

Análise microestrutural de cerâmicas por microscopia eletrônica

Ana Helena A. Bressiani

Comissão Nacional de Energia Nuclear — São Paulo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Caixa Postal 11049 — Pinheiros

05499 — São Paulo — Brasil

A microscopia eletrônica vem sendo cada vez mais utilizada para a análise microestrutural de cerâmicas, permitindo o acompanhamento de mudanças causadas por adequação de matérias-primas, alterações no processamento, tratamentos térmicos, etc... O desenvolvimento de técnicas de microscopia eletrônica e de microanálise, assim como o aprimoramento dos equipamentos (microscópios, detectores...) vem permitindo correlacionar, cada vez melhor, as propriedades obtidas (propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas...) com a microestrutura fina do material. Os microscópios mais usuais são: eletrônico de varredura (MEV) e eletrônico de transmissão (MET).

O MEV permite sobretudo a obtenção de informações sobre a superfície ou regiões próximas à superfície (topologia, composição química), enquanto o MET permite o estudo de cristalinidade e de defeitos — pelo uso

de diversas técnicas (campo claro, campo escuro, difração eletrônica de área selecionada...). As técnicas de microanálise mais utilizadas atualmente em microscópios eletrônicos são: espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia por comprimento de onda (WDS) e espectroscopia por perda de energia do elétron (EELS). A análise composicional quantitativa de alta confiabilidade pode ser feita em MEV empregando-se sistemas comerciais de detecção (EDS e WDS), onde a maior restrição para o estudo de materiais é o tamanho da região analisada. Pois, mesmo com os equipamentos modernos permitindo a focalização do feixe eletrônico a diâmetros bastante reduzidos (alguns nanômetros), a interação elétron-amostra provoca um espalhamento do feixe eletrônico no interior da amostra, tal que o sinal de raios-X detectado corresponde a um volume mínimo de material de $\sim 1 \mu\text{m}^3$ (Fig. 1a). A microanálise (EDS)

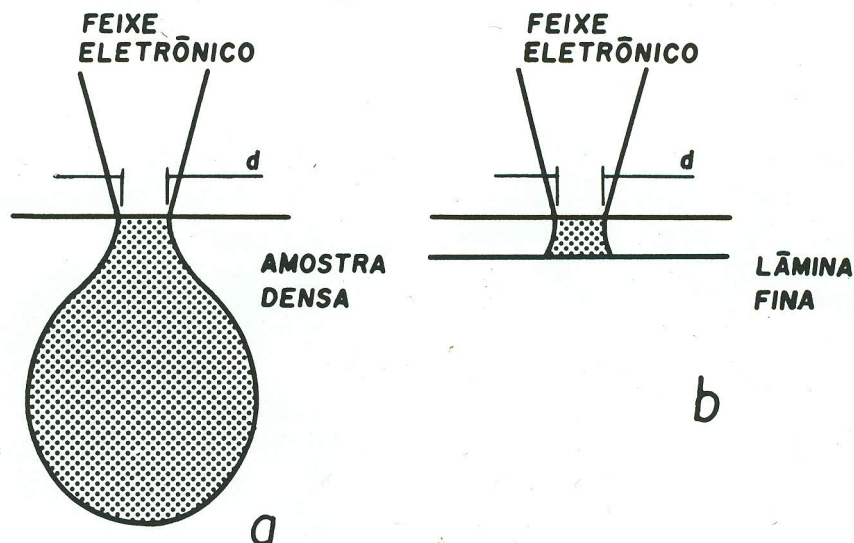


Figura 1 — Esquema de espalhamento do feixe eletrônico em amostra densa (a) e em lâmina fina (b).

realizada em MET permite a determinação composicional de pequenas regiões, já que a amostra sendo na forma de lâmina fina não ocasiona o espalhamento dos elétrons no seu interior (Fig. 1b).

