

Optimização da Técnica de Preparação de Amostras de Betões Refractários Auto-Escoantes de Alumina Sem Cimento Para Observação Microscópica

Abílio Pereira Silva*, Ana Paula Gomes**, Ana Maria Segadães***, Tesseleno Campos Devezas*

*Departamento de Engenharia Electromecânica (CCTA)

Universidade da Beira Interior

6200-001 Covilhã, Portugal

Telf: +351 275 329 925; fax: +351 275 329 972; e-mail: abilio@ubi.pt; tessalen@ubi.pt

**Centro de Óptica

Universidade da Beira Interior

6200-001 Covilhã, Portugal

Telf: +351 275 319 746; fax: +351 275 319 830; e-mail: anapaula@ubi.pt

***Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (CICECO)

Universidade de Aveiro

3810-193 Aveiro, Portugal

Telf: +351 234 370 354; fax: +351 234 425 300; e-mail: segadaes@cv.ua.pt

Resumo - A preparação de amostras para a observação de superfícies em microscopia requer um procedimento de corte, rectificação e polimento rigoroso que obedeça a requisitos sistemáticos de avaliação da qualidade superficial. Neste trabalho, um novo material constituído por 100% de alumina, mas de ingredientes (matriz e agregado) com características distintas obrigou, à implementação de uma nova receita de polimento e de realce dos contrastes entre os elementos estruturais presentes. Assim, apresenta-se um procedimento optimizado para a preparação das amostras de betões refractários auto-escoantes de alumina sem cimento para análise da microestrutura em microscópio metalográfico em complementaridade com o microscópio electrónico de varrimento.

1. Introdução

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos seus defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm. No estudo dos materiais de engenharia são três os tipos de microscopia usados em grande escala: microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microscopia electrónica de transmissão (MET). Dentro da microscopia óptica destaca-se a técnica de reflexão também conhecida como microscopia metalográfica (MM). Deve-se realçar que estas diferentes técnicas são complementares na grande maioria dos casos.

Os procedimentos de preparação de amostras para observação microscópica, aconselhados pelas diferentes referências técnicas, são por vezes demasiado vagas obrigando para cada tipo de material a exaustivas metodologias comparativas que através de procedimentos repetitivos permitam encontrar um ponto de equilíbrio entre os resultados pretendidos e o tempo de preparação necessário [1] e [2].

Os betões refractários auto-escoantes de alumina sem cimento apresentam características impares devido à sua composição. Apesar de serem totalmente constituídos por um só material, a alumina, a existência de duas “fases” distintas, uma dita matriz e outra o agregado, originam simultaneamente na superfície da amostra um comportamento diferente durante as etapas de polimento. A elevada dureza das amostras bem como as possíveis diferenças significativas entre a dureza da matriz e do agregado que compõem o betão refractário obrigam a um procedimento de polimento longo e a um maior número de etapas intermédias [3] e [4].

A análise de uma superfície ao microscópio consiste na obtenção de uma série de imagens da microestrutura de modo a visualizar as impurezas, defeitos e diferentes propriedades cristalinas como o tamanho, formato, fronteira e interfaces do grão. Tendo em consideração muitas vezes a anisotropia dos materiais deve-se ter o cuidado, mesmo recorrendo a macrografias (superfícies planas de acabamento grosseiro) à escolha de amostras que

possam efectivamente ser representativas das características do material [1] e [2].

O primeiro passo é a necessária obtenção de uma secção (dimensões superiores a 200 mm são desaconselháveis) do material, esta pode ser removida por corte mecânico com o cuidado de não alterar as suas características. Depois segue-se a rectificação, sempre aconselhada em amostras de elevada dureza e/ou com superfícies irregulares garantindo-se que as maiores marcas geradas pelo procedimento de corte são minimizadas e também é garantida a planeza da superfície.

Após a rectificação a amostra é polida para a obtenção de uma superfície plana reflectiva e livre de riscos. O polimento pode começar usando panos impregnados de abrasivos desde os 30 μm (grossoiro) até inferiores a 1 μm (finos). No polimento a higiene na mudança do abrasivo é ainda mais crítica devendo recorrer-se a técnicas de limpeza por ultra-sons entre cada uma das etapas, caso a superfície apresente resíduos (partículas) pode danificar a qualidade da superfície riscando-a e também destruir o próprio pano de polimento. No final do polimento a amostra está preparada para o ataque térmico, químico ou termoquímico que permita realçar os aspectos cristalinos essenciais para uma boa imagem da microestrutura da superfície do material.

