

ÍNDICE

1 - Introdução	1
2 - Obtenção de superfícies polidas	2
2.1 - Procedimento NPC aplicado a azulejos.....	2
2.1.1 - Equipamentos e materiais utilizados	2
2.1.2 - Procedimento operacional.....	2
2.1.3 - Resultados do MEV.....	6
2.2 - Procedimento no CCMA	11
2.2.1 - Impregnação	11
2.2.2 - Procedimento para corte de amostras	11
2.2.3 - Polimento de secções	11
3 - Conclusões.....	13

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 - Fase de impregnação.....	3
Fig. 2 - Secções obtidas por corte.....	3
Fig. 3 - Corte da secção.	3
Fig. 4 - Desbaste com mó.	3
Fig. 5 - Desbaste no abrasivo de 9µm.....	5
Fig. 6 - Máquina de polir com abrasivo de diamante.....	5
Fig. 7 - Amostra 2.....	6
Fig. 8 - Amostra 3.....	7
Fig. 9 - Amostra 7	8
Fig. 10 - Amostra 15.....	9
Fig. 11 - Amostra 17.....	10
Fig. 12 - Máquina de polir.....	12
Fig. 13 - Lixa de papel de 15 µm.....	12
Fig. 14 - Lixa de papel de 9 µm.....	12
Fig. 15 - Lixa de papel de 5 µm.....	12
Fig. 16 - Panos para diamante.	12
Fig. 17 - Suspensão de diamante 1 µm.....	13
Fig. 18 - Suspensão de diamante 1 µm.....	13
Fig. 19 - Suspensão de diamante ¼ µm.....	13
Fig. 20 - Fluido lubrificante.	13

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Fases de desbaste e polimento.....	4
---	---

Preparação de superfícies polidas em materiais porosos.

Experiências do DM/NPC e do CSIC/CCMA em Madrid.

1 - Introdução

Uma superfície polida, obtida numa secção de uma amostra mineral ou cerâmica, permite identificar minerais e texturas ao microscópio de luz polarizada reflectida bem assim como a análise ao microscópio electrónico. Obter uma superfície plana e sem arrancamentos ou riscos e tão polida quando possível em materiais porosos pode ser uma tarefa difícil e com custos consideráveis. Difícil porque deve ser executada em função dos materiais e dos equipamentos de análise, cara porque demorada e requerendo consumíveis de qualidade e adequados à função que se pretende.

No Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos (NPC) do Departamento de Matérias do LNEC existem equipamentos mecânicos para apoio na preparação de lâminas delgadas de rochas que são também utilizáveis na execução de superfícies polidas. Esta abordagem ainda não tinha sido usada no NPC pelo que se procedeu à execução sistemática de diversas superfícies polidas de secções de azulejos antigos de forma a apurar qual o procedimento mínimo a realizar para obtenção de uma superfície capaz de ser analisada por equipamentos de feixes de luz incidentes e microscopia electrónica de varrimento.

Durante este processo surgiram dúvidas nomeadamente se não haveriam melhores práticas e a menores custos operacionais. Para obter respostas a estas e outras questões, realizou-se uma missão a Madrid, ao *Centro de Ciencias Medioambientales* (CCMA) da agência estatal *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), onde se sabia haver grande experiência na preparação de superfícies de amostras muito friáveis.

Neste documento relatam-se as práticas seguidas no DM/NPC e no CCMA/CSIC e as conclusões a que foi possível chegar.

Este trabalho só foi possível realizar devido ao empenho do Eng. João Mimoso, que me proporcionou os contactos e a visita a Madrid bem como na elaboração deste texto e a quem agradeço. Agradecimentos são também devidos às colaborações do Dr. Santos Silva e da Técnica Superior Paula Menezes nas análises ao microscópio electrónico.

2 - Obtenção de superfícies polidas

2.1 - Procedimento NPC aplicado a azulejos

Os azulejos são compostos por uma chacota cerâmica sobre a qual se cozeu um revestimento vidrado muito fino (cerca de 0,4mm) em relação à espessura total do conjunto. Estes dois materiais têm dureza e friabilidade bastante diferentes o que dificulta a obtenção de uma secção plana e polida. O procedimento aplicado no NPC bem como os diversos materiais utilizados foram os que se relatam a seguir.

2.1.1 - Equipamentos e materiais utilizados

- máquina de corte de disco diamantado para corte do material em bruto
- máquina de corte de disco diamantado para corte de material fino (Petrotrim)
- máquina de polimento (Petropol)
- máquina de corte e desbaste (Petro-thin)
- estufa de impregnação
- tanque de ultra-sons para limpeza em água Brason 1200
- lâminas de vidro 27x46x1,5 [mm]
- cola cianoacrilato para colagem vidro/provete
- cola epoxi para aglomerar/impregnar amostras
- chapa de vidro
- abrasivo Silicon Carbide Powder (9µm)
- abrasivo Metadi 3 µm
- abrasivo Metadi 1 µm
- panos de polimento
- óleo de polimento
- microscópio óptico

Os resultados foram aferidos no microscópio electrónico de varrimento (MEV) existente no NMM.