Em MET pode-se também utilizar EELS para a análise de elementos leves. Neste caso, principalmente,

os elétrons das camadas atômicas mais internas são retirados de suas configurações mais estáveis, por espalhamento inelástico com os elétrons incidentes, que fornecem as energias características para cada átomo; obtém-se assim um espectro de energia dos elétrons transmitidos, onde os elementos da micro-região analisada po-

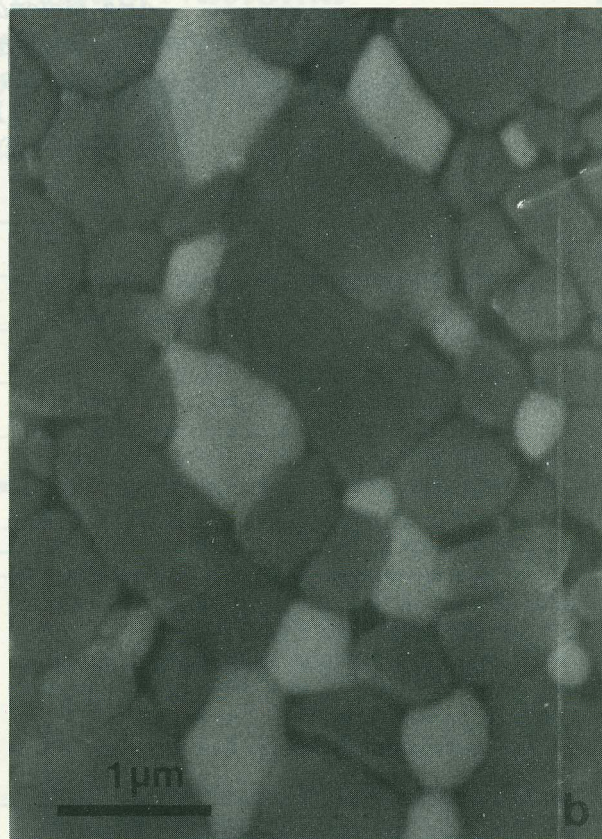
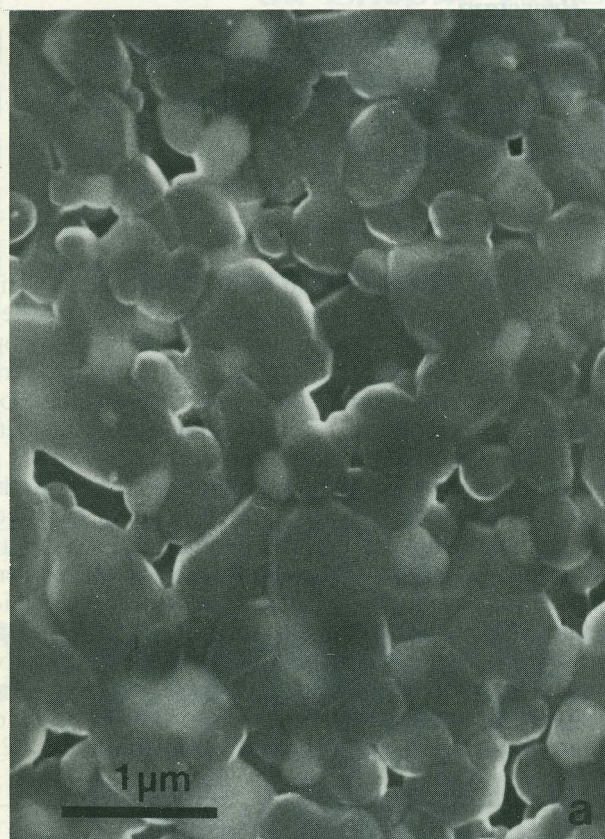


Figura 2 — Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas por 1 hora a 1.450°C (a) e 1.580°C (b).

