ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO DE BASALTO

Fernando Takahiro Nishimura, Camila Mina Hashizume, Samuel Marcio Toffoli
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – 05508-970 São Paulo, SP – E-mail: toffoli@usp.br
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP

Resumo

Vitrocerâmicas de basalto possuem importância industrial, por apresentarem alta resistência mecânica à abrasão. Foi estudada em laboratório a obtenção e a cristalização de um vidro obtido a partir de um basalto da região de Campinas, SP, visando desenvolver um material de grande resistência abrasiva. Foram feitas fusões a 1400ºC, em forno elétrico e em cadinhos de alumina, de resíduos finos da mineração do basalto. O vidro obtido foi a seguir tratado a uma temperatura de cristalização de 880ºC, determinada por DSC, por vários tempos de tratamento. As principais fases cristalinas presentes, detectadas por DRX, foram a magnésio-ferrita ($MgFe_2O_4$) e o diopsídio $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$. Por meio da análise de densidade pelo método de Arquimedes e a DRX pôde-se acompanhar a cinética de cristalização.

Palavras-chave: vitrocerâmica, basalto, resistência, abrasão, revestimento.

INTRODUÇÃO

O basalto é uma rocha ígnea vulcânica, sendo um dos principais constituintes da crosta oceânica, presentes também na forma de grandes derrames continentais.

Sua principal aplicação atual é na forma de brita de construção, rocha ornamental e calçamento de ruas. Ela gera vidros e vitrocerâmicas de ótimas propriedades físicas e químicas, também sendo uma matéria-prima vantajosa na fabricação de vidros por seu baixo valor comercial.

As vitrocerâmicas são materiais que têm sido mais estudadas nas últimas décadas. Elas podem ser uma alternativa às cerâmicas avançadas atualmente empregadas como anti-abrasivos (ex. cerâmica de alumina), pois têm custo de produção e de matéria-prima baixos, e melhor conformabilidade de peças, uma vez que passam pelo estado fundido.

Assim, este estudo visa obter vitrocerâmicas de basalto pela fusão da rocha bruta, em laboratório, dando continuidade à pesquisa iniciada por Rouse e Toffoli [3], e continuada por Toffoli [2] e por Hashizume[1]. Com o mesmo material utilizado por Hashizume, será desenvolvida uma vitrocerâmica de basalto para aplicações onde é exigida grande resistência à abrasão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da pesquisa foi utilizada uma amostra de rocha de origem basáltica no seu estado bruto sem qualquer aditivo ou tratamento coletada da Pedreira Basalto 05, localizada no município de Campinas, SP, retirada diretamente de uma pilha dos finos de pedreira, que é o rejeito da mineração desse material. A amostra foi previamente misturada e quarteada, de onde saíram as porções de material para as fusões experimentais. O material bruto é de cor acinzentada, de aparência porosa, e segundo o fornecedor possui densidade solta de 1,65 g/cm^3 e densidade real DNER-ME 089/94 de 3,031 g/cm^3.

Figura 1: Fotografia de uma amostra de "pó de basalto", coletado em pedreira, utilizado no estudo

Este material foi fundido experimentalmente em cadinhos de alumina sem qualquer aditivo ou tratamento térmico. Foram usados fornos de carbeto de silício e a fusão foi feita na temperatura de 1400ºC por 4 horas.

Após a fusão e resfriamento deste vidro dentro do forno, por perda natural de calor, os corpos foram extraídos do cadinho por meio de corte com serra de disco diamantado. Visando um estudo mais focado a propriedades características do volume de vidro livre de interferências de superfície ou possíveis impurezas e deposições na

interface com o cadinho, estas foram separadas do estudo por meio de corte com serra diamantada.

Logo a seguir foi feita a análise semiquantitativa da composição do vidro de basalto obtido por Fluorescência de Raios X (FRX).

Foram feitas as análises térmicas: Análise Térmica Diferencial (Differential Thermo Analysis – DTA) e Termogravimetria (Thermogravimetry – TG), visando determinar-se a temperatura de cristalização do material, a qual deve ser identificada na curva de DTA através de um pico exotérmico.

Amostras do material foram tratadas termicamente a esta temperatura visando o crescimento de fases cristalinas. Para observar a influência do tempo na temperatura de cristalização foram feitos 4 diferentes tipos de tratamento térmico, variando apenas o tempo no patamar à temperatura de máxima cristalização. Para tal, utilizou-se forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P trabalhando a uma mesma taxa de aquecimento de 10ºC/min até a temperatura de nucleação/crescimento, onde permaneceram por 30, 60, 120 e 240 minutos. Todas as amostras foram resfriadas naturalmente dentro do forno.