2.1.2 - Procedimento operacional

Quando se tratam materiais frágeis a primeira tarefa a executar é aglomerar/impregnar as partículas para evitar desprendimentos durante os processos subsequentes. Esta operação é realizada com o auxílio de uma câmara de impregnação a vácuo onde é colocado o conjunto amostra/resina.

Procurou-se impregnar uma amostra com resina de impregnação epoxi Specifix resine+Specifix-20 curing agent da marca Struers Para tal colocou-se a amostra previamente seca dentro de um vaso contentor que se encheu de resina (Fig.1). A resina não cobriu por completo a peça na tentativa de facilitar a saída de ar dos poros.

Colocou-se o conjunto dentro da câmara de impregnação a vácuo durante cerca de uma hora. Durante esse tempo restabeleceu-se (3 a 4 vezes) a

pressão atmosférica e voltou-se a ligar o vácuo no intuito de forçar a penetração da resina. Esta operação foi realizada à temperatura ambiente.



Fig. 1 - Fase de impregnação.

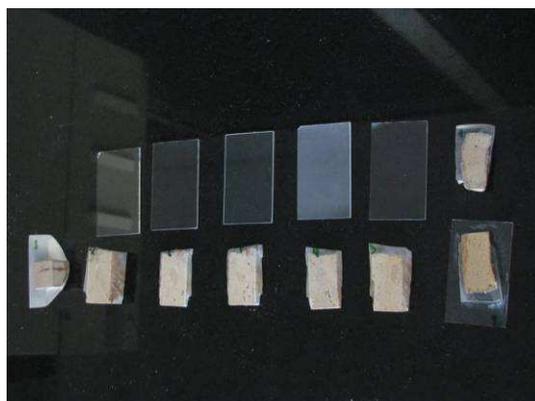


Fig. 2 - Secções obtidas por corte.

Após a polimerização da resina cortou-se a amostra transversalmente obtendo assim várias secções (Fig. 2)

Para permitir utilizar o equipamento de corte fino e desbaste existente, foi necessário colar numa das faces das secções um vidro normalizado de suporte. Utilizou-se cola de cianoacrilato.

Cada um dos provetes foi cortado no disco da máquina Petro-thin para obter uma espessura idêntica em todos e com cerca de 2mm (Fig. 3).

De seguida foram passados na mó de abrasão da mesma máquina até uma espessura de 1,5mm (Fig. 4). Esta operação permite obter uma superfície plana e com acabamento suficiente para passar à fase seguinte do processo.



Fig. 3 - Corte da secção.



Fig. 4 - Desbaste com mó.

Verificou-se que a resina não impregnou as secções e por isso as superfícies ficaram vulneráveis após estas operações. Nos provetes 15 e 17 foi aplicada a mesma resina epoxi de impregnação após a passagem na mó. Foram aplicados ciclos de vácuo e pressão atmosférica. Após polimerização foram

passadas à mó de forma a retirar o excesso de resina evitando atingir profundamente a superfície.

Procedeu-se então ao acabamento das superfícies das amostras conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Fases de desbaste e polimento

Amostra	Procedimento
2	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 5 minutos
3	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 5 minutos
4	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 10 minutos
5	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 5 minutos +polimento com 3 µm durante 5 minutos+limpeza 2 minutos em ultrassons
6	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 5 minutos +polimento com 3 µm durante 10 minutos+limpeza com água e sabão.
7	Desbaste manual com abrasivo de 9 µm durante 10 minutos +polimento com 3 µm durante 10 minutos+limpeza com água
8	Utilizou-se cola de cianoacrilato+impregnação da superfície com epoxi +polimento 9 µm
15	Este provete é resultante do corte do provete 5. Impregnado com cola de cianoacrilato na superfície antes do desbaste na mó (tinha cerca de 5mm de espessura). Verificou-se que, após serragem até 2mm, não havia sinais da cola. Impregnou-se superficialmente com epoxi em vácuo durante cerca de 45 minutos fazendo 3 reposições à pressão atmosférica. Foi passada na mó até se retirar o excesso de resina e de forma a ser visível na lupa que os vazios estavam preenchidos. Foi polida a 9 µm durante 5 minutos e a 3 µm durante 5 minutos
17	Após corte impregnou-se superficialmente com epoxi em vácuo durante cerca de 45 minutos fazendo 3 reposições à pressão atmosférica. Foi passada na mó até se retirar o excesso de resina e de forma a ser visível na lupa que os vazios estavam preenchidos. Foi polida a 9 µm durante 5 minutos e a 3 µm durante 10 minutos+5 minutos a 1 µm sem lubrificante (ficou da cor do abrasivo, azul, devido a uma reacção que se desconhece)+10 minutos a 1 µm com lubrificante (não perdeu a coloração azul)
<p>O polimento a 3 µm e a 1 µm foram realizados no prato da máquina Petropol a rodar a 37r.p.m. O vidro de suporte foi colocado no porta-amostras da máquina e sustentado manualmente.</p> <p>Tentou-se que tanto no desbaste a 9 µm como nos polimentos finos a força exercida sobre as superfícies a tratar fosse apenas a devida à massa do porta-amostras. Ver Fig. 5 e 6.</p>	



Fig. 5 - Desbaste no abrasivo de 9µm.



Fig. 6 - Máquina de polir com abrasivo de diamante.

