

# VITROCERÂMICOS A PARTIR DE MATÉRIAS PRIMAS NATURAIS \*

Rubens Colombrini(\*) e  
Edgar Dutra Zanotto  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos  
Via Washington Luiz, Km 235  
13560 São Carlos, SP

Aldo Félix Craievich  
Departamento de Física e Ciência dos Materiais  
Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
Caixa Postal 369  
13560 São Carlos, SP

## Introdução

O vitro-cerâmico é um material obtido mediante cristalização controlada de vidros de composições especiais(1). Se bem que todos os vidros cristalizam (devitrificam) se eles são mantidos um tempo suficiente a temperaturas próximas às temperaturas de fusão das espécies, em geral, o material resultante está formado por cristais grandes, nucleados heterogeneamente, e as suas propriedades são pouco interessantes. O uso de certas composições especiais, e de aditivos, que favorecem a nucleação cristalina homogênea (em volume) conduz a materiais parcialmente cristalinos, com cristais de pequeno tamanho, com uma combinação de propriedades que pode ser superior às dos vidros precursores. Estes materiais são chamados de vitro-cerâmicos(1).

S.D. Stookey(2) descobriu que, sob certas condições, alguns vidros podem se transformar em vitro-cerâmicos sem grandes variações de volume, enfatizando a possibilidade de obtenção do vitro-cerâmico em escala industrial. A grande limitação à utilização em larga escala dos vitro-cerâmicos é o alto custo dos óxidos geralmente utilizados na sua fabricação (particularmente o  $Li_2O$ ). Torna-se portanto relevante a possibilidade de desenvolvimento dos vitro-cerâmicos a partir de matérias primas naturais(3).

Os experimentos de Voldan(4) com vários basaltos mostram que eles podem ser processados em rocha fundida. Nesse caso, basaltos contendo grandes quantidades, se possível mais de 60% de piroxênios, deveriam ser usados. O material vitro-cerâmico resultante, nestas condições, oferece muito boa resistência à absorção mecânica e ao ataque químico. A presença de magnetita e olivina é importante porque favorece a nucleação cristalina conduzindo à vitro-cerâmicos de tamanho cristalino pequeno(4).

O Brasil dispõe de reservas importantes de basalto em diversas regiões, principalmente na Centro-Oeste(5); isso torna interessante o estudo da possibilidade de se obter vitro-cerâmicos a partir do basalto nacional(6).

No presente trabalho se estudarão as condições de obtenção

de vitro-cerâmicos a partir de basaltos da região de Santa Eudóxia (S.P.), a sua estrutura e algumas de suas propriedades físico-químicas.

## OBTENÇÃO DO VIDRO E ANÁLISE QUÍMICA

As amostras de rochas de basalto de Santa Eudóxia (S.P.) foram trituradas num britador de mandíbulas e moídas em galga. Este processo foi repetido até se obter uma granulometria de 100 mesh. A análise química das amostras de basalto de Santa Eudóxia (S.P.), está apresentada na Tabela I. Observamos nela que o basalto analisado tem algumas desvios com respeito às faixas de composição que, segundo Voldan(4), seriam processáveis.

Óxidos	Basaltos processáveis segundo Voldan(4)	Basaltos de Santa Eudóxia (S.P.)
$SiO_2$	43,5 - 47,6	51,6
$Al_2O_3$	11,0 - 13,1	15,4
$TiO_2$	2,0 - 3,5	
$CaO$	10,0 - 12,0	7,6
$MgO$	8,0 - 11,0	3,8
$Fe_2O_3$	4,0 - 7,0	10,3
$FeO$	5,0 - 8,0	5,8
$Na_2O$	2,0 - 3,5	2,5
$K_2O$	1,0 - 2,0	1,4
$P_2O_5$	0,5 - 1,0	n. det.
$MnO$	0,2 - 0,3	n. det.

(\*) Trabalho apresentado ao XXV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, Paraná, Abril de 1981.

(\*\*) Bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

Handwritten notes and numbers: 790, 720, 770, 760, 610, 670, 610, 700.

O material pulverizado foi fundido em cadinho de refratário até temperaturas de  $1450^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  em forno a gás. O material fundido foi vertido e comprimido entre duas chapas de aço inoxidável, obtendo-se dessa maneira, amostras vítreas de aproximadamente 2 mm de espessura. Uma análise por difração de raios-X destas amostras não mostraram picos característicos de nenhuma espécie cristalina, confirmando o caráter amorfo do material resultante (Figura 1).

