

## **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<sup>a,b</sup>, Anselmo Ortega Boschi<sup>b\*</sup>**

<sup>a</sup>Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC

<sup>b</sup>Programa 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 pontuais<sup>1</sup>. 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**

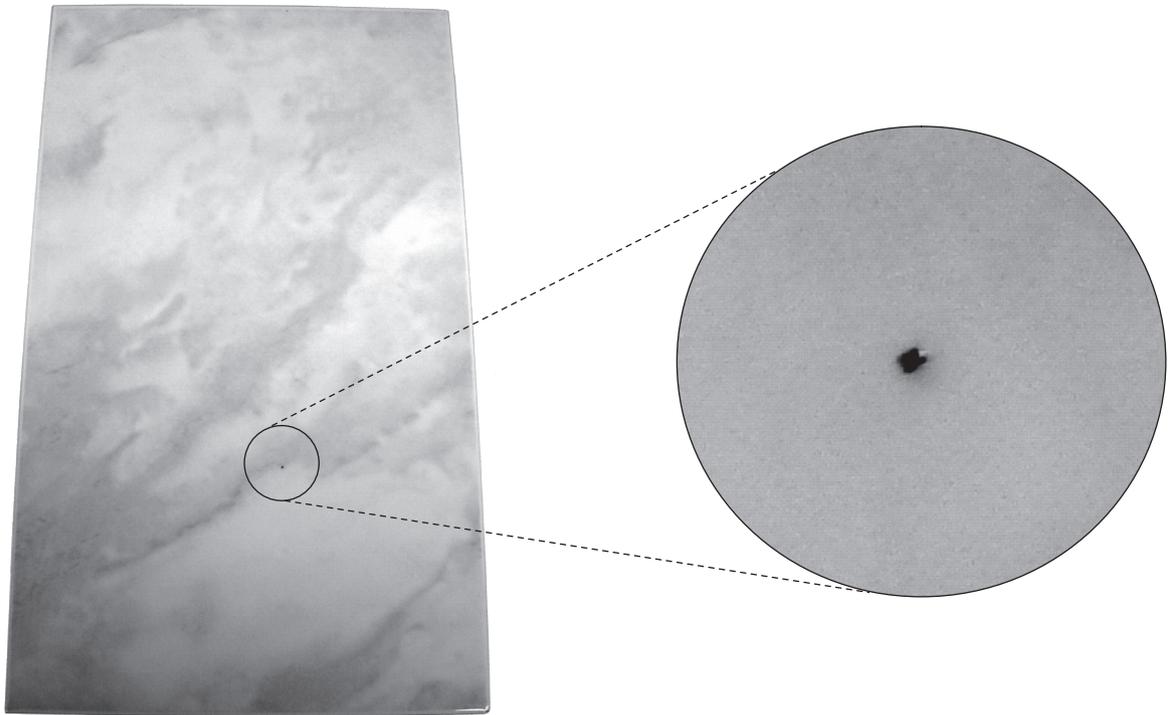
Para demonstrar a potencialidade da ferramenta MEV-EDS, a seguir apresentamos a aplicação da mesma na identificação das causas de dois defeitos pontuais típicos de revestimentos cerâmicos esmaltados BIIb produzidos por via seca.

