendável que se busque, preferencialmente instituições que tenham experiência na técnica experimental (MEV-EDS) e familiaridade com materiais cerâmicos.

No que se refere aos custos envolvidos, o nome “microscópio eletrônico” ainda assusta um pouco e parece coisa de nave espacial e que deve custar muito caro. Isso é um mito. Recomenda-se fortemente que procurem se informar, junto às instituições mencionadas acima,

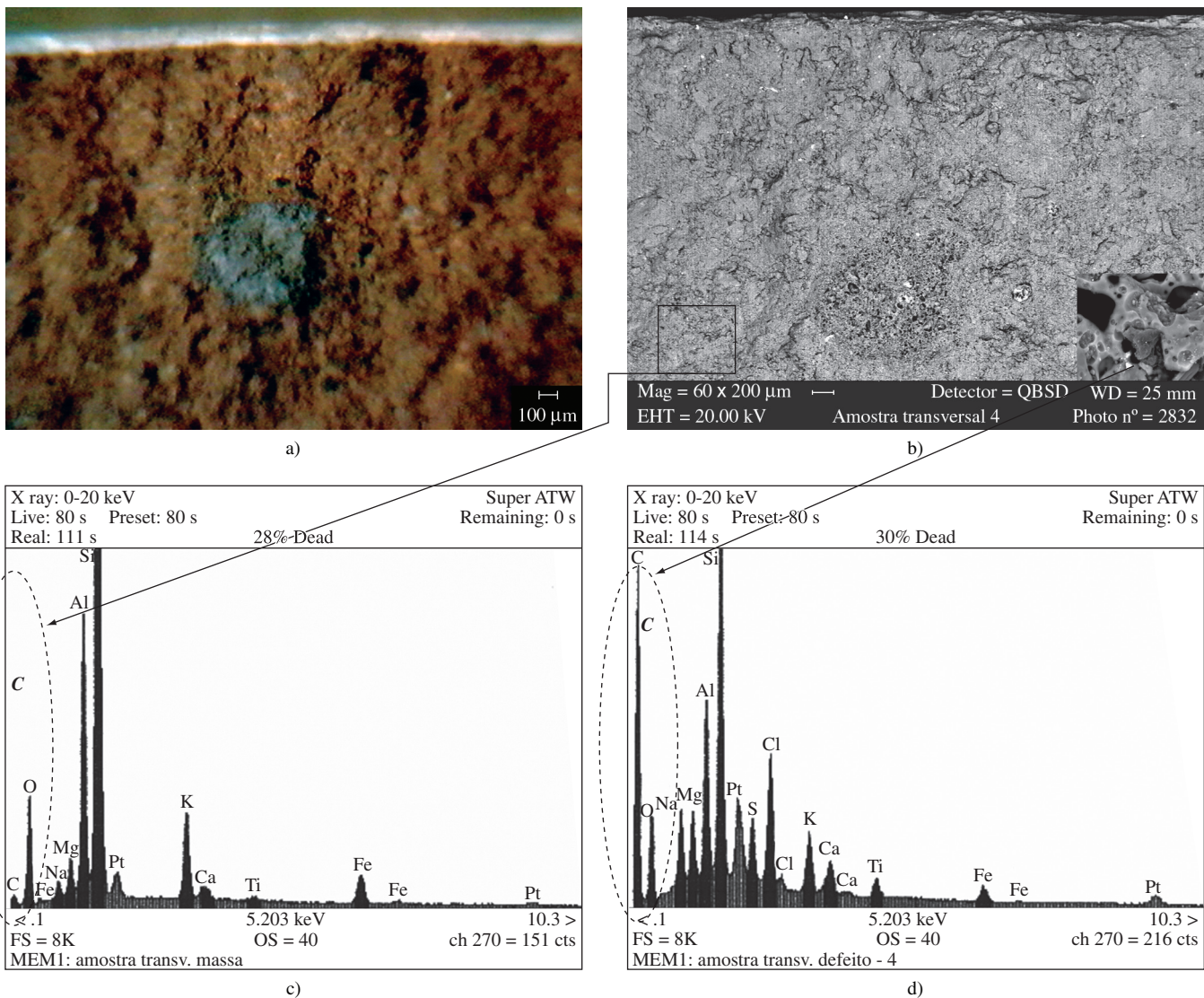


Figura 5. Análise de MEV acompanhada por microanálise de EDS. a) Microscopia digital da seção transversal contendo o defeito; b) MEV da seção transversal contendo o defeito; c) EDS na região fora do defeito; e d) EDS na região do defeito.

para obterem essas informações, e com certeza terão uma surpresa agradável e passarão a poder contar com um forte aliado para eliminar ou minimizar a incidência de considerável parte dos defeitos pontuais da empresa em que trabalham.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterizações Estruturais (LCE-UFSCar) pelo auxílio técnico na elaboração deste trabalho e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências

1. Amorós Albero, J. L.; Beltrán Porcar, V.; Blasco Fuentes, A.; Enrique Navarro, J. E.; Escardino Benlloch, A.; Negre Medall, F. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Instituto de Tecnología Cerámica, Valencia, 1991.
2. Damiani, J. C.; Perez, F.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais causas e possíveis soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, março/abril 2001.
3. Melchiades, F. G.; Teixeira, R. A.; Boschi, A. O. Estudo do defeito denominado verruga em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 5-6, p. 29-33, 1997.