Nos vidros obtidos, é importante a determinação da razão  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pois sabe-se que o estado de oxidação do ferro é um fator determinante da taxa de nucleação das espécies cristalinas no basalto(7). Segundo Beall and Rittler(7) a melhor

combinação de propriedades em vitro-cerâmicos de basalto é obtida usando-se vidros bem oxidados ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ ). Da análise química das rochas de basalto de Santa Eudóxia (S.P.) obtiveram-se valores de  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,56$  e do vidro obtido deste basalto  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,30$ .

#### OBTENÇÃO DO VITRO-CERÂMICO

O processo de cristalização do vidro de basalto foi estudado por análise térmica diferencial. As amostras foram aquecidas a uma velocidade de  $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , obtendo-se curvas do tipo apresentado na Figura 2. Nessa curva se observa o efeito térmico associado à temperatura de transição vítreas e dois picos

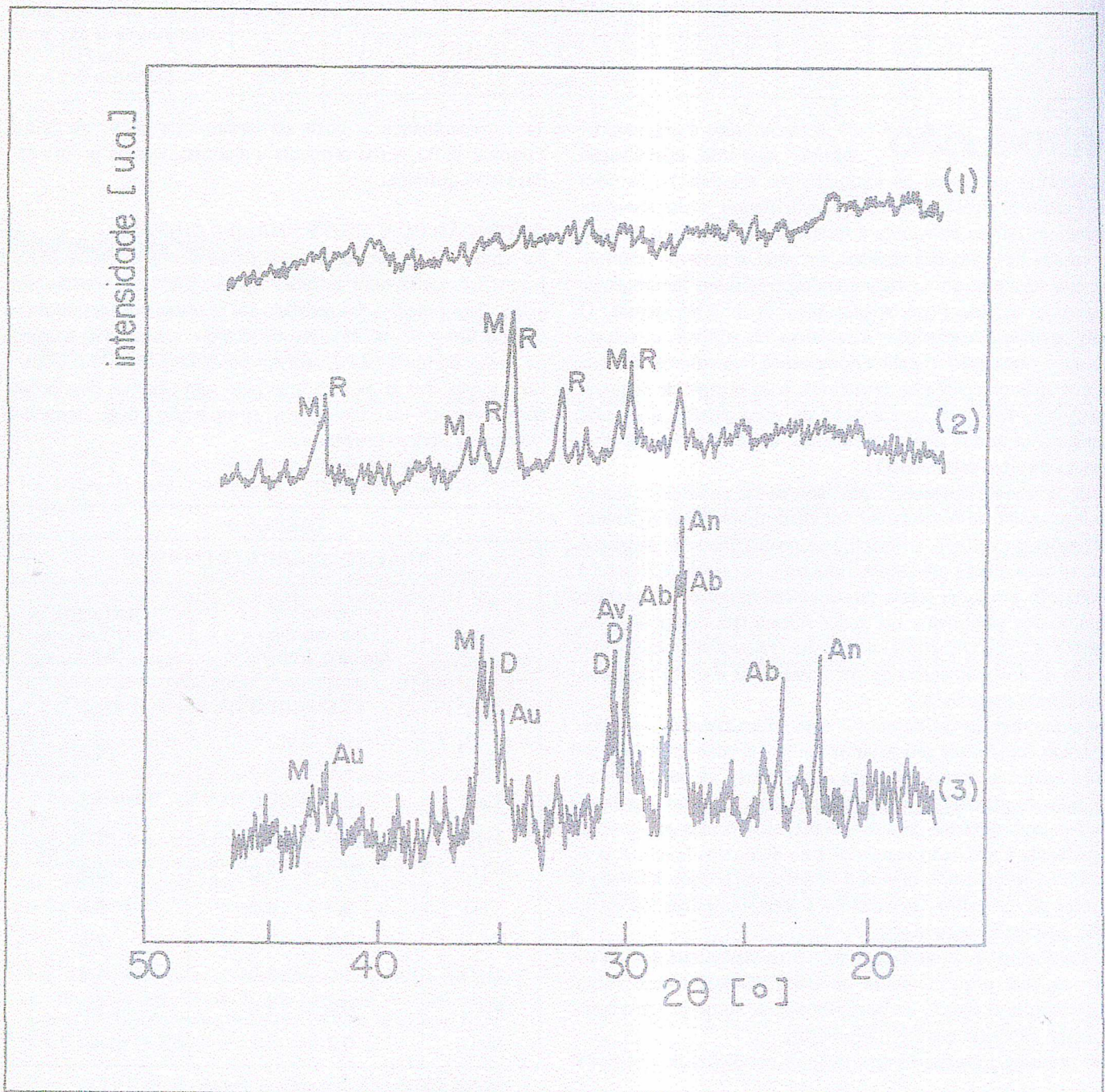


Figura 1 — Difratogramas (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , filtrada). 1) Vidro de basalto; 2) Vitro-cerâmico; 3) Basalto natural.

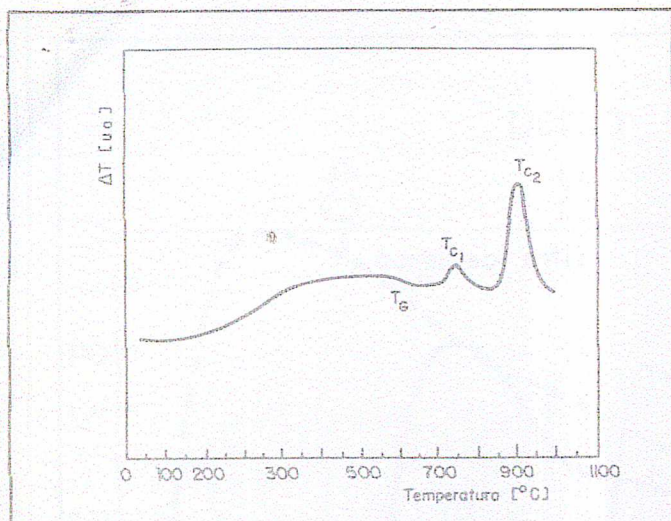


Figura 2 - Análise térmica diferencial do vidro de basalto (velocidade de aquecimento 12°C/min).

exotérmicos a 756°C e 918°C, associados à cristalização de, como mínimo, duas espécies cristalinas.