#### **2.1. Procedimento experimental**

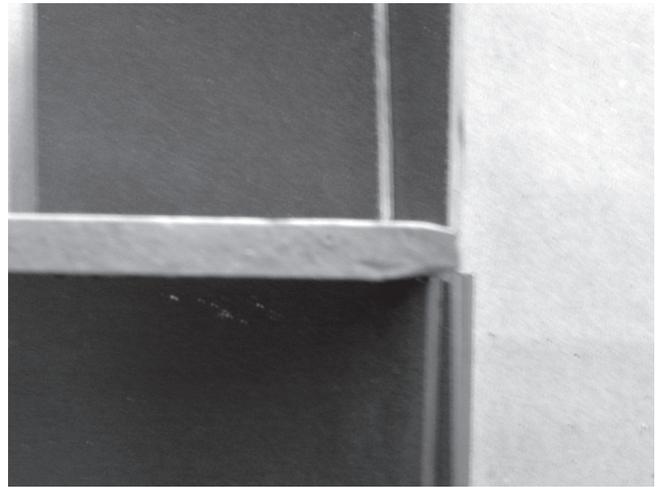
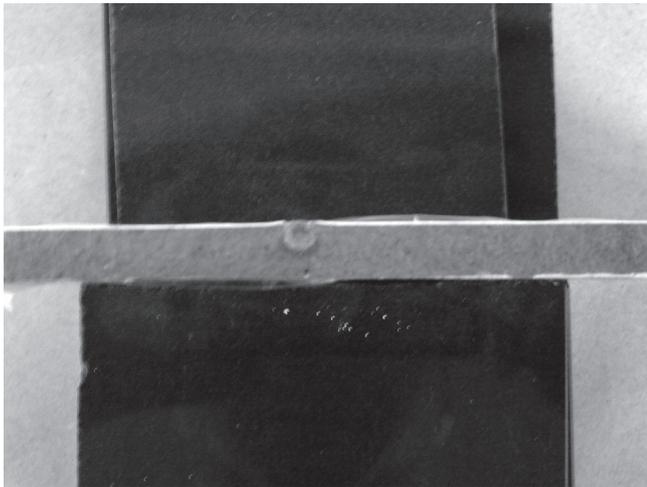
Inicialmente foram selecionadas amostras contendo dois tipos de defeitos: a) Pontos Pretos; e b) Verrugas (Elevações na Superfície). As Figuras 1 e 2 apresentam fotografias digitais dos defeitos analisados.

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 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.