Com as amostras devidamente tratadas termicamente foram verificadas as densidades das diferentes amostras por meio de análise por princípio de Arquimedes, considerando o material a princípio não poroso. Por meio disto é averiguada alguma alteração no volume resultante da mudança e formação de estrutura cristalina no volume de material vítreo.

Além da densidade, a cristalização do vidro foi acompanhada também por difração de raios X (DRX) a partir do pó obtido de cada amostra por moagem em almofariz de ágata. Esta análise foi feita em equipamento da marca Philips X´Pert MPD, com radiação do CuKα e velocidade de varredura de 1º(2θ)/min. As curvas obtidas na análise foram comparadas com curvas e fichas de materiais cristalinos, a partir de um banco de dados, para a identificação das fases. Esse estudo foi feito tanto para o vidro como para as amostras tratadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fusão experimental em escala laboratorial

Foi obtido um material fundido negro a partir da fusão do basalto bruto, com ótimo acabamento superficial, sem asperezas e muito brilhante. Encontrou-se a presença de regiões de coloração marrom avermelhada na superfície do fundido e ainda um corpo de fundo de aspecto rugoso e de coloração um pouco mais acinzentada que o fundido, na interface cadinho-vidro. Esta fase mostrou-se mais frágil que o material vítreo, quando fraturado. A Figura 2 é uma fotografia tirada da vista de cima do cadinho após a fusão. É possível observar-se a presença da fase avermelhada dispersa na superfície.

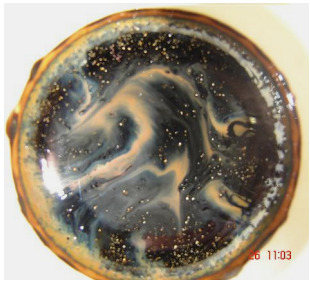

Figura 2: Fotografia da vista de cima do cadinho de alumina com o basalto fundido, podendo observar a presença de uma fina película de coloração avermelhada na superfície

Análise química semiquantitativa por FRX

A análise semiquantitativa do material bruto, proveniente da região de Campinas, indicou a presença de 12 óxidos em sua composição. Mostrou-se muito semelhante às rochas basálticas estudadas por Manson [4], Toffoli [2] e Yilmaz [5]. Porém, quando comparado ao material utilizado por Hammer [6], observam-se algumas diferenças, a não ser quanto à quantidade de óxidos de ferro, os quais se mostraram muito semelhantes. A composição química do material utilizado por Rouse e Toffoli [3] é a média em óxidos de um lote de basaltos obtido pela mistura de amostras de 12 diferentes amostras de pedreiras do Estado de São Paulo. Já Yilmaz [5] emprega um material proveniente da Turquia, enquanto que o material utilizado por Hammer [6] é um

basalto sintético. A Tabela 1 compara as composições químicas do material coletado na região de Campinas com rochas basálticas utilizadas em diferentes pesquisas.

Tabela 1: Resultado em porcentagem mássica de óxidos contidos no material desse estudo em comparação com os materiais utilizados por Manson, Toffoli, Yilmaz e Hammer.

Óxidos	**MgO**	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**K_2O**	**CaO**	**TiO_2**	**MnO**	**Fe_2O_3 FeO**	**SrO**	**ZrO_2**
Este estudo	6,44	11,4	2,50	45,8	0,47	0,78	11,6	2,34	0,20	18,4	0,07	0,02
Manson [4]	6,60	15,9	2,70	49,5	0,30	1,00	10,0	1,90	0,20	11,0	n.d.	n.d.
Toffoli [2]	3,80	12,3	2,80	51,2	n.d.	1,60	9,10	3,00	n.d.	14,0	n.d.	n.d.
Yilmaz [5]	6,62	18,2	4,76	45,9	n.d.	1,64	9,28	n.d.	n.d.	9,95	n.d.	n.d.
Hammer [6]	7,27	9,13	2,13	51,4	0,49	0,75	8,77	1,63	n.d.	18,9	n.d.	n.d.

n.d. - Óxido não detectado

Estudo da cinética de cristalização

Análises térmicas

Foram feitas análises térmicas variando a taxa de aquecimento de 10 e 20ºC/min até 950ºC e com diferentes gases de purga (ar sintético e nitrogênio). Essas análises foram suficientes para determinar a temperatura de cristalização do basalto, como pode ser visto na Figura 3.