Para se obter o vitro-cerâmico, os vidros foram tratados termicamente a duas temperaturas, de nucleação e de cristalização, respectivamente, baseados no trabalho de Beall e Rittler(7). O primeiro tratamento é realizado à temperatura T<sub>n</sub> com T<sub>n</sub> compreendida entre 550°C e 700°C. Todas as amostras tiveram depois um tratamento de cristalização a 800°C e foram analisados por difração de raios-X. As amostras com T<sub>n</sub> = 550°C e T<sub>n</sub> = 600°C não mostraram cristalização apreciável. As amostras com T<sub>n</sub> = 650°C e T<sub>n</sub> = 700°C apresentaram linhas de difração características de diversas espécies cristalinas. Tendo sido observado que as linhas correspondentes a 650°C tinham uma área maior, o qual implica numa maior fração de volume cristalizado(8), escolheu-se esta temperatura (T<sub>n</sub> = 650°C) como a mais apropriada para a nucleação dos cristais no basalto estudado. O tempo de tratamento térmico de nucleação foi de 4 horas.

O tratamento térmico de cristalização, a temperaturas maiores, objetiva a obtenção do vitro-cerâmico em tempos razoáveis sem se induzir a deformação do vidro precursor. Foram estudadas amostras com tratamento de nucleação T<sub>n</sub> = 650°C e posteriormente tratadas a diversas temperaturas durante 4 horas. As temperaturas de cristalização foram 800°C, 850°C, 900°C e 950°C. As amostras tratadas a 900°C e 950°C deformaram-se durante o tratamento. As amostras tratadas a 800°C e 850°C foram analisadas por difração de raios-X(8) observando-se uma maior taxa de cristalização para T<sub>c</sub> = 850°C. Conseqüentemente, essa temperatura foi escolhida como a mais apropriada para o tratamento térmico de cristalização. O conjunto de seqüência de tratamentos térmicos realizados está apresentado na Tabela II.