Em cada um dos estádios do processo a qualidade da superfície foi sendo acompanhada por observações ao microscópio óptico para permitir a percepção da evolução do tratamento.

No final procedeu-se à análise em microscópio electrónico de varrimento (MEV). Para este fim as superfícies foram revestidas a Ouro/Paládio (80/20). A escolha deste revestimento condutor em vez da grafite foi propositada para, através do mapeamento elementar se poder, futuramente, estudar a presença de resina nas amostras. Uma vez que as amostras são essencialmente inorgânicas, um alto teor de carbono revela a presença da resina de consolidação. Se a amostra tiver sido consolidada antes do corte, a presença de resina revela a existência de uma ligação franca com a superfície a partir da qual a resina acedeu.

No ponto seguinte apresentam-se alguns resultados correspondendo a secções de vidrados incluindo, nalguns aumentos, a interface com a chacota e a própria chacota.

2.1.3 - Resultados do MEV

Fig. 7 - Amostra 2

(secção em modo de electrões secundários (ES) e espectros das análises elementares nos pontos "1" junto à interface com a chacota e "2" junto à superfície).

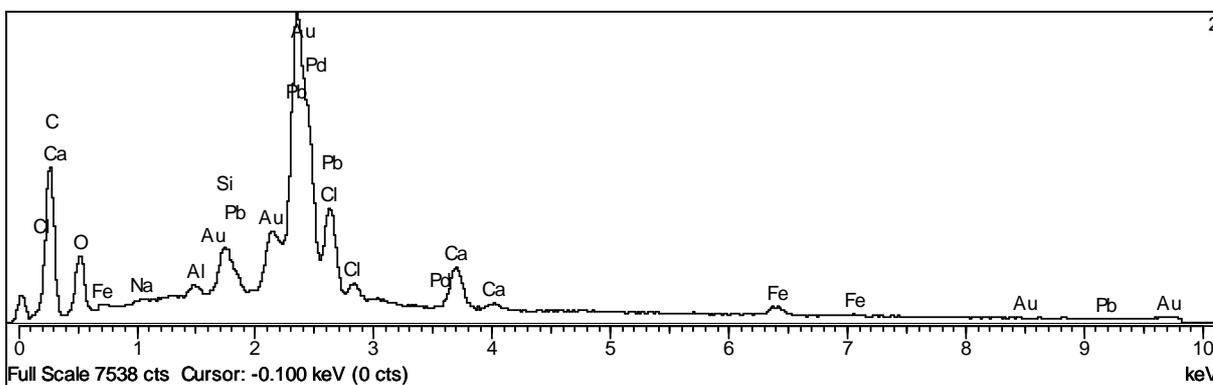
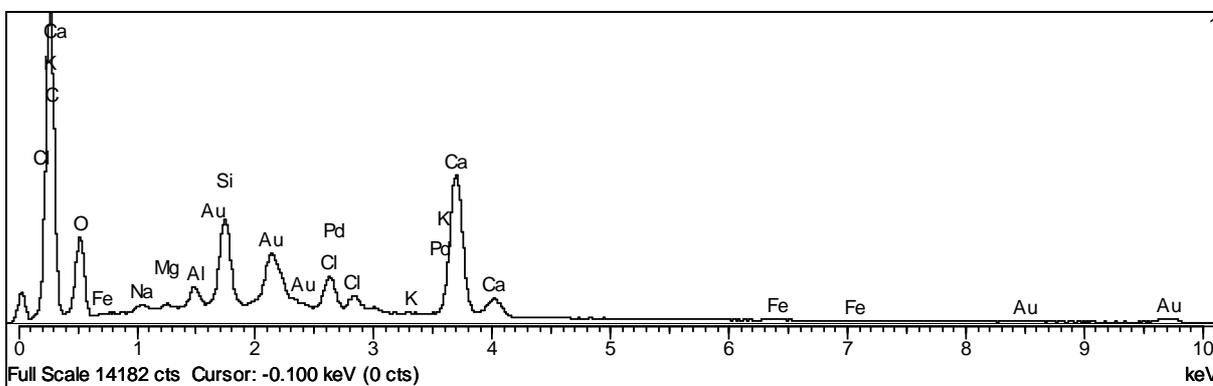
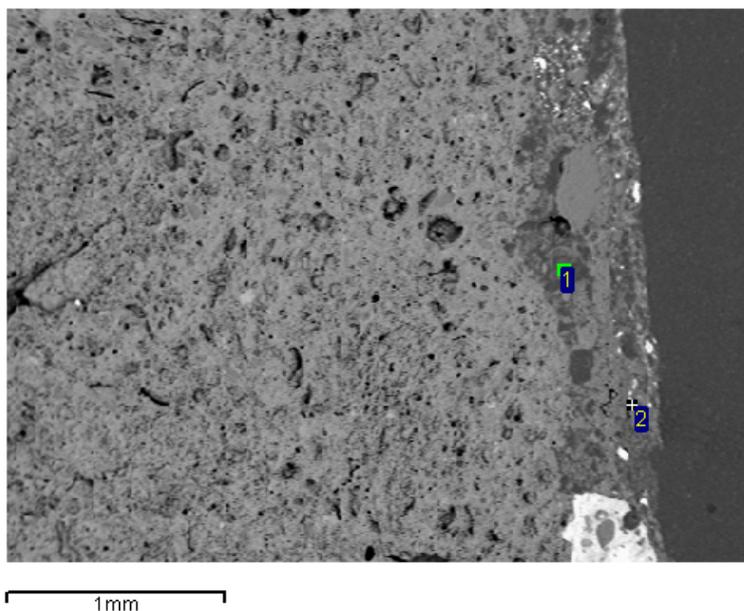