Os resultados esperados foram atingidos, uma vez que a análise indicou um pico exotérmico bem nítido por volta da temperatura de 880ºC às diferentes condições de aquecimento e atmosfera, sem se observar qualquer interferência aparente no comportamento do material por oxidação.

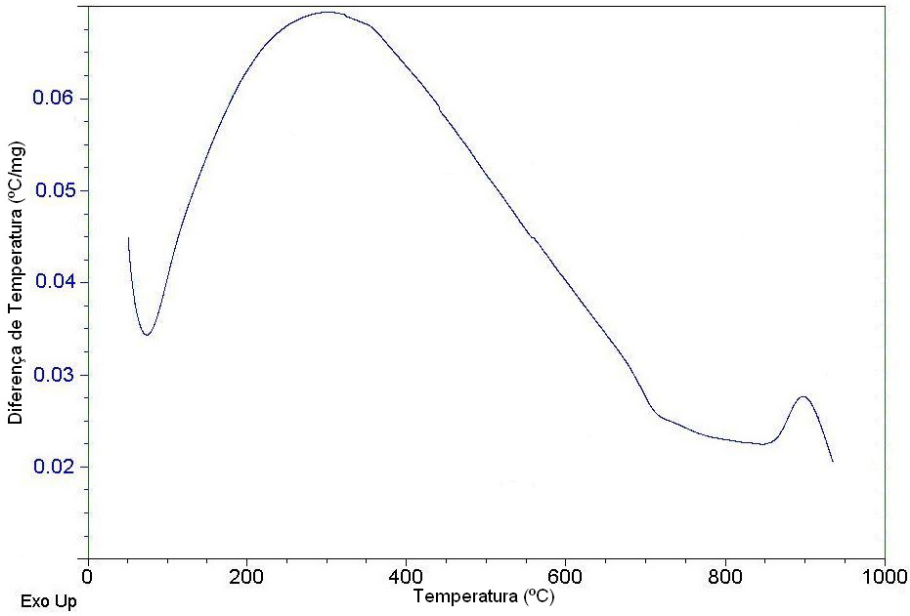

Figura 3: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 20ºC/min até 950ºC em atmosfera de ar sintético

Os resultados dessas três análises são muito interessantes, uma vez que Yilmaz em seu estudo [5] também identificou esse pico exotérmico em torno dessa mesma temperatura (880ºC), apesar de ter sido feita em uma rocha basáltica de composição semelhante, mas não igual.

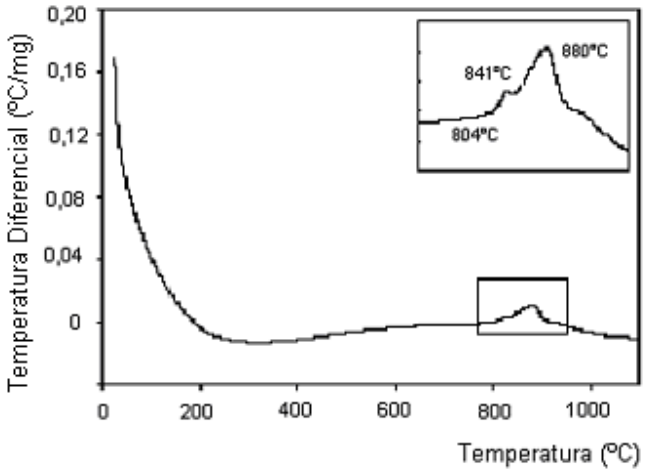

Figura 4: Análise Térmica Diferencial (DTA) obtida por Yilmaz [5].

Diferentemente do resultado das nossas análises, Yilmaz encontrou dois picos consecutivos, como mostra a Figura 4. Nos resultados aqui apresentados, não foi possível identificar-se picos separados referentes à nucleação ou crescimento de fase.

Densidade

A partir da análise das diferentes amostras tratadas termicamente obteve-se a seguinte tabela de dados de densidade Tabela 2.

Tabela 2: Tabela de pesos (imerso e seco) com o valor de densidade aparente média calculada para as amostras de vidro e amostras de vidro tratado termicamente.

Tempo (min)	peso imerso			média	peso seco			média	densidade
0	7,52	7,517	7,52	7,519	11,62	11,625	11,62	11,62	2,832
30	2,56	2,561	2,56	2,561	3,905	3,906	3,904	3,905	2,906
120	1,53	1,534	1,53	1,532	2,321	2,32	2,32	2,32	2,942
240	2,8	2,794	2,79	2,794	4,226	4,226	4,227	4,226	2,951

Esses valores foram apresentados na forma de um gráfico na Figura 5, para uma melhor visualização. Assim, essa curva mostra dá uma indicação da possível cinética de cristalização do vidro de basalto.