Após realizar o tratamento térmico considerado mais conveniente (T<sub>n</sub> = 650°C e T<sub>c</sub> = 850°C) as amostras foram analisadas mediante difratometria de raios-X (Figura 1). Para fins de comparação, um difratograma de raios-X de amostras de basalto natural foi também representado na Figura 1. Nos difratogramas de amostras de basalto natural foram achadas

linhas características das seguintes fases cristalinas: magnetita, diopsita, augita, anortita e albita. No vitro-cerâmico encontravam-se apenas duas espécies cristalinas: magnetita e roenita. Esse resultado é coerente com o da análise térmica diferencial e confirma o modelo de Beall e Rittler(7), segundo o qual se produz, à menor temperatura, a nucleação homogênea e crescimento de cristais de magnetita, os quais atuariam como núcleos para a cristalização, à temperaturas superiores, dos piroxênios (roenita).

O vitro-cerâmico obtido se apresenta como um material opaco e monofásico, sem deformação nem variação apreciável de volume.

TABELA II		
TRATAMENTOS TÉRMICOS		
Amostra	Nucleação [°C]	Crescimento [°C]
1	600	800
2	650	800
3	700	800
4	750	800
5	650	750
6	650	850
7	650	900
8	650	950

#### EXPANSÃO TÉRMICA

Foi realizada uma análise de dilatométrica do vitro-cerâmico obtido por tratamento de nucleação a 650°C e crescimento a 850°C, comparando as curvas com outras correspondentes aos vidros de basalto, comum e pyrex. O conjunto destas curvas estão representadas na Figura 3. Observamos nelas que o coeficiente de expansão linear do vitro-cerâmico é ligeiramente superior ao do vidro de basalto e inferior ao do vidro comum. Na curva de expansão térmica do vitro-cerâmico se observa a inflexão clássica associada com a temperatura de transição vítrea. Esta transição corresponde a fração amorfa do material, indicando a sua cristalização parcial. Outro aspecto interessante destes resultados é o sensível aumento da temperatura de amolecimento do vitro-cerâmico (880°C) comparada com a do vidro de basalto (760°C), o que indica uma maior refratariedade do vitro-cerâmico. O conjunto de dados obtidos das curvas de dilatométrica está apresentado na Tabela III.

#### RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO

Para a avaliação da resistência ao ataque químico e sua comparação com a do basalto vítreo e outros vidros, amostras similares de todos estes materiais foram submersas em diversas soluções. Todas as amostras tinham a forma de lâminas de 5 cm x 5 cm x 0,2 cm. Em particular, foi estudada a resistência dos diversos materiais ao ataque químico por uma solução de NaOH ao 5% durante 30 horas a temperatura ambiente.