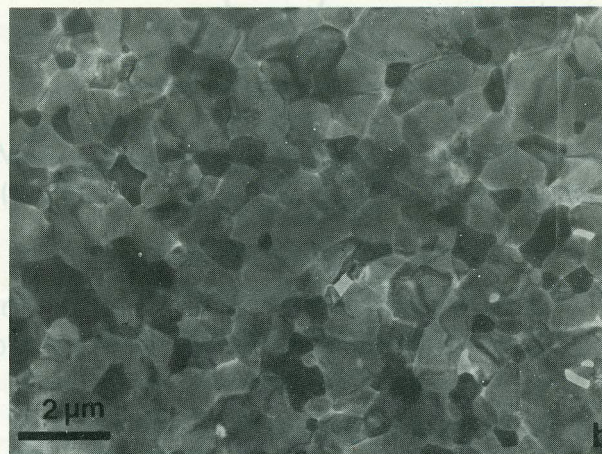
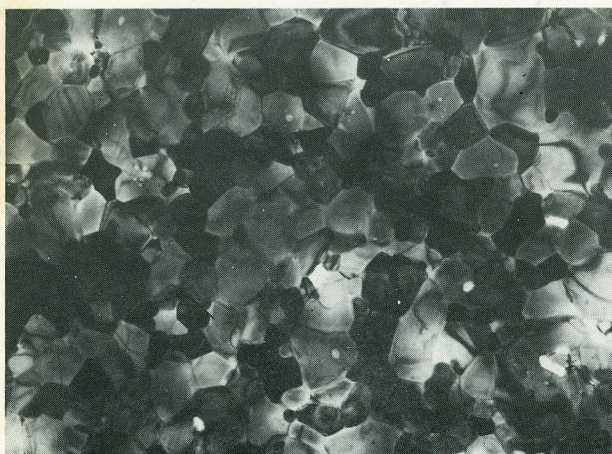
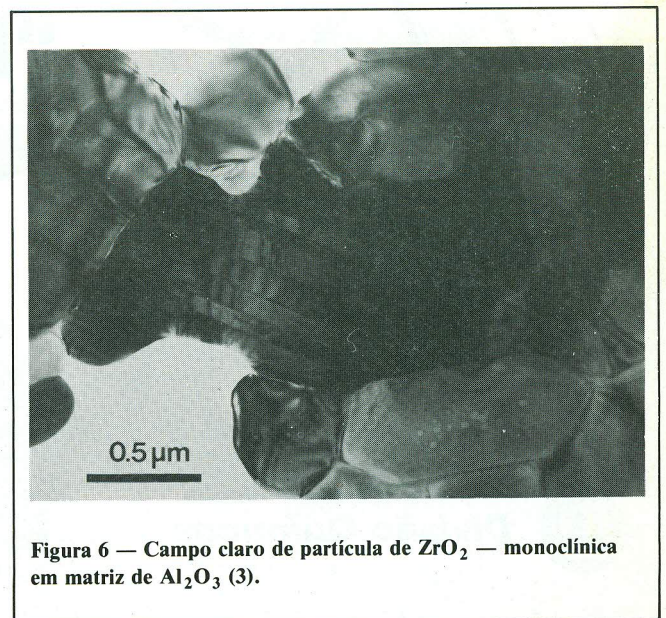
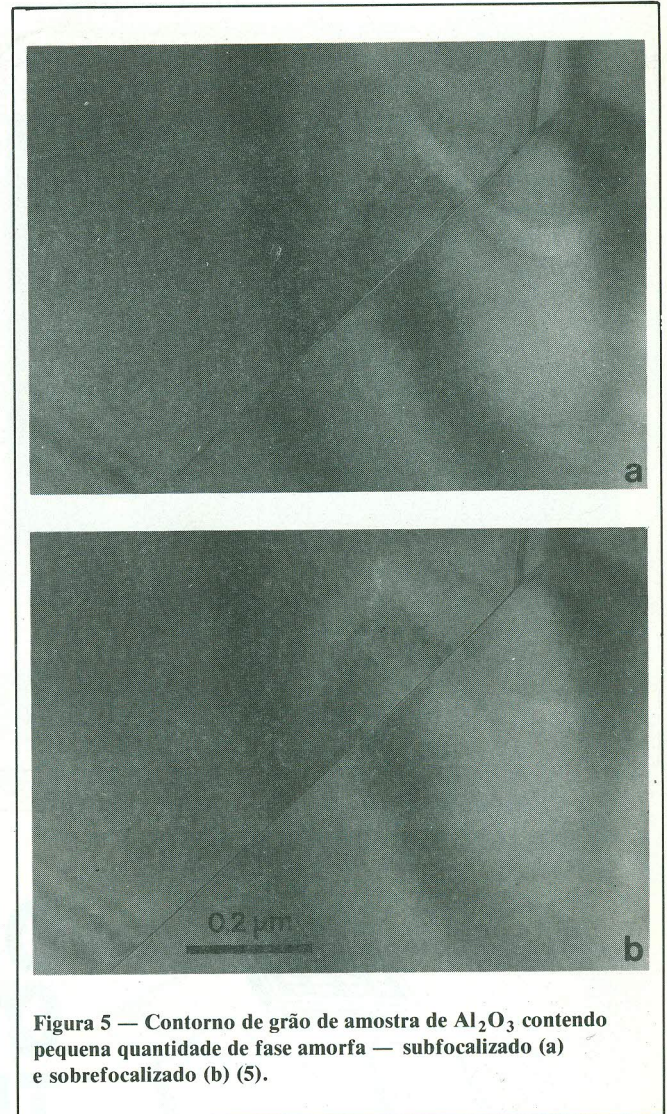
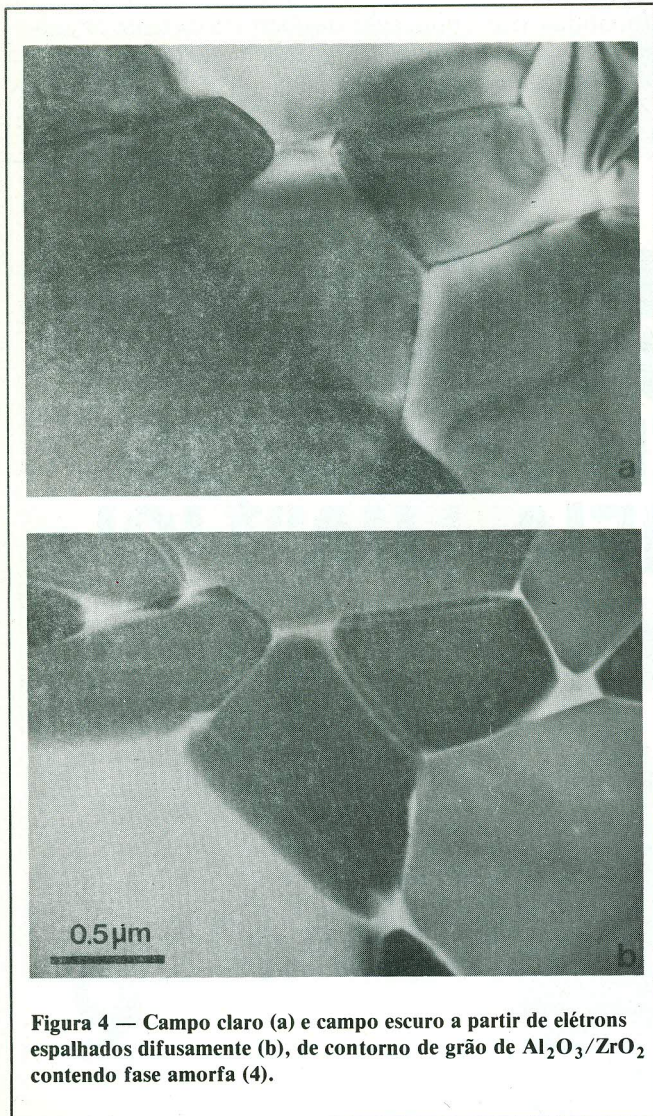