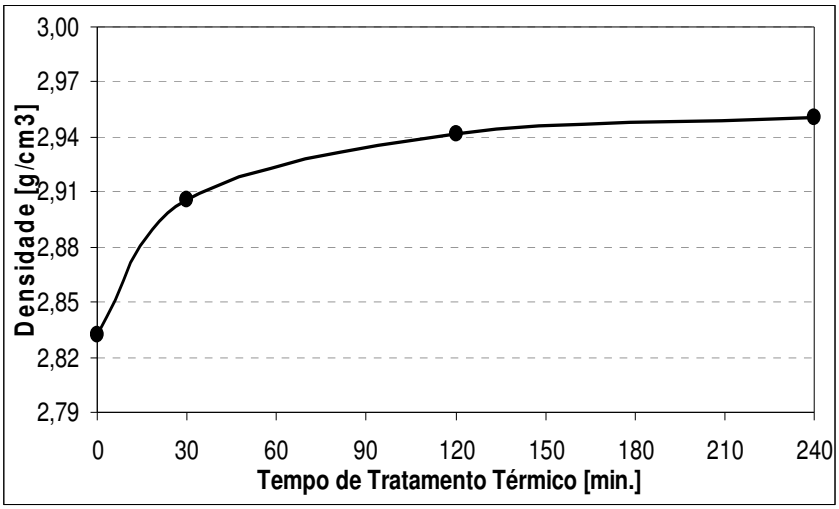

Figura 5: Gráfico de dispersão comparando as amostras com diferentes tempos de tratamento térmico e suas respectivas densidades

Um aumento na densidade implica em redução do volume uma vez que não existe ganho de massa. Dessa forma, é possível verificar que quanto maior o tempo no patamar de 880ºC, maior a densidade, isto é, maior a contração do volume.

Uma possível explicação para as amostras contraírem é que com o tempo, na temperatura de cristalização, ocorre um rearranjo atômico dos átomos da rede, com partes da rede passando de um estado desorganizado para um estado organizado. Quando essa estrutura organizada é formada repetidamente, formam as fases cristalinas. Porém, a comprovação da obtenção dessas fases só é possível através de uma análise mais profunda como a de difração de raios X.

Análise de difração de raios x (DRX)

A primeira curva obtida (Figura 6), referente ao basalto vítreo, pode ser comparada à curva de um vidro sodo-cálcico comercial (Figura 7), obtida no mesmo equipamento.

Observa-se que a curva obtida para a amostra de vidro de basalto é uma curva típica de vidros silicatos. Entretanto, existem picos incipientes por volta de 35º e 62º (graus 2θ). Estes podem ser indícios de cristais que podem ter sido formados no resfriamento, ou até mesmo resultado de uma fusão incompleta da rocha basáltica.

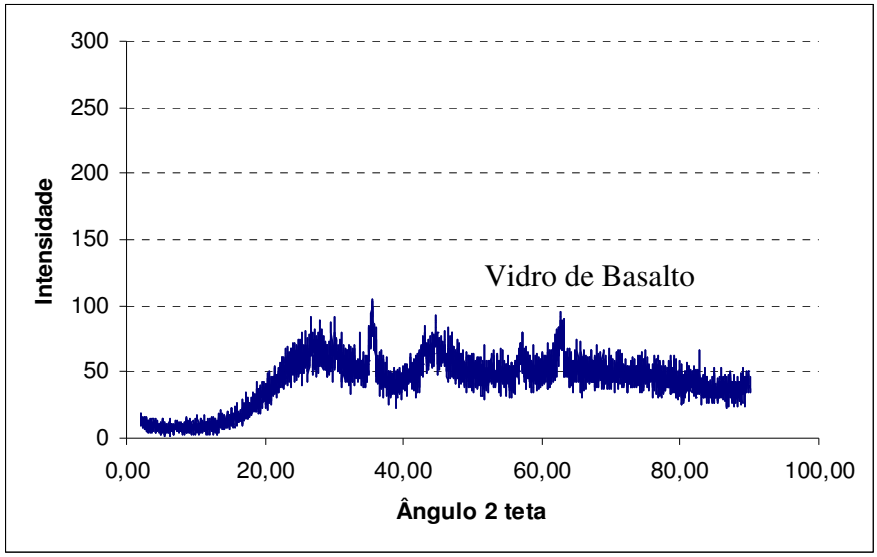

Figura 6: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X do material C (um vidro de basalto)