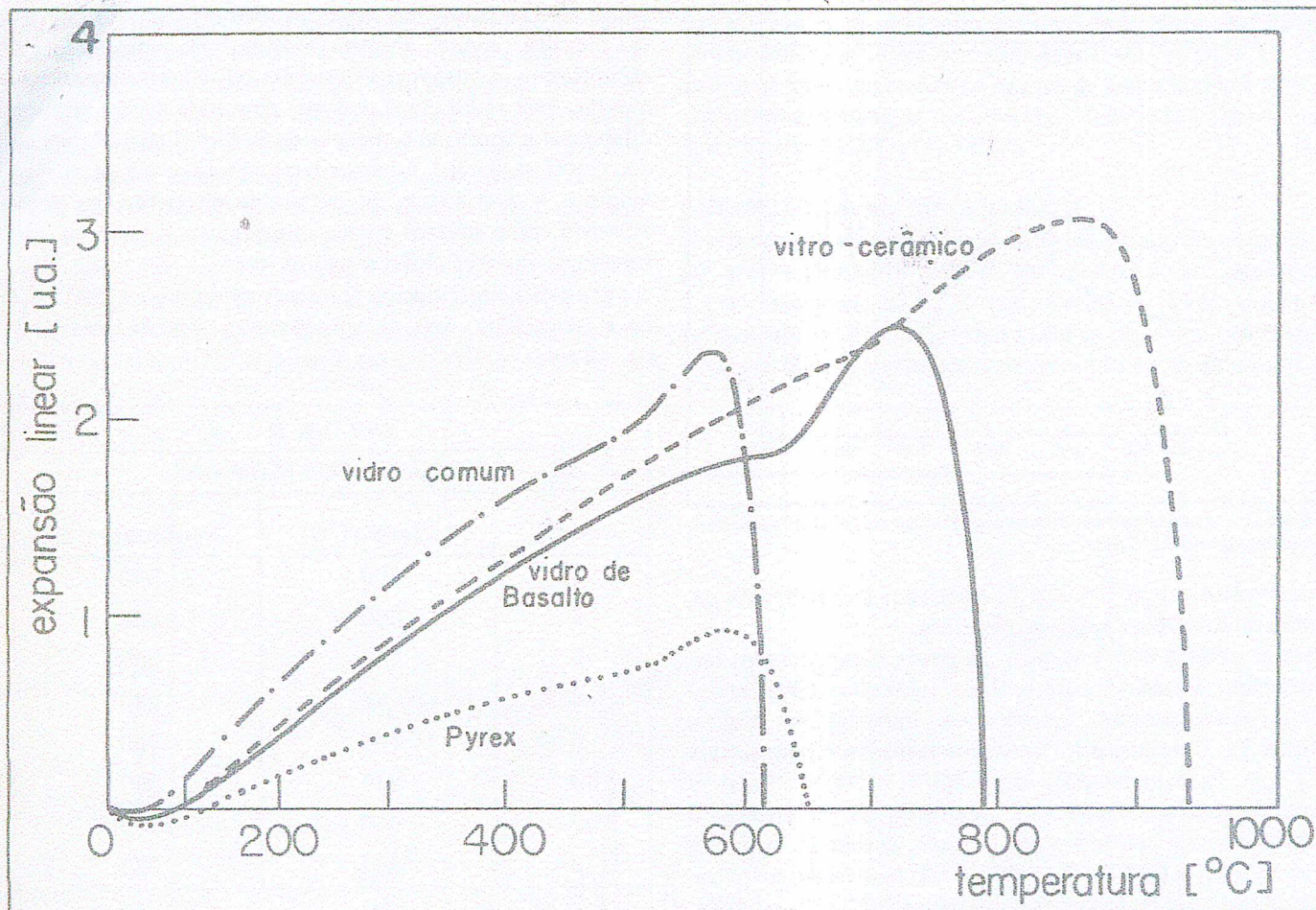


Figura 3 — Análise dilatométrica dos vidros de basalto, Pyrex, comum e do vidro-cerâmico.

TABELA III		
TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS		
Material	Temperatura de transição vítrea [°C]	Temperatura de amolecimento sob carga [°C]
Vidro Comum	500	560
Vidro Pyrex	530	600
Vidro de basalto	620	760
Vidro-cerâmico	710	880

Considerando-se a variação relativa de massa  $\frac{\Delta m}{m}$  do vidro Pyrex nessas condições, como unitária, obteve-se para o vidro comum  $\frac{\Delta m}{m} = 3,0$  e para vidro de basalto  $\frac{\Delta m}{m} = 1,2$ . O vidro-cerâmico teve uma variação relativa de massa  $\frac{\Delta m}{m} = 0,9$ . Estes resultados indicam que a resistência ao ataque químico pela solução de NaOH do vidro-cerâmico é superior à dos outros materiais e, em particular, à do vidro Pyrex.

Foi também realizado um estudo mais detalhado da resistência dos mesmos materiais ao ataque químico por uma solução

de HF ao 5%, em função do tempo de ataque a temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados na Figura 4. Observa-se nela que a resistência do vidro-cerâmico é superior à dos outros vidros estudados, inclusive à do vidro Pyrex. Esses resultados evidenciam uma propriedade do vidro-cerâmico que pode ser muito importante para possíveis aplicações, na fabricação de peças sujeitas a atmosferas corrosivas.

#### ESTUDO DE BASALTOS SINTÉTICOS

Aos efeitos de comprovar a influência do  $Fe_2O_3$  na nucleação homogênea (em volume) de cristais(7), que é indispensável para se obter um vidro-cerâmico com propriedades interessantes, foram preparados basaltos sintéticos de composições  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot xFe_2O_3$  (com x variando entre 0 e 0,2). O material foi fundido em cadinho de platina em torno elétrico a 1400°C durante 5 horas e resfriado, obtendo-se assim, o basalto vítreo sintético(\*).

As curvas de ATD dos vidros de basalto sintético sem  $Fe_2O_3$  (x = 0) apresentam apenas um pico exotérmico largo correspondente à formação de cristais grandes de  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  e o efeito endotérmico da transição  $T_g$ .

Tratamentos de nucleação neste vidro não produziram variações sensíveis na curva de análise térmica diferencial. Um

(\*) Esse estudo foi realizado no Department of Ceramics, Glasses and Polymers, da University of Sheffield, U.K.