Fig. 8 - Amostra 3

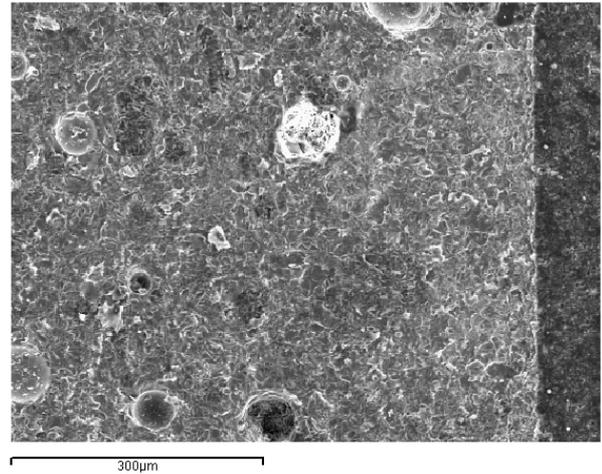
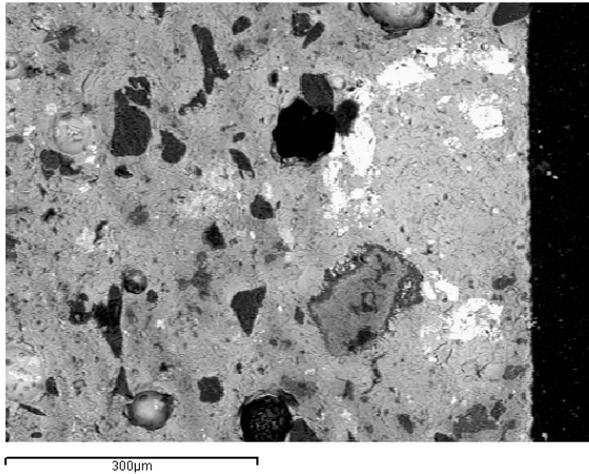
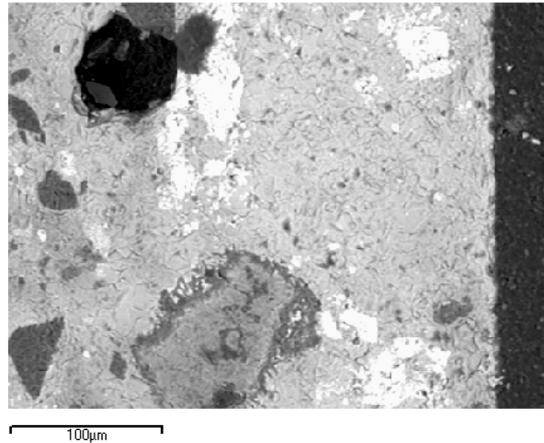
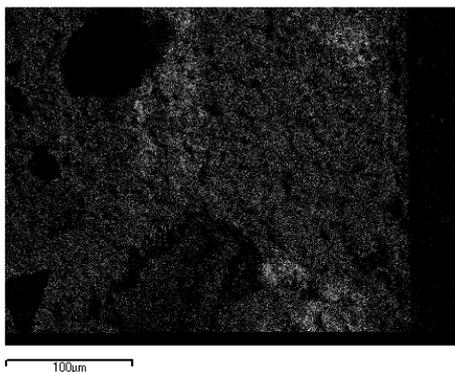


Fig. 8a - vidro visto em modo de electrões retrodifundidos (ERD). O branco corresponde à cor amarela obtida com um pigmento rico em chumbo.

Fig. 8 b – mesma zona vista em modo de electrões secundários (ES).



Chumbo



Silício

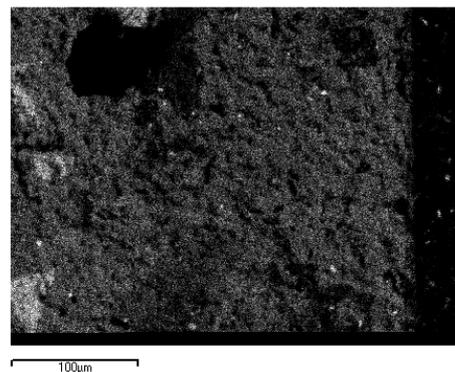


Fig. 9 - Amostra 7

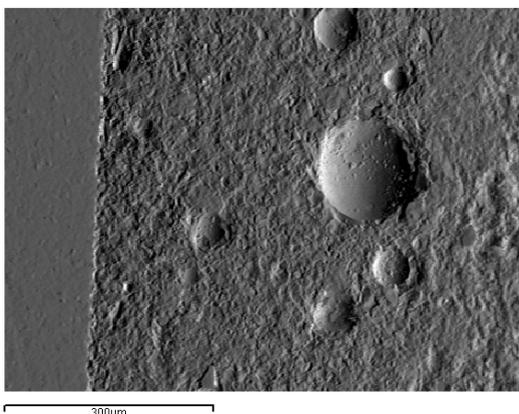


Fig. 9a – vidro e zona de interface (à esquerda) em modo topográfico (TOP). As calotes correspondem a bolhas de gás presas no vidro que foram seccionadas pelo corte e polimento.