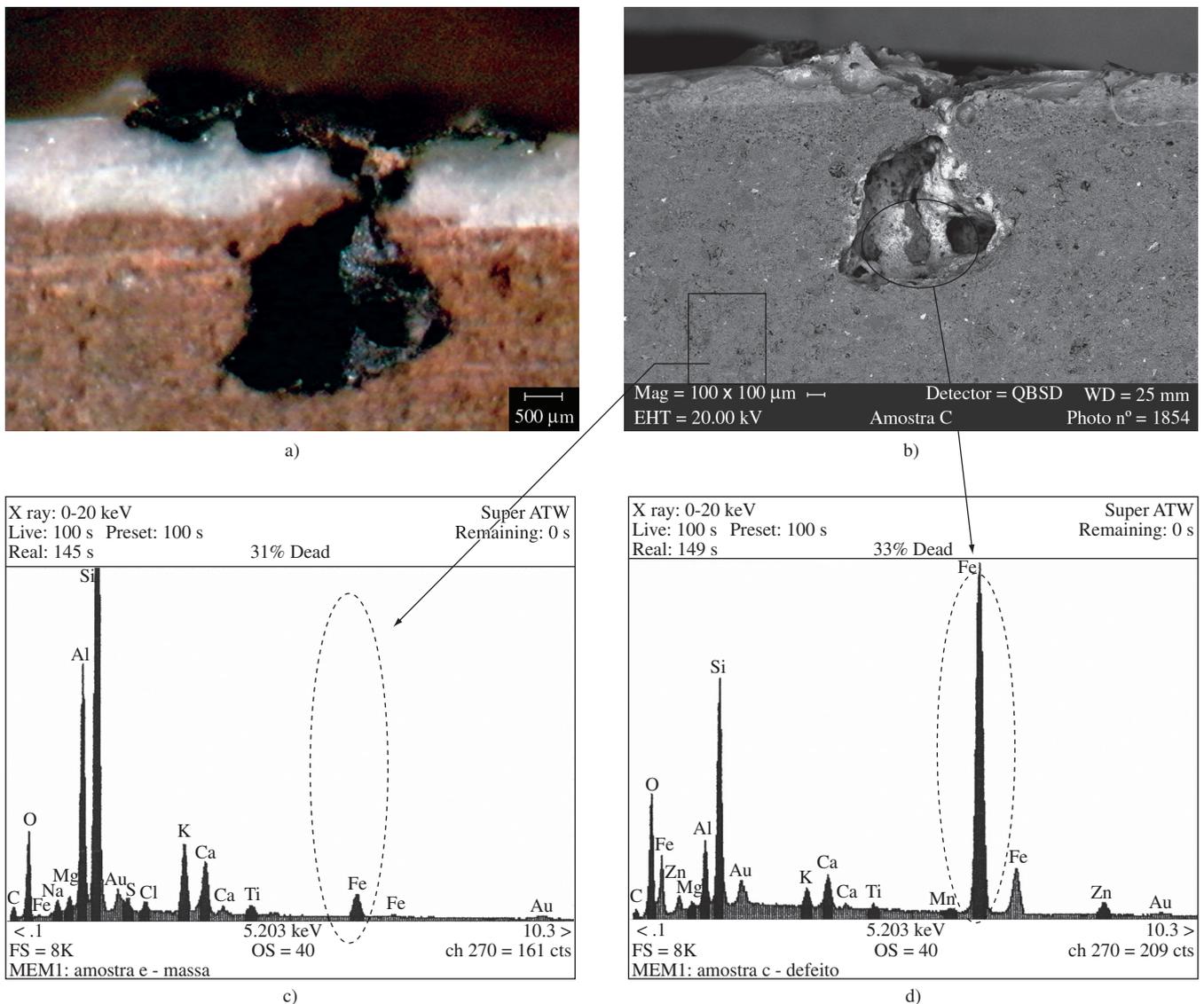
## 2.2. Resultados e discussões

### 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 Damiani<sup>2</sup> 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.



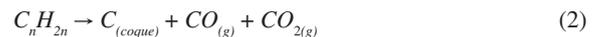
A fim de eliminar este defeito de maneira corretiva seria necessário verificar a linha de produção em busca de algum tipo de equipamento danificado, principalmente peneiras, estampas e moinhos (pendular e de martelo) e promover a troca dos equipamentos que apresentarem não conformidade.

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)

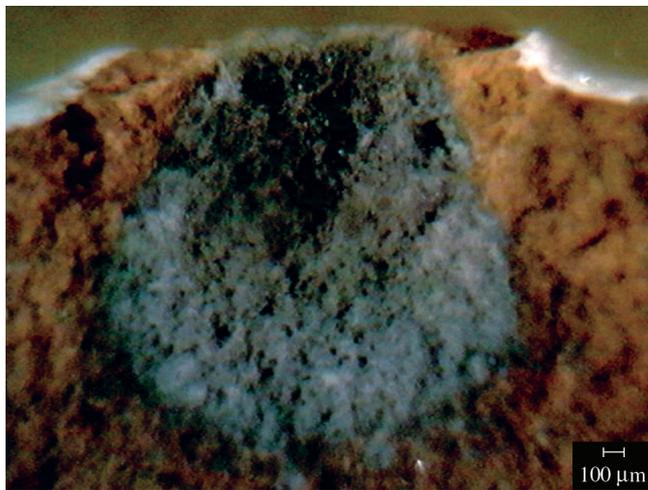
Na Figura 4a nota-se pela MOD a existência de uma região porosa originando-se da massa e com característica de material carbonizado. No MEV (Figura 4b) percebe-se mais claramente a estrutura porosa formada, porém nenhum tipo de elemento contaminante foi determinado, comprovado realizando-se um EDS (Figuras 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 Melchiades<sup>3</sup>, e foi atribuído à decomposição de material orgânico proveniente de pneus, luvas, sapatos, etc, que durante o aumento da temperatura libera gases (CO e CO<sub>2</sub>) que dão origem a região porosa, exemplificado pela Equação 2.