2. Materiais

A matéria-prima utilizada consiste em oito classes de tamanhos de alumina tabular T60 da *Alcoa* (“-500” mesh, “-230” mesh, “-200+230” mesh, ..., seguindo a nomenclatura definida por *Carniglia* [5]) e ainda um intervalo de alumina reactiva da *Alcoa* CT3000SG (“AR”). Os diferentes ingredientes para a preparação das misturas (aluminas tabulares) foram inicialmente separados em diferentes classes de tamanhos por peneiração a seco e também por via húmida para os tamanhos inferiores a 100 μm (Tabela I). Posteriormente preparou-se no programa de cálculo LISA [6] as diferentes misturas de alumina para a composição da matriz e do agregado em função do módulo de distribuição granulométrica das diversas classes de matéria-prima (Figura 1) [7].

A composição da matriz é formada exclusivamente a partir das três classes de menor tamanho (“AR”, “-500” e “-230”), enquanto que o agregado é formado pelos restantes seis intervalos de alumina tabular. Na composição do betão refractário não foi usado qualquer teor de cimento apenas se usou como aditivo defloculante ácido cítrico anidro (na quantidade de 0.36 mg/m^2). A composição das misturas foram preparadas de forma a que o módulo de distribuição da matriz seja quase constante ($q = 0.25$), garantindo-se deste modo uma matriz de excelentes características auto-escoantes. Por outro lado procurou-se também minimizou-se o efeito da sobreposição das distribuições do agregado e da matriz e assegurando-se que a área superficial específica de todas as misturas é sempre superior a 2.22 m^2/g [4].

TABELA I
Propriedades das classes de alumina tabular e reactiva

Classes	d [g/cm ³]	Tamanho [μm]				SSA [cm ² /g]
		Média	Mediana	d10	d90	
CT3000SG	3.89	0.7	-	-	2.1	72700
-500	3.92	13.3	11.6	3.0	25.9	2370
-230	3.92	27.4	22.7	4.8	56.9	1581
-200+230	3.88	65.0	69.5	8.3	101.1	906.1
-100+140	3.85	146.6	145.2	94.5	208.3	303.1
-50+70	3.79	377.7	333.4	239.4	517.8	47.91
-30+40	3.73	708.9	667.9	468.9	1003	24.75
-16+20	3.71	1148	1127.0	818.1	1523	15.00
-8+16	3.65	1770	-	-	-	11.91

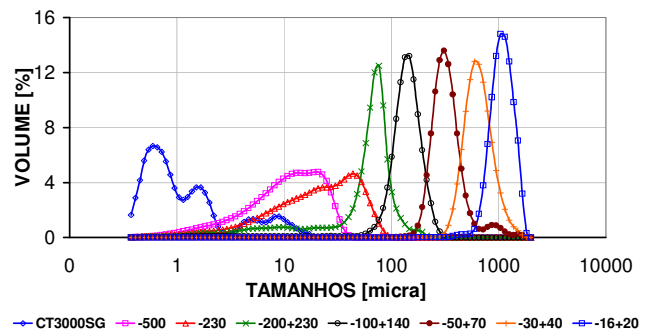


Fig. 1. Distribuição granulométrica das classes de alumina

Na optimização do procedimento de preparação das amostras trabalhou-se preferencialmente com amostras dos betões refractários auto-escoantes sem cimento A18, A22, e A 28 (Tabela II) constituídos por matriz e agregado e por corpos de prova obtidos a partir das misturas MO1 e MO2 formados exclusivamente pelas três classes que compõem a matriz. As secções foram cortadas numa máquina de corte de precisão *Struers Accutom 5* utilizando um disco diamantado 352CA, com velocidade de corte de 3000 rpm, água de arrefecimento e um avanço de 0.15 mm/s. Depois as secções foram planadas na rectificadora *Chevalier* com um disco de grão fino.

As amostras foram depois sujeitas às etapas de polimento numa polideira com braço automático da *Struers* (modelo *RotoPol-21 - RotoForce-4*), recorrendo-se a vários tipos de panos impregnados com spray de diamante através do procedimento descrito no item seguinte. Após este procedimento de polimento as amostras foram submetidas a duas diferentes técnicas de realce da microestrutura: ataque térmico de evaporação da fronteira de grão a 1450°C (90% da temperatura de sinterização inicial) durante 40 minutos (Fig.8); e ataque termoquímico em ácido fosfórico durante três minutos em ebulição ($\pm 250^\circ\text{C}$) (Fig.9) [8].