20.00 — X  
20.98 → 8,26

3,9  
7,9

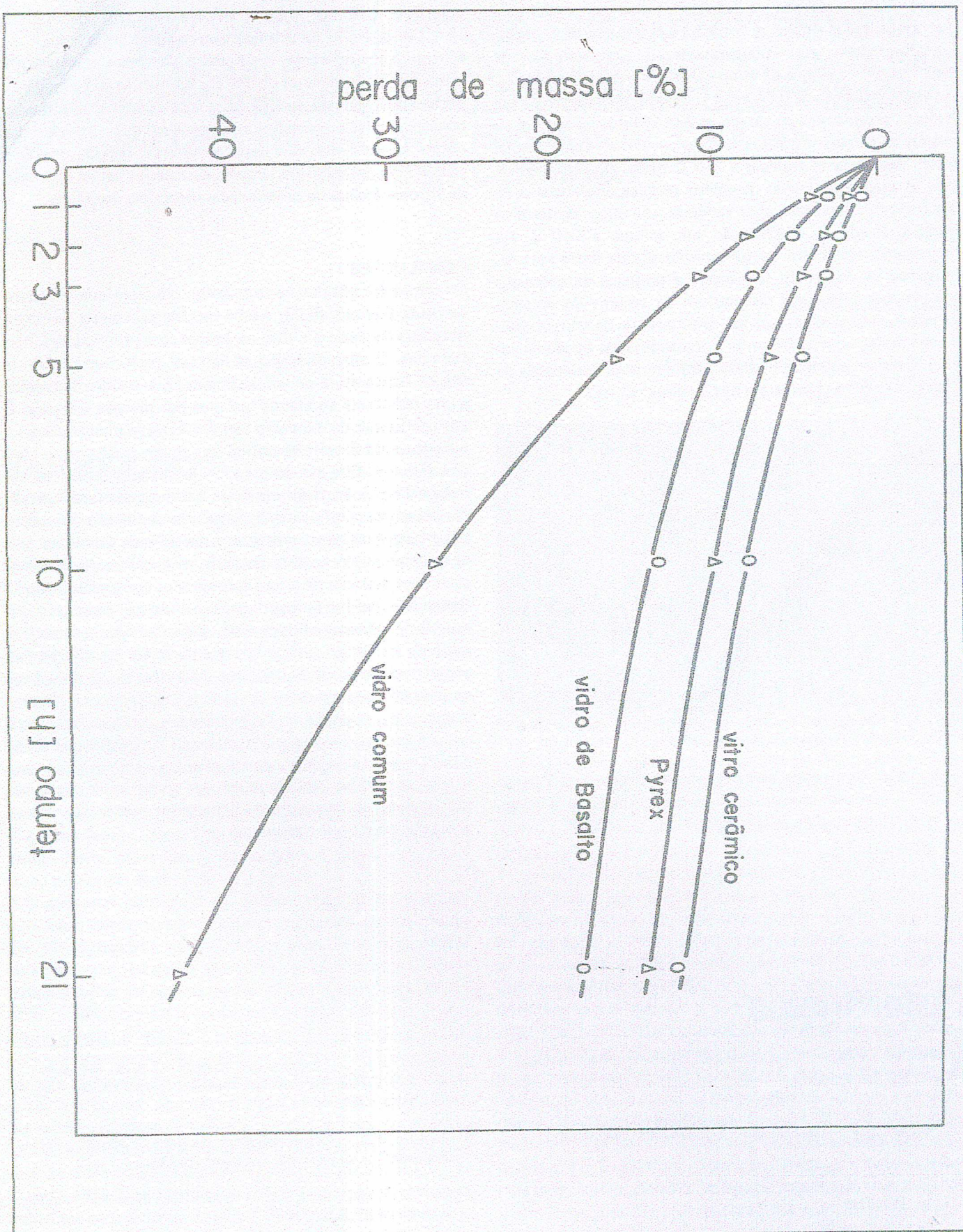


Figura 4 — Taxas de dissolução do vidro comum, de basalto, Pyrex e do vidro-cerâmico numa solução 5% de HF à temperatura ambiente.