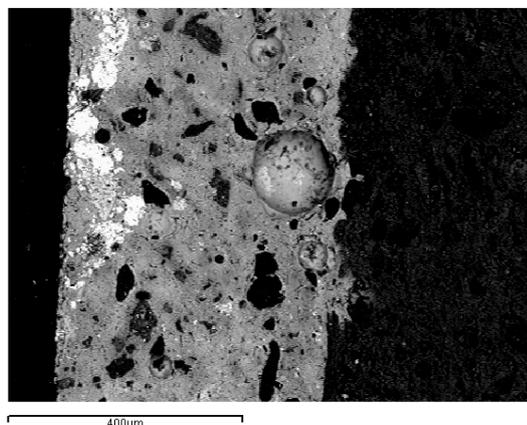


Fig. 9b - mesma zona com um aumento menor em electrões retrodifundidos (ERD). A zona “branca” corresponde à morfologia da cor amarela obtida com um pigmento rico em chumbo e antimónio.

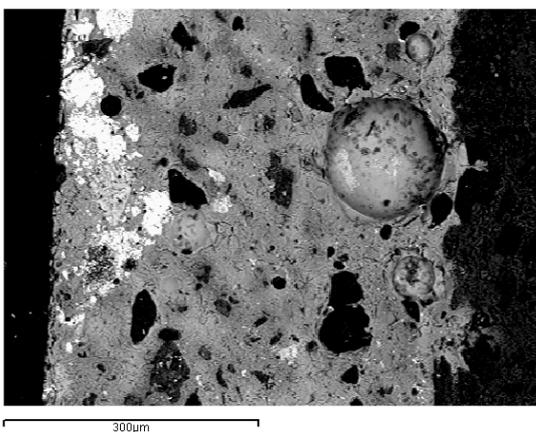


Fig. 9 c - mesma zona com um aumento maior em ERD.

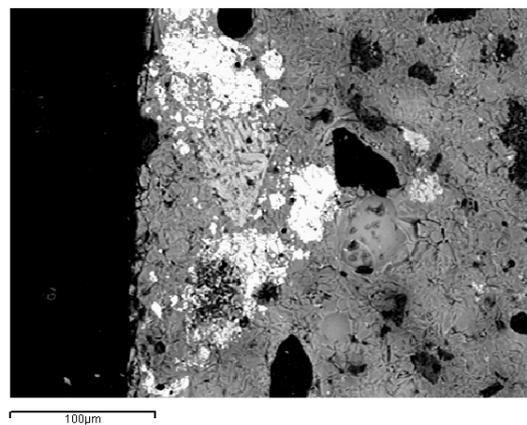


Fig. 9 d - mesma zona com um aumento ainda superior em ERD.

Fig. 10 - Amostra 15
(diversas zonas de um vidro com pintura a amarelo)

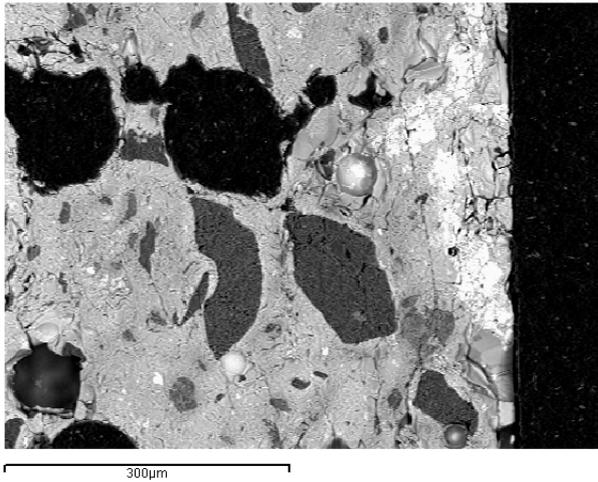


Fig. 10a – ERD, é visível a fissuração fina junto à superfície do vidro - à direita e em torno de algumas inclusões de areia e de feldspatos.

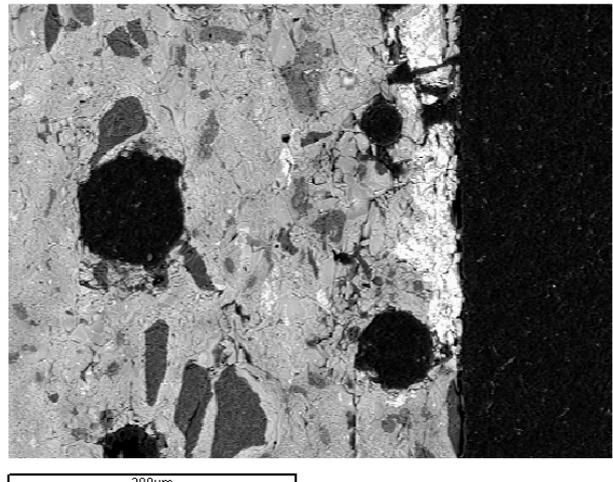


Fig. 10b – idem, a zona mais clara corresponde ao pigmento amarelo à superfície do vidro.