Figura 3 — Campo claro de amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a) e campo claro sem abertura objetiva da mesma área, onde os grãos de ZrO_2 aparecem escuros por contraste devido a absorção (b) (3).

dem ser detectados. As técnicas de microanálise associadas à microscopia eletrônica possibilitam a obtenção de um grande número de informações importantes para o desenvolvimento de materiais. Alguns desses estudos são apresentados a seguir.

Um exemplo de estudo simples realizado em MEV é o acompanhamento do desenvolvimento microestrutural do conjugado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ em função dos parâmetros de sinterização (1). A figura 2 (a e b) apresenta superfícies polidas e atacadas termicamente (1.350°C por 30 minutos) de amostras sinterizadas por 1 hora a 1.450 e 1.580°C , respectivamente. A análise das micrografias permite a obtenção da distribuição do tamanho e forma dos grãos dos dois óxidos e a observação da posição dos grãos de ZrO_2 (inter- ou intragranular) e dos poros residuais. O desenvolvimento do material visa o reforço da Al_2O_3 com adições de ZrO_2 , sendo que as partículas de ZrO_2 devem possuir diâmetros inferiores a $0,5 \mu\text{m}$ e se situar preferencialmente em posições intergranulares. Essas condições são essenciais para a ocorrência de transformação de fase (tetragonal — monoclinica) indu-