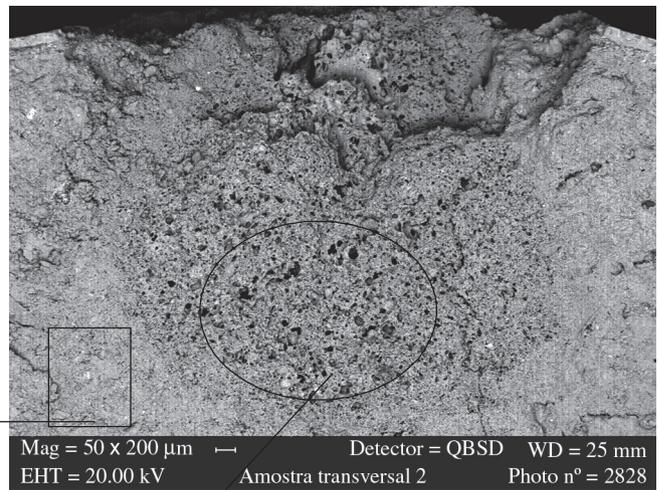


Tentando esclarecer o defeito, foi utilizada outra amostra, mas desta vez localizado no interior da peças.

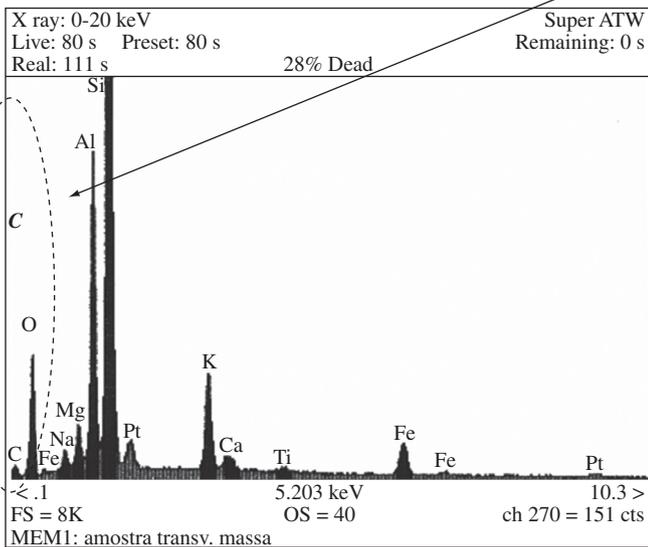
Na Figura 5 tem-se a segunda amostra analisada. Pode-se observar pela MOD (Figura 5a) a existência de uma região com as mesmas características anteriormente descritas: material carbonizado. Na Figura 5b nota-se através do MEV a estrutura porosa a baixo aumento, porém quando eleva-se o aumento do instrumento, 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-



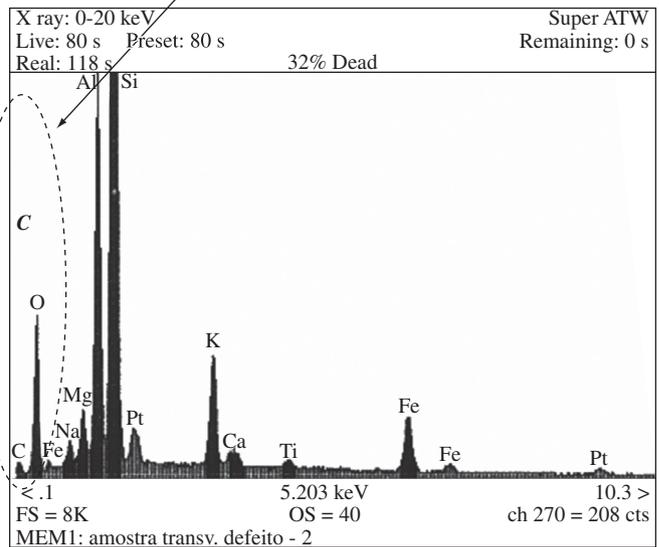
a)



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 sugere<sup>3</sup>.