TABELA II
Composições das misturas

	MO1	MO2	A18	A22	A28
"-8 +16"	-	-	6.53	9.30	12.23
"-16 +20"	-	-	7.83	11.35	14.28
"-30 +40"	-	-	8.31	10.92	12.20
"-50 +70"	-	-	10.94	10.21	8.96
"-100 +140"	-	-	7.86	4.08	1.90
"-200 +230"	-	-	8.52	4.15	0.42
SSA _{Agreg} [m ² /g]	-	-	0.01103	0.00604	0.00205
"-230"	20	16.5	10.00	10.00	10.00
"-500"	20	16.5	10.00	10.00	10.00
"AR"	60	67	30.00	30.00	30.00
SSA _{Mat} [m ² /g]			2.22051	2.22051	2.22051
SSA _{Global} [m ² /g]			2.23154	2.22655	2.22256

3. Resultados e Discussão

Através de um número considerável de secções obtidas a partir de diferentes corpos de prova analisou-se o melhoramento da qualidade superficial das amostras. O processo não foi directo, adaptando-se uma receita já existente. Assim, foi necessário “construir” a receita de polimento para este novo material. Partiu-se de alguns “concelhos” válidos para materiais de famílias semelhantes para se obter resultados de elevada qualidade [8].

Através de um trabalho exaustivo de polimento, limpeza e observação/análise microscópica das melhorias na qualidade das superfícies para intervalos de tempo definidos, foi possível encontrar uma receita de polimento funcional que produz bons resultados para amostras de betões refractários auto-escoantes sem cimento constituídos por matriz e agregado com 100% de alumina.

A. Procedimento do polimento

No polimento procura remover-se as irregularidades da superfície que foi afectada durante o corte, obtendo-se uma superfície plana e isenta de riscos, de modo a obter uma imagem clara ao microscópio.

Devido à boa qualidade superficial das amostras após a rectificação, não foi necessário lixamento e a fase de polimento pode-se iniciar nos 6µm. Este facto verificado após trabalho infrutífero de polimento com grão superior a 10µm permitiu uma redução de tempo considerável. Como disco de polimento foram utilizados quatro tipos diferentes de panos comerciais da *Struers*. O material de polimento usado foi spray de pasta de diamante da *Struers*, que são aplicados sobre os diferentes panos. Utilizou-se também um lubrificante tipo da *Struers* (base álcool) para facilitar o processo de polimento, evitando o sobreaquecimento das amostras.

Após a análise da evolução da qualidade do polimento adoptou-se a receita indicada (Tabela III) como a que apresenta melhores resultados superficiais minimizando-se o tempo e o material utilizado.

TABELA III
Etapas do polimento das amostras

Panos	Grão (µm)	Lubrif.	Rot. (rpm)	Força (N)	Tempo (min)
MD-Plan	6	Azul	150	25	120
MD-Dac	3	Azul	150	20	120
MD-Dur	1	Azul	150	15	10
MD-Chem	OP-S	-	150	10	20

As diferentes etapas do polimento podem ser observadas através das imagens das amostras A22 e MO2 ilustradas pelas figuras seguintes (Figura 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

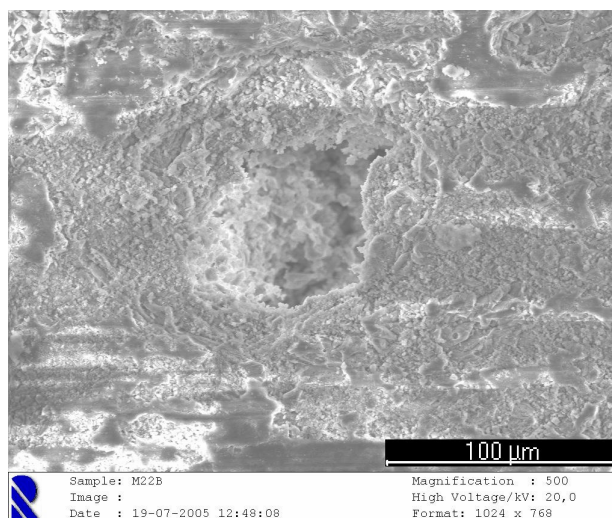


Fig.2. Imagem SEM da amostra A22B antes do polimento (ampliação de 500x)