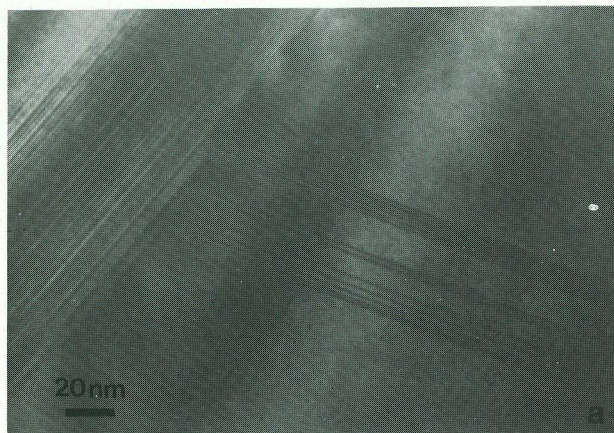
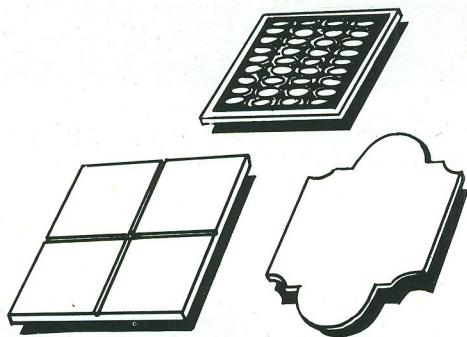


Figura 7 — Campo claro (a) de partícula de SiC contendo maclas em diferentes orientações, e diagrama de difração eletrônica correspondente (b) (6).

zida por tensão, aumentando a tenacidade do material (2).

A distribuição dos grãos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 pode também ser observada por MET (3), como demonstrado na figura 3 (a e b), onde a micrografia 3-b foi obtida sem a utilização de abertura da lente objetiva, e portanto o contraste é devido basicamente à diferença de absorção eletrônica de Al e Zr, tendo-se os grãos de ZrO_2 mais escuros.



ONDE TEM QUALIDADE TEM SILICATOS "MEIA-LUA"* ICI.

A ICI fornece uma extensa linha de compostos químicos de qualidade que permitem maior versatilidade de aplicação e eficiência nos mais diversos produtos da indústria cerâmica, com garantia de suprimento e assistência técnica permanente.

- Defloculação - de massas cerâmicas.
- Aglutinantes - auxiliares de modelagem, de prensagem e como ligantes em massas refratárias.
- Nas fritas cerâmicas, esmaltação e vitrificação os compostos "ALCAFLOCK"* propiciam superfície vítrea na secagem ao forno.

- Em cerâmicas refratárias.
- Nas massas e cimentos refratários, os Silicatos de Sódio "Meia-Lua" suportam temperaturas superiores a $1.200^{\circ}C$. Os compostos "ALCAFLOCK"* são interessantes como ligantes para cimentos refratários formulados em forma de pó.
- Os adesivos minerais "TACKSIL"* são eficientes e econômicos para colar caixas de papel, papelão, rótulos e etiquetas.
- Fluoreto e Fluossilicato como opalescente na esmaltação de cerâmicas.

*Marcas Registradas



Divisão Químicos

ICI Brasil S.A.

Rua Verbo Divino 1356 - CEP 04719
Chácara Santo Antônio
São Paulo SP
Tel.: (011) 525 2322



Por maior que seja o problema a Chiarelli Refratários não esquentam...

Não esquite a cabeça tentando evitar que os fornos de sua empresa continuem consumindo energia em excesso. Fale com gente especializada, que já resolveu mais de 100 problemas em refratários para fornos de alta temperatura. Fale com gente que desenvolve e usa refratários e, por isso mesmo, resolve facilmente, qualquer problema.



VENDAS

Protecer Comércio e Representações Ltda
Rua Orestes Suster, 409 - S. Bernardo do Campo -
SP - CEP 09850 - Fone: - (011) 419.5045

**DIVISÃO
REFRATÁRIOS**



cerâmica chiarelli s.a.