estudo similar realizado no basalto sintético com  $x=0,1$  conduziu a resultados similares. Somente observou-se uma pequena diminuição das temperaturas de cristalização de  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  e da temperatura de transição vítrea  $T_g$ . As amostras com  $x = 0,14$  e  $x = 0,20$ , sem tratamento de nucleação, produziram curvas de análise térmica diferencial similares às correspondentes a  $x = 0$  e  $x = 0,1$ . As amostras que foram previamente tratadas a  $720^\circ\text{C}$  (tratamento de nucleação) apresentaram curvas de análise térmica diferencial completamente diferentes, observando-se um pico exotérmico estreito devido à cristalização em volume a  $940^\circ\text{C}$ . Na microscopia eletrônica de transmissão obtida deste sistema, mostrada na Figura 5, se observa a presença de pequenos aglomerados cristalinos distribuídos no volume do sistema. Estes não foram detectados por difratometria de raios-X devido serem de pequeno tamanho e ocuparem uma fração de volume também pequena. Provavelmente se trata dos cristais de magnetita que se observaram nos basaltos naturais.



Figura 5 — Micrografia eletrônica de transmissão do vidro de basalto sintético durante o processo de cristalização.

Após um posterior tratamento do basalto sintético de 2 horas a  $800^\circ\text{C}$  aparecem cristais de diopsita e as amostras se deformam e trincam. Este efeito pode estar relacionado com a

apreciável diferença entre o volume específico da diopsita ( $\rho = 3,27 \text{ g/cm}^3$ ) e do vidro de basalto ( $\rho = 2,85 \text{ g/cm}^3$ ).

Os resultados referentes aos basaltos sintéticos confirmam a influência determinante do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na nucleação homogênea do basalto. Ademais, as deformações e trincas observadas no basalto sintético cristalizado, mostram que algumas das outras componentes dos basaltos naturais ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e outras "impurezas") são também necessários para a obtenção de vitro-cerâmicos de propriedades mecânicas aceitáveis.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o basalto de Santa Eudóxia (S.P.), é uma matéria prima que permite a obtenção de materiais vitro-cerâmicos com propriedades interessantes. O vitro-cerâmico obtido tem maior refratariedade (maior temperatura de amolecimento) que o vidro de basalto e alta resistência ao ataque químico por diversas soluções. O seu coeficiente de expansão térmica é relativamente elevado, ou seja, o vitro-cerâmico obtido será pouco resistente ao choque térmico. Esse estudo permitiu estabelecer o carácter semicristalino do material obtido, a natureza das fases cristalinas presentes, a influência do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na promoção da nucleação homogênea nos basaltos e a necessidade de outros óxidos, presentes nos basaltos naturais, para a obtenção de vitro-cerâmicos passíveis de serem aproveitados comercialmente.

Pretende-se no futuro continuar o estudo das características dos vitro-cerâmicos obtidos a partir dos basaltos naturais disponíveis no Brasil. Em particular interessará a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do vitro-cerâmico para diversos esquemas de tratamentos térmicos e diferentes graus de oxidação do Fe (utilizando-se aditivos oxidantes ou redutores). A utilização combinada de espalhamento de raios-X a baixos ângulos e de microscopia eletrônica de transmissão permitirão também se estudar a cinética de precipitação homogênea da magnetita e posterior nucleação heterogênea das outras fases cristalinas.

## Referências

1. McMillan, P.W. — "Glass Ceramics", Academic Press, London, 1964.
2. Stookey, S.D. — Un. Stat. Pat. Off nº 2920971, Jan (1960).
3. Beall, G.H. and Rittler, H.L. — Un. Stat. Pat. Off nº 3557575, Jan 26 (1971).
4. Locsei, B. — "Molten Silicates and Their Properties", Chemical Publishing Co. Inc., New York, 1970.
5. Franco, R.R. — "Zeolitas dos Basaltos do Brasil Meridional", Bol. Fac. Ci. Let. USP nº 150 — Mineralogia nº 10, pág. 1-69 — São Paulo, 1952.
6. Zanotto, E.D. — "Vitro-cerâmicos: Natureza, Produção e Potencialidades", a ser publicado em Cerâmica-ABC.
7. Beall, G.H. and Rittler, H.L. — "Basalt Glass Ceramics", Ceramic Bulletin 55 (6), 579 (1976).
8. Rudenko, U.S. and Porai-Koshits, E.A. — "The Structure of Glass" Vol. 5, p. 160, Consultants Bureau, New York, 1965.