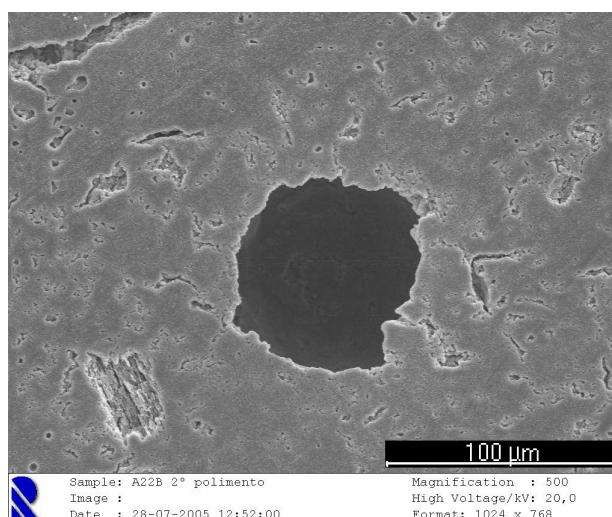


Fig.3. Imagem SEM da amostra A22 após polimento com spray de diamante de 3µm (ampliação de 500x)

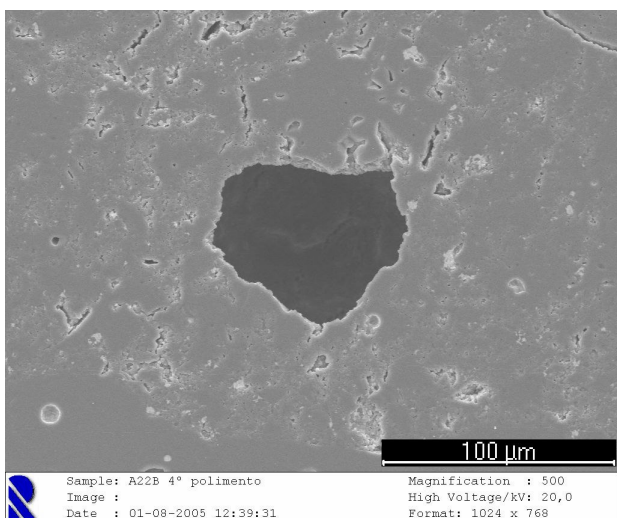


Fig.4. Imagem SEM da amostra A22 após polimento com suspensão OP-S (ampliação de 500x)

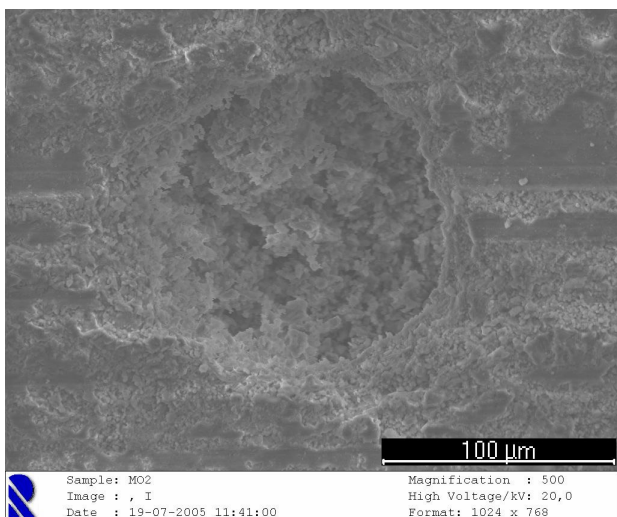


Fig.5. Imagem SEM da amostra MO2 antes do polimento (ampliação de 500x)