Rua Domingos Brunelli, 180 - Mogi Guaçu - S.P.
Telex: - (19) 1529
Fone: - (0192) 61.0867

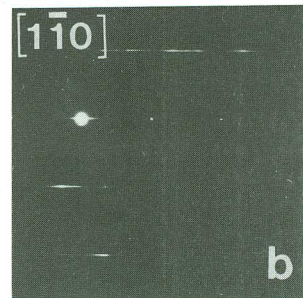
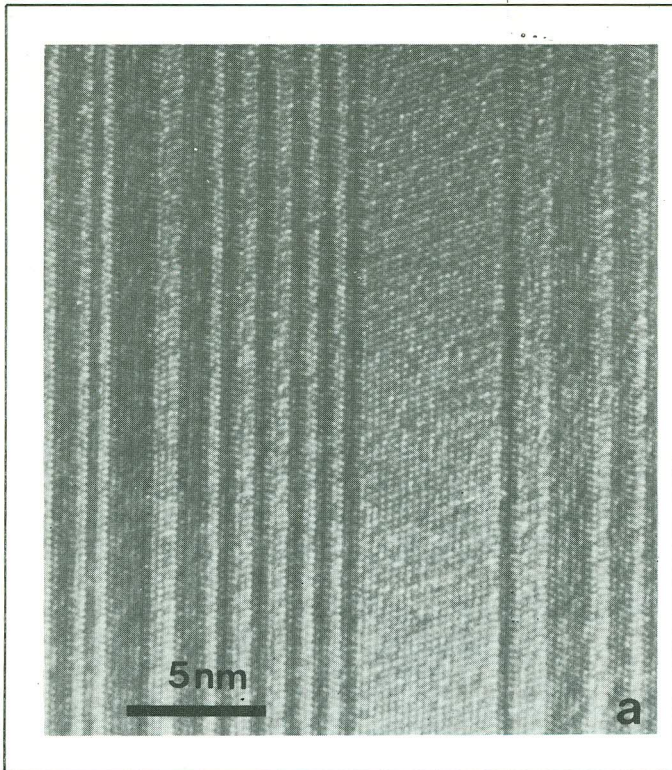


Figura 8 — Micrografia de alta resolução de grão de SiC apresentando região cúbica com alta densidade de maclas (a), diagrama de difração eletrônica correspondente (b) (6).

A detecção de fase amorfa é de extrema importância, pois esta influi sensivelmente nas propriedades mecânicas do material, determinando em muitos casos inclusive o tipo de fratura (inter- ou intracristalina) e a temperatura onde a resistência mecânica sofre queda. A observação de fase amorfa nos contornos de grão e pontos tripos ocorre através das técnicas de campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente e de defocalização. Um exemplo de material cerâmico possuindo fase amorfa facilmente detectável por campo escuro é

BOMBAS de parafuso MONO

ALLINOX R3

Bombas MONO
para líquidos abrasivos e viscosos e com sólidos em suspensão

Aplicações Típicas

Vantagens e características técnicas das Bombas Mono

Dimensionamento das Bombas MD e MH - Exemplo simplificado

Modelo	Q (m³/h)	H (m)	P (kg/cm²)	T (°C)
MD 100	10	10	8	112
MD 150	15	10	8	112
MD 200	20	10	8	112
MH 100	10	15	8	112
MH 150	15	15	8	112
MH 200	20	15	8	112

De deslocamento positivo, com 22 modelos e suas dimensões, de 50 L/H a 60 m³/H, até 20 Bar, em Ferro Fundido ou Aço Inox, p/ líquidos abrasivos e viscosos. P/ receber **folheto detalhado** em português, cole este ANUNCIO no seu CARTÃO e ENVIE para: **MONO PUMPS LIMITED** Martin Street, Audenshaw Manchester M34 5JA-England, ou utilize o "Código Consulta".

CATÁLOGOS GRÁTIS

Você mudou de endereço?

Envie este cupom, comunicando seu novo domicílio para Associação Brasileira de Cerâmica rua Leonardo Nunes, 82, Caixa Postal nº 30327 CEP 01000 São Paulo, SP.

Nome											
Novo endereço											
Cidade						Estado					
CEP						Data					
Assinatura											

LIBÉLULA "P"

Bomba de Diafragma de Acionamento Pneumático

Ideais para operar com barbotina, esmalte cerâmico, pós, lamas, tintas, vernizes, líquidos abrasivos, fluidos com sólidos em suspensão e outros de difícil manuseio.