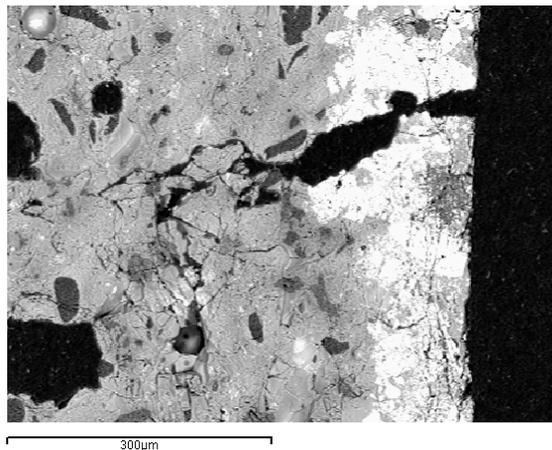


Fig. 10c – zona seleccionada para o mapeamento elemental (imagem em ERD)

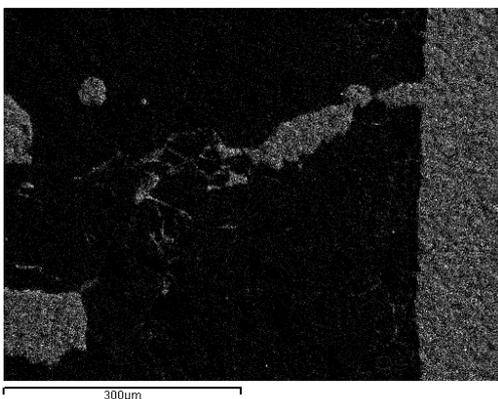


Fig. 10d - Carbono (resina consolidante)

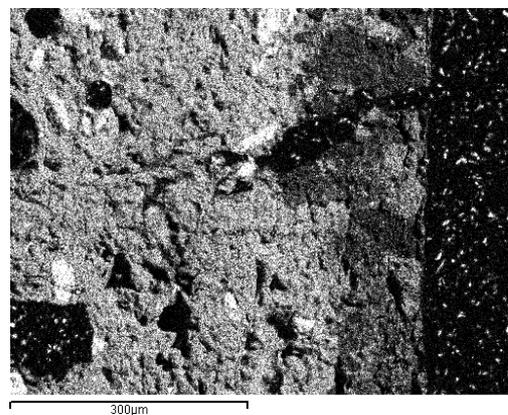


Fig. 10e - Silício (vidrado)

Fig. 10 - Amostra 15 (continuação)



Fig. 10f - Antimónio (pigmento amarelo)

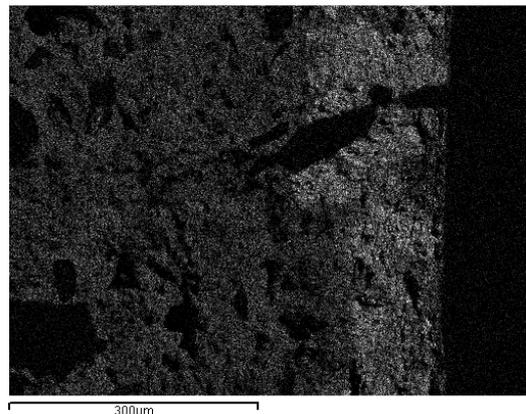


Fig. 10g - Chumbo (pigmento amarelo e vidro)

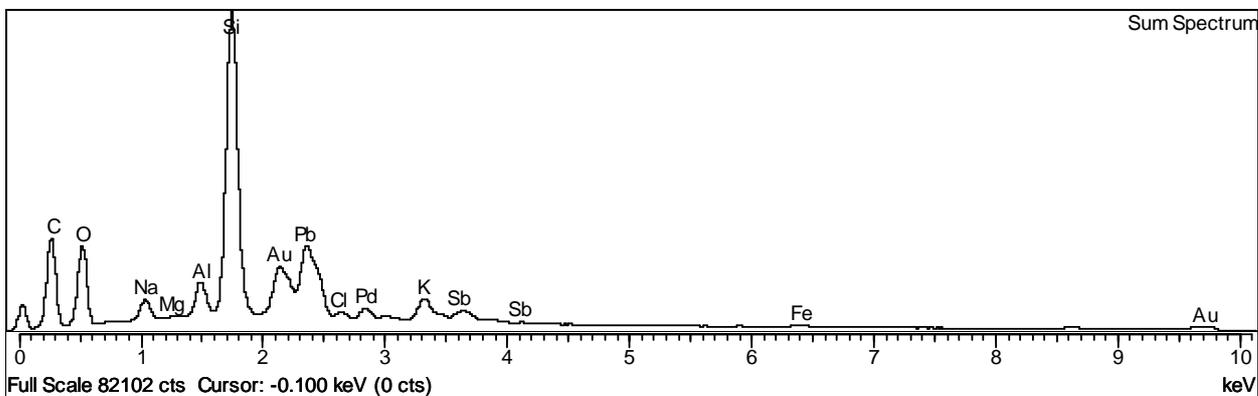
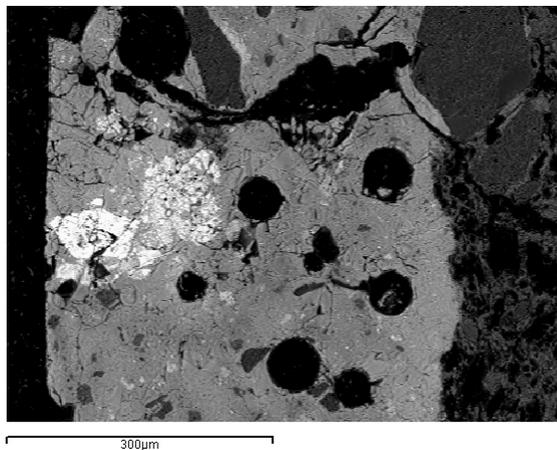
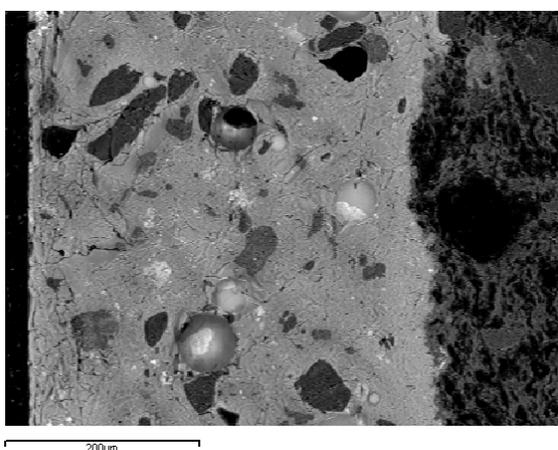