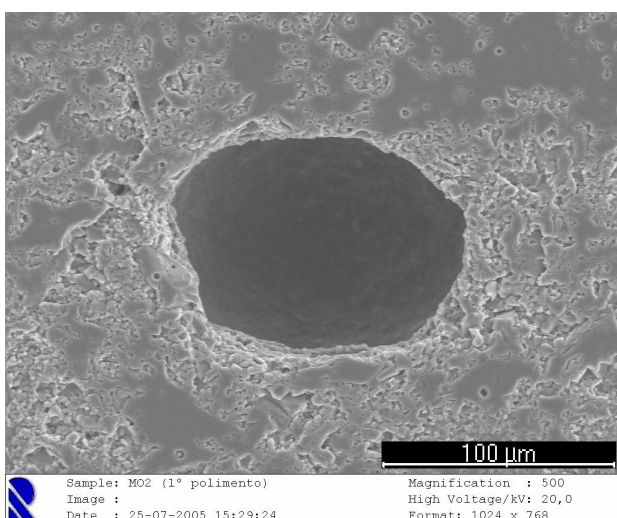


Fig. 6. Imagem SEM da amostra MO2 após polimento com spray de diamante de 6μm (ampliação de 500x)

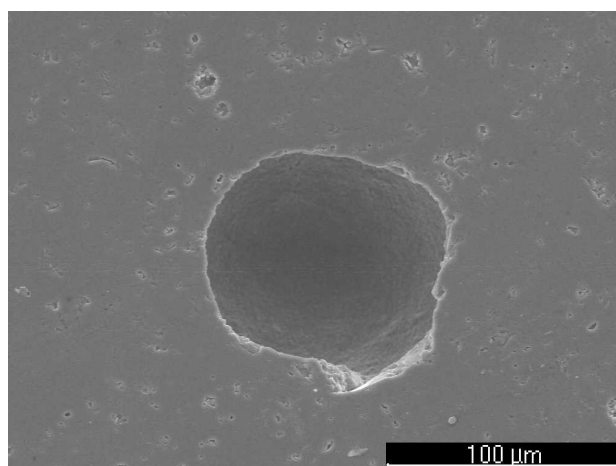


Fig. 7. Imagem SEM da amostra MO2 após polimento com spray de diamante de 1μm (ampliação de 500x)

Com a diminuição do tamanho do grão da pasta de spray de diamante de polimento a qualidade superficial melhora consideravelmente. Elimina-se completamente os riscos de corte e a rugosidade é reduzida ao mínimo. No entanto, a composição do próprio betão, constituído por distribuições granulométricas extensas e a simultânea minimização da água utilizada durante a mistura origina a formação de uma microestrutura heterogénea aparecendo pequenas regiões onde há sinterização incompleta e conseqüentemente diferentes durezas.

O polimento do material é bastante crítico, principalmente porque os betões refractários auto-escoantes são constituídos por duas fases distintas (matriz e agregado), com propriedades diferentes. Por exemplo, enquanto que a dureza do agregado é elevada entre 8.9 a 12.5 GPa, a matriz “dentro” do betão refractário (por exemplo as amostras A18, A22 e A28) tem valores de 5.2 a 9.3 GPa, muito inferiores ao observados para as secções constituídos apenas por matriz (amostras MO1 e MO2) com menor variância 9.7 a 11.2 GPa.

B. Ataque Micrográfico

A observação de uma superfície bem polida, em geral, não revela traços das suas características estruturais. Para se obter uma visão conveniente da estrutura, a superfície polida deve ser tratada de modo a tornar visível as partes químicas e fisicamente distintas e aumentar ou diminuir os contrastes ópticos entre os vários componentes estruturais [9].

No caso em que uma amostra consiste em um constituinte único, ou seja todas as partes da amostra são exactamente da mesma composição química, quando é atacada, o ataque químico do reagente não se faz uniformemente em todos os grãos da superfície, mas verifica-se que ele se processa sobre cada grão de um modo selectivo ao longo de determinados planos cristalográficos. Resulta disto que a velocidade de ataque varia de acordo com a orientação dos grãos na superfície, sendo evidente um contraste de grãos. Este contraste é devido ao facto de que os planos, que são paralelos no mesmo grão, não são necessariamente paralelos aos planos nos grãos vizinhos [10].

Após um procedimento de polimento igual para todas as amostras de acordo com a receita apresentada (Tabela III), as superfícies foram submetidas a dois diferentes tipos de técnicas de realce da microestrutura: ataque térmico de evaporação da fronteira de grão a 1450°C (90% da temperatura de sinterização inicial) durante 40 minutos (Fig. 8); e ataque termoquímico em ácido fosfórico durante três minutos em ebulição, $\pm 250^\circ\text{C}$ (Fig. 9) [8]. O resultado foi observado em microscópio metalográfico e electrónico de varrimento da qual se apresentam algumas imagens ilustrativas (Figuras 8, 9, 10 e 11).