- Capacidade: até 52 m³/H
- Pressão máxima: 8,0 Kg/cm²
- Temperatura max. trabalho: 112°C (superiores sob consulta)
- Disponível também na versão submersa



Vendas e Representante exclusivo:



OMEL S.A. IND. COM.
Rua dos Trilhos, 1431
Fone: 292.7944
Telex: 63074
03168 - São Paulo

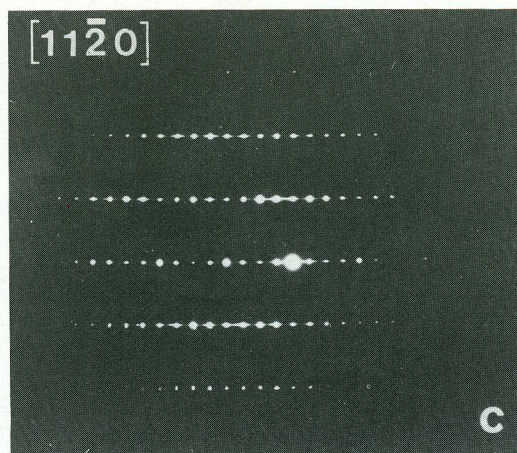
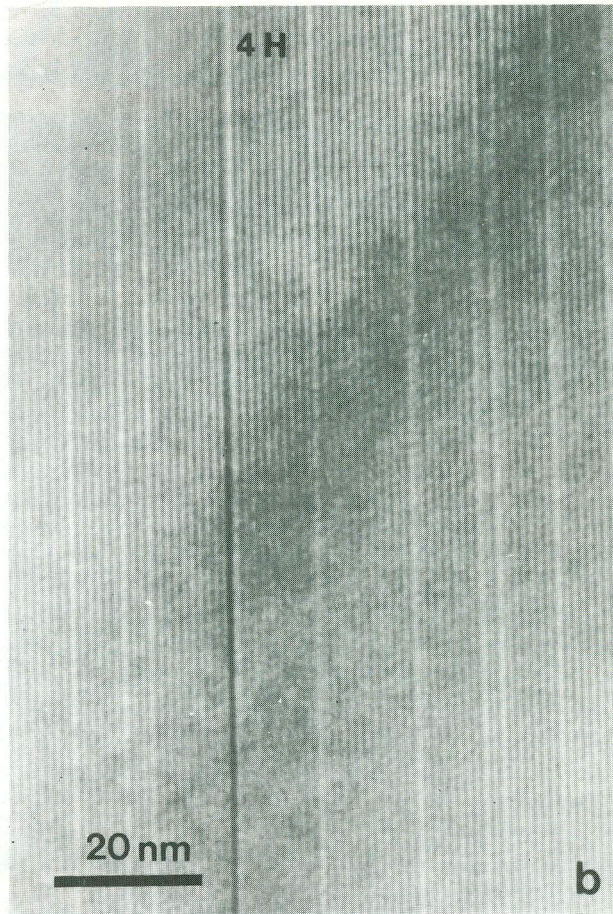


Figura 9 — Micrografia de alta resolução de grão de SiC apresentando diversos politipos (a), região contendo basicamente o politipo 4H (b) e diagrama de difração eletrônica correspondente (c) (6).

dos difusamente não comprova o envolvimento dos grãos pela pequena quantidade de fase amorfa, esta poderia ser portanto uma camada superficial formada durante a preparação da amostra para observação em MET.

A difração eletrônica de área selecionada em MET permite a determinação de cristalinidade de grãos separadamente e a correlação de orientação cristalográfica entre grãos, permite também, entre outros, o estudo de transformação de fase em materiais que apresentam polimorfismo ou politipismo. Um caso de polimorfismo já mencionado é a ZrO_2 , onde a distinção entre as estruturas cúbica e tetragonal pode ser feita através da obtenção de orientações bem determinadas, de tal forma que as reflexões permitidas, apenas para a estrutura tetrago-

apresentado na figura 4. Onde o conjugado Al_2O_3/ZrO_2 sinterizado a $1.580^\circ C$ por 1 hora contém fase amorfa em contornos de grão e pontos triplos. Amostras de Al_2O_3 de alta pureza processadas com extremo cuidado para evitar contaminações exigem também a utilização do método de defocalização (figura 5), já que a técnica de campo escuro a partir de elétrons espalha-

nal, estejam (ou não) presentes. Entre as estruturas tetragonal ou cúbica, e monoclinica, a identificação é mais fácil, pois além das diferenças nos diagramas de difração eletrônica, há a presença de maclas nas partículas com estrutura monoclinica (figura 6).