Fig. 10h – Espectro correspondente à análise elementar na totalidade da área da Fig. 10c.

Fig. 11 - Amostra 17

(vidrado à esquerda, bolhas gasosas- algumas das quais preenchidas com resina visíveis como círculos negros. É visível a fissuração do vidro que coloca o exterior em comunicação com a chacota- zona mais escura, à direita).



2.2 - Procedimento no CCMA

Os procedimentos foram comunicados pelo Dr. Jacek Wierzchos.

2.2.1 - Impregnação

Para impregnação das amostras o CCMA usa resina acrílica LR White Resin com o seguinte procedimento:

- utilizando um pequeno recipiente, por exemplo uma caixa de filme fotográfico, coloca-se a amostra e a resina;
- por cima coloca-se parafina líquida (a resina não deve polimerizar em contacto com o oxigénio);
- fazer um pouco de vácuo para retirar ar entre a resina e a parafina ou deixar polimerizar em atmosfera de azoto;
- deixar 24 horas a 55°C;
- deixar mais 24 horas a 60°C.

Como alternativa é recomendada a resina expoxi Agar 100 resin kit. É no entanto mais viscosa pelo que há que confrontar resultados.

2.2.2 - Procedimento para corte de amostras

No corte de amostras utilizam uma máquina de corte de disco muito fino. O líquido de refrigeração pode ser água ou, se as amostras contiverem sais, Isopropanol (art. 400 da Merck) ou Isopropanol+NaCl em solução saturada.

2.2.3 - Polimento de secções

O laboratório usa a máquina de polir apresentada na figura 12. Nela usam lixas de carboneto de silício até 5 µm (panos de silicon carbide grit 1200 a 600 da Agar). Abaixo deste valor usam suspensões de diamante em panos do tipo C039 metalurgical paper da Bulher ou B8222 da Agar. As suspensões são de 1 µm e ¼ µm. Como lubrificante usam o óleo Kemet lubricating fluid.

Os panos podem ser autocolantes ou não. Na fixação dos panos não autocolantes usar um spray de montagem (spray mount).

Nos polimentos finos (abaixo dos 5 µm) os tempos de passagem são de cerca de 10 minutos.

Entre cada uma das fases de polimento passar as amostras por ultrasons numa solução de Hexano durante 1 a 2 minutos.

As lixas apresentam como aspecto negativo o facto de soltarem grão o que provoca danos na superfície.

Nas figuras seguintes apresentam-se alguns exemplos de equipamentos e consumíveis utilizados no CCMA.



Fig. 12 - Máquina de polir.



Fig. 13 - Lixa de papel de 15 μm .



Fig. 14 - Lixa de papel de 9 μm .



Fig. 15 - Lixa de papel de 5 μm .

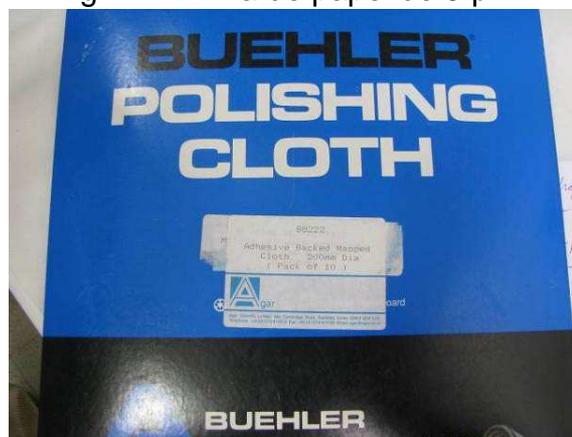


Fig. 16 - Panos para diamante.