O ataque termoquímico em ácido fosfórico apresenta ainda um conjunto de variáveis a otimizar nomeadamente o tempo de imersão pois algumas amostras encontram-se demasiadas deterioradas pelo ataque, consequência da relação entre o volume da amostra e o volume de ácido disponível.

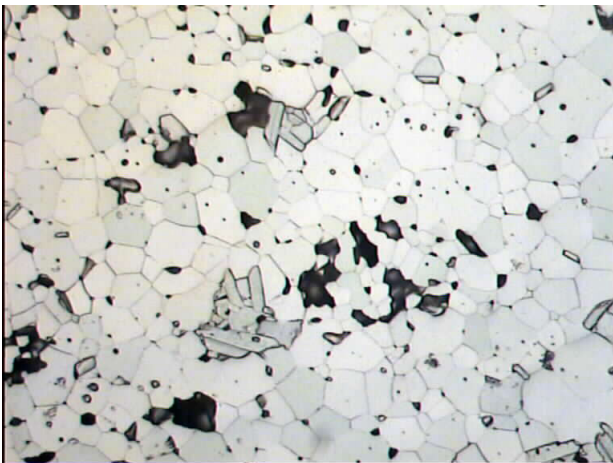


Fig.8. Imagem no microscópio metalográfico da amostra A22 após ataque térmico (ampliação de 500x)

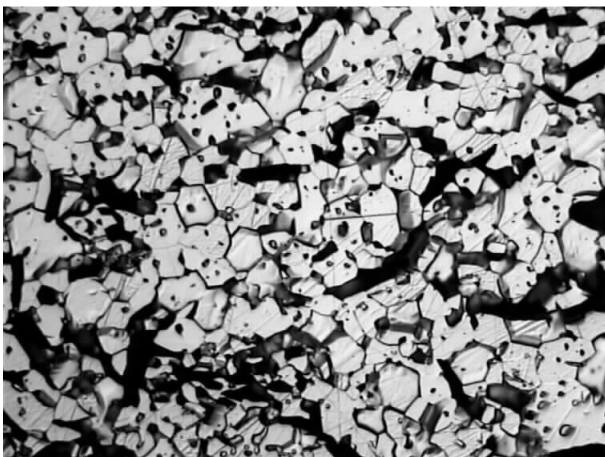


Fig. 9. Imagem no microscópio metalográfico da amostra A22 após ataque termoquímico, (ampliação de 500x)

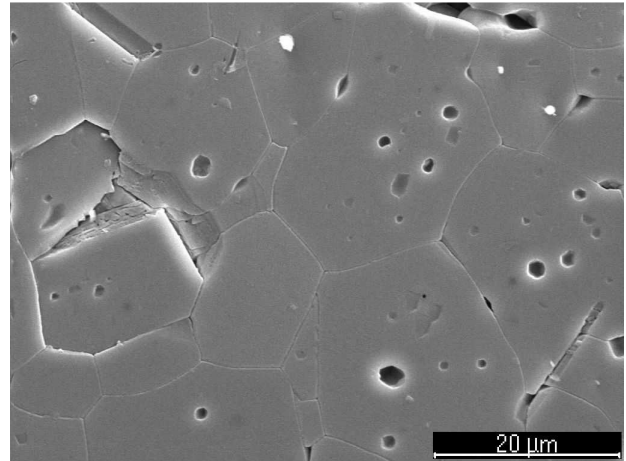


Fig. 10. Imagem SEM do corpo de prova A22 após ataque térmico, (ampliação de 2000x)

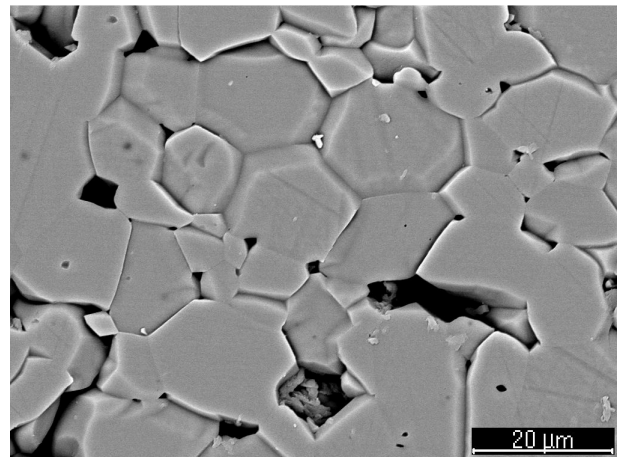


Fig. 11. Imagem SEM do corpo de prova A22 após ataque termoquímico, (ampliação de 2000x)