SiC é um material que apresenta grande quantidade de polítipos, sendo que a sinterização de β -SiC (cúbico) a temperaturas acima de 1.900°C provoca a transformação para a fase- α (hexagonal ou romboédrica). Tendo-se ainda que a composição da fase- α , isto é, os polítipos que se formaram durante a sinterização, depende das impurezas (ou aditivos) existentes no material, e dos parâmetros de sinterização (tempo e temperatura). Para o estudo da transformação β - α a difração eletrônica de área selecionada é de grande valia, pois permite a observação das direções de formação de maclas, que são as precursoras da transformação. A figura 7 apresenta um grão com ocorrência de 2 direções macladas, como pode ser visto por campo claro (a) e difração eletrônica (b). A obtenção de imagens de alta resolução também é bastante útil para observação da distribuição de maclas em regiões onde a transformação foi iniciada (figura 8) ou de polítipos em regiões já transformadas (figura 9).

Como já mencionado, a microanálise em MET fornece dados sobre regiões bastante pequenas — um exemplo disto é o ponto triplo, em amostra de SiC con-

tendo BN sinterizada a 2.100°C por 30 min, apresentado na figura 9, onde foram feitas análises por EELS (9 c) — principalmente para elementos leves — (B, C) e EDS (9 b) — para elementos com número atômico acima de 11 (Na). Esse tipo de estudo é essencial para o desenvolvimento de materiais cerâmicos, pois, como em muitos casos são efetuadas adições de alguns elementos para diminuir a temperatura de densificação (abaixando custos de produção e viabilizando a sinterização em fornos menos complexos), é necessário o conhecimento da localização desses elementos para que seja possível a otimização da quantidade de aditivos, tal que ocorra a densificação sem prejuízo de outras propriedades.

A apresentação de diversos usos de ME e microanálise em vários materiais pretende dar uma pequena noção das informações possíveis de se obter para o estudo e o desenvolvimento de materiais. É importante, no entanto, frisar que como as técnicas envolvidas são bastante sofisticadas, há necessidade de métodos precisos e bem definidos, para que os resultados possam ser confiáveis e reproduzíveis. Também a preparação de amostras exige cuidados especiais, pois pode haver adulteração da microestrutura (arrancamento de alguma fase, transformação estrutural, formação de fase amorfa...) durante o processo(7), descaracterizando o material e fornecendo portanto dados inexatos.

CERÂMICA AVANÇADA NTK.

Desempenho superior ao aço, borracha e outros materiais



NOVOS

Rolos refratários

Características

- Resistência a altas temperaturas e ao choque térmico
- Maior estabilidade dimensional do material à alta temperatura
- Baixo coeficiente de transmissão de calor
- Cerâmica à base de Mulita/Silimanita

Dimensões

Comprimento até 3.310 mm, ou mais
Diâmetros: 55, 42, 40, 38, 36, 33, 30 e 26,9 mm
Espigas com acabamento retificado, rasgo, furo, misto ou standard (bruto)

Consulte-nos sobre outras dimensões.

Tijolos, esferas e cilindros

Características

- Alto teor de Alumina (Al_2O_3)
- Alta resistência à abrasão e ao choque mecânico (baixo índice de contaminação e durabilidade superior ao aço, borracha, etc.)
- Alta resistência ao ataque químico

Produto	Utilização
Tijolo cerâmico	Revestimento de moinhos, canalização e outros equipamentos.
Esfera e cilindro cerâmico	Moagem de materiais cerâmicos, além de pigmentos para tintas, vernizes, produtos químicos etc.
Rolo refratário	Fornos a rolos, fornos de indução, suporte para resistência etc.

Obs. A NTK desenvolve produtos de acordo com a necessidade do cliente



UMA DIVISÃO DA
CERÂMICA E VELAS DE IGNIÇÃO
NGK DO BRASIL S.A.

Escritório: São Paulo: Rua Humaitá, 476
CEP 01321 - Tel.: (011) 229-0722

Filiais: Rio de Janeiro, Porto Alegre,
Belo Horizonte, Curitiba, Salvador e
Barcelona - Espanha

Fábrica: Mogi das Cruzes - SP



**30 anos
do Brasil.**

CONSTATA