Fig. 17 - Suspensão de diamante 1 µm.

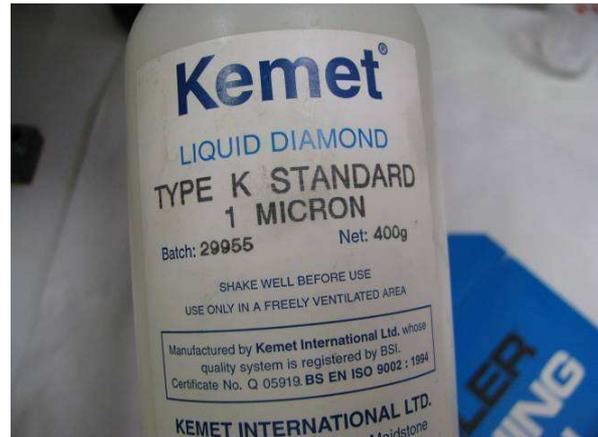


Fig. 18 - Suspensão de diamante 1 µm.

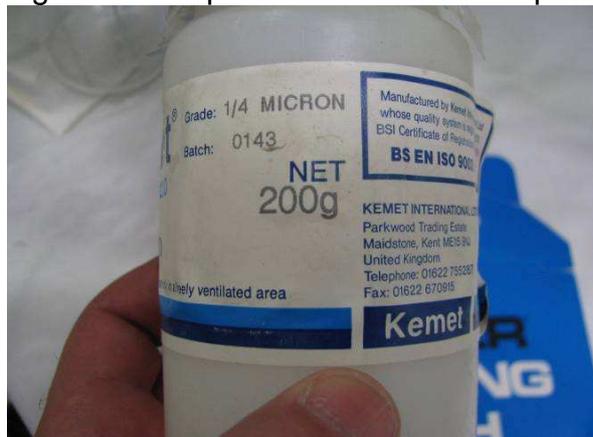


Fig. 19 - Suspensão de diamante ¼ µm.

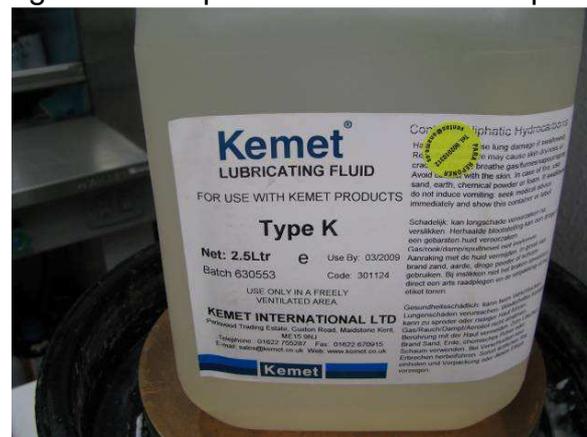


Fig. 20 - Fluido lubrificante.

3 - Conclusões

3.1 - A resina epóxi utilizada no NPC para impregnação das amostras é pouco eficiente, isto é, a penetração na estrutura porosa, a ocorrer, é muito pouco profunda. Para ser utilizada é necessária uma re-impregnação superficial após a qual se terá que realizar um desbaste mínimo de forma a só se retirar a resina excedente.

A resina sintética usada no CCMA, por ser mais fluida, deverá ser mais eficiente. No entanto essa conclusão só poderá ser confirmada mediante uma comparação sistemática a realizar após a aquisição dessa cola.

3.2 - O seccionamento das amostras deve ser realizado em máquina de disco de pouca espessura e de preferência em máquina de rotação variável. O NPC não possui este tipo de equipamento pelo que as tarefas de corte podem ser algo destrutivas das superfícies a trabalhar. Por isso, não se pode afirmar se fissurações superficiais como as evidentes nas Figs. 10a e 10b já se encontravam no azulejo original, ou se são artefactos decorrentes do corte.

3.3 - Comparando a metodologia de polimento entre os dois laboratórios não existem grandes diferenças de actuação. O CCMA utiliza panos de abrasão

(lixas) até aos 5 μm . Estes têm a desvantagem de desprenderem grãos que produzem riscos na superfície, que os polimentos subsequentes não eliminam.

Dos resultados obtidos no NPC e visíveis nas imagens da MEV e da sua relação com os métodos sumariamente relatados no Quadro1, verifica-se que um polimento de 3 μm é suficiente para obter os resultados desejados na análise com este tipo de equipamento. No entanto algumas amostras ou outros equipamentos de análise poderão necessitar superfícies com acabamentos mais finos.

3.4 - Da prática dos dois laboratórios constata-se não ser possível grande redução de custos na aquisição de consumíveis.

No NPC pode-se contudo, reduzir custos no polimento fino com a aquisição de dois pratos de polimento para a máquina de polir Petropol. Com três pratos pode-se dedicar cada um deles a um abrasivo o que evita o desperdício de panos e abrasivo sempre que se pretenda mudar de granulometria.

Lisboa, e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em Fevereiro 2011

VISTOS

AUTORIA

O CHEFE DO NPC

João Manuel Mimoso
Investigador Coordenador

Luís Nunes
Técnico Superior

O DIRECTOR DO DEPARTAMENTO
DE MATERIAIS

Arlindo Gonçalves
Investigador Coordenador