O grão tem uma forma predominantemente hexagonal, verificando-se pontualmente que algumas regiões se apresentam um pouco “sujas”. Esse facto deve-se à presença pontual de SiC (carboneto de silício), confirmada por análise elementar e depositada durante a fase de polimento. Da conjugação das duas técnicas (metalográfico e SEM) verifica-se que as superfícies resultam do seccionamento dos agregados (partículas grossas) e dos aglomerados resultantes da coalescência de partículas de dimensões muito reduzidas ($<10\mu\text{m}$) pequenas ou de partículas pequenas com outras de maior dimensão.

4. Conclusão

A preparação de amostras para observação e análise de superfícies em microscópio exige sempre uma técnica de polimento cuidadosa. Nos materiais mais comuns (aços, ligas não ferrosas) encontram-se disponíveis um número considerável de “receitas” de polimento prontas a usar. Quando temos um material constituído por elementos de propriedades distintas o grau de dificuldade aumenta.

Apenas a experiência adquirida na experimentação durante as etapas de polimento e a observação microscópica da evolução da qualidade superficial (redução dos riscos, planeza, homogeneidade, etc) permite otimizar uma receita que seja simultaneamente eficaz e economizadora de tempo e de material.

A qualidade superficial das amostras após a sua rectificação com uma mó de grão fino permitiu evitar a necessidade de lixamento e também que o início das etapas de polimento fosse num tamanho de grão baixo (6µm) de pasta de diamante. A receita apresentada (tabela III) foi obtida utilizando o material de polimento disponível sendo possível de extrapolar para outros tipos de consumíveis equivalentes ou até semelhantes.

A optimização deste procedimento de polimento e de preparação de amostras de microestruturas de superfícies planas de betões refractários de alumina auto-escoantes sem cimento permitiu dominar uma metodologia muito pouco divulgada. Por outro lado, a aplicação desta técnica vai permitir uma análise quantitativa de imagens na caracterização de microestruturas (tamanho de grão, forma, dimensão, orientação, dispersão, porosidade, etc) numa série de amostras representativas de diferentes famílias destes betões refractários.

Agradecimentos

A equipa de investigação agradece à UBI as condições facultadas para a realização do trabalho através da disponibilidade dos meios laboratoriais do Departamento de Engenharia Electromecânica Engenharia Cívil e do Centro de Óptica.

Referências

- [1] A.F. Padilha, F.A. Filho, Técnicas de Análise MicroEstrutural, Hemus Editora, SP (1986).
- [2] W.A. Mannheimer, Microscopia dos Materiais, Soc. Bras. Microscopia e Microanálise, Rio de Janeiro (2002).
- [3] I.R. Oliveira, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Proc. Cerâmico, Faz. Arte Edit, SP (2000).
- [4] A.P. Silva, A.M. Segadães, T.C. Devezas, "Statistical modelling of the particle size composition of an alumina matrix for no-cement self-flowing refractory castables", *Materiais 2005*, Aveiro, Março 2005.
- [5] S.C. Carniglia, G.L. Barna, Handbook of Industrial Refractories Technology – Principles, Types, Properties and Applications, Noyes Pub, NY (1992).
- [6] *Lisa Size Distribution Analyser 2.0*, Elkem ITS & Elkem Materials Refractories, www.material.elkem.com.
- [7] A.P. Silva, A.M. Segadães, T.C. Devezas, "Relações Entre Distribuição Granulométrica, Morfologia e Empacotamento de Partículas Num Sistema Real: Alta-Alumina", in *Proc. 47 CBC*, João Pessoa-PB, Brasil, Junho 2003, pp. 150-161.
- [8] U. Taffner, "Ceramography, an Exciting Area in Materialography", *Structure- Struers J. of Materialography*, Vol 33, pp. 3-6.
- [9] K. J. Kurzydowski, B. Ralph, The Quantitative Description of the Microstructure of Materials, CRC Press (1995).
- [10] J. B. Polonio, Difraccion de Rayos-X, Pirâmide (1981).