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

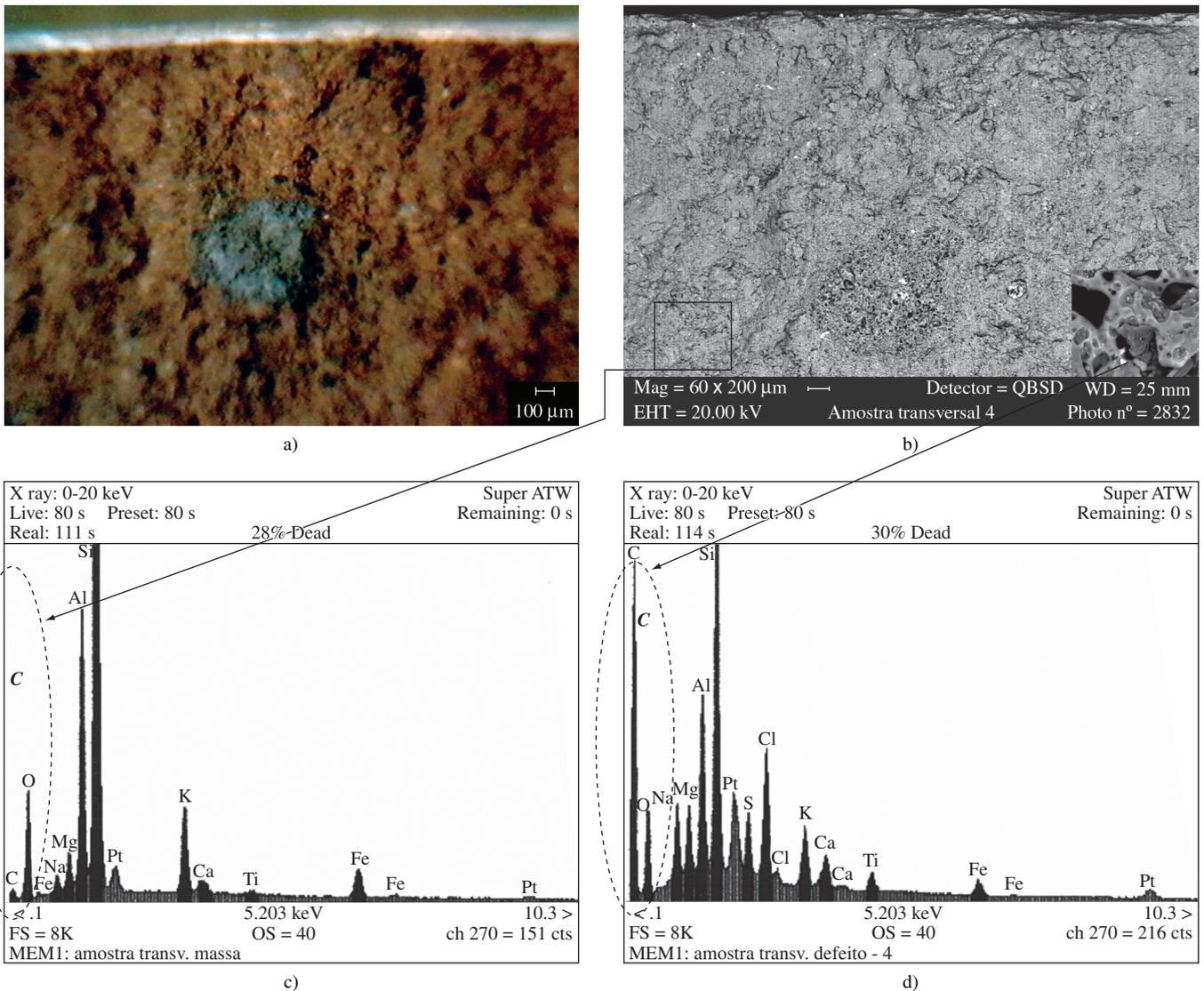
A técnica MEV-EDS mostrou-se bastante eficaz na identificação das causas dos defeitos analisados e muito promissora para fazer o mesmo em outros defeitos pontuais de materiais cerâmicos.

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.