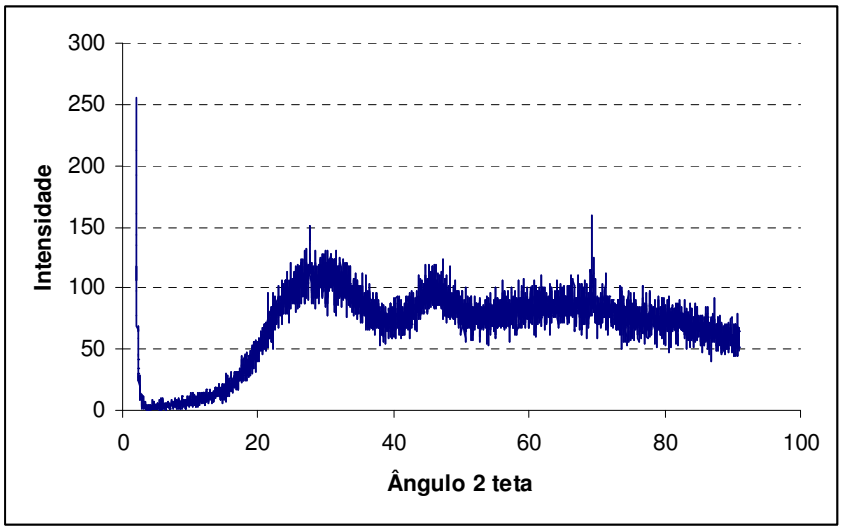

Figura 7: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X de um vidro sodo-cálcico.

Os resultados da análise de DRX nas amostras tratadas termicamente foram comparados com os valores de densidade obtidos previamente (Figura 5).

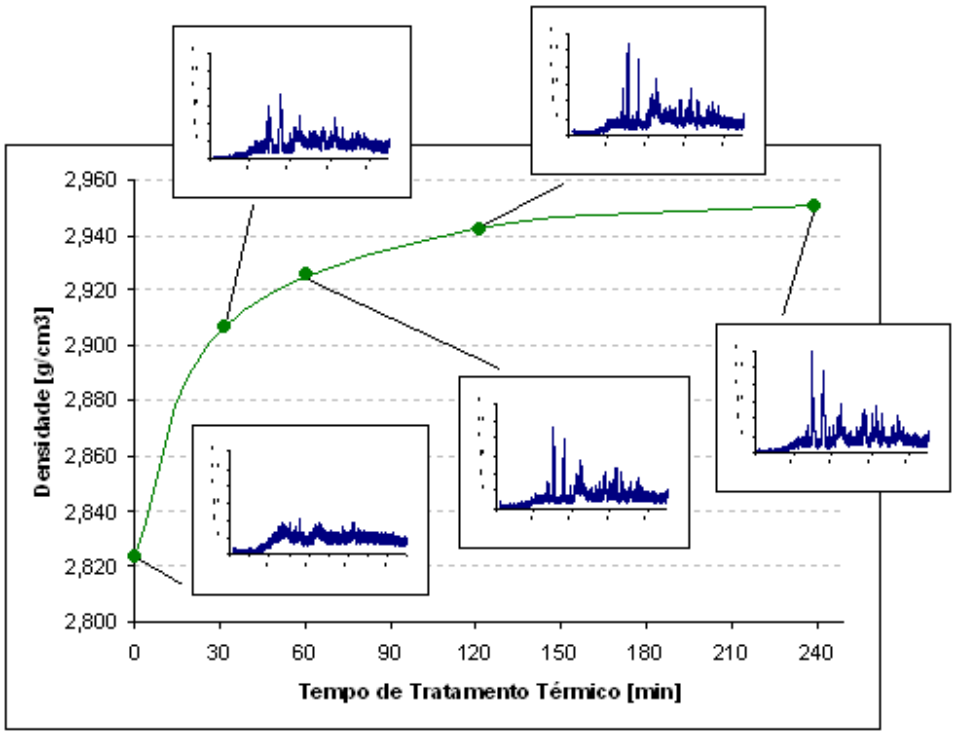

Figura 8: Gráfico comparativo das densidades e curvas de DRX das respectivas amostras: vidro de basalto, amostra I, amostra II, amostra III e amostra IV.

É possível observar uma “evolução” no sentido de que, com o aumento do tempo no tratamento térmico a 880ºC, os picos ficaram mais nítidos e mais intensos. A Figura 9 mostra essa evolução em termos de DRX, comparando as curvas de todas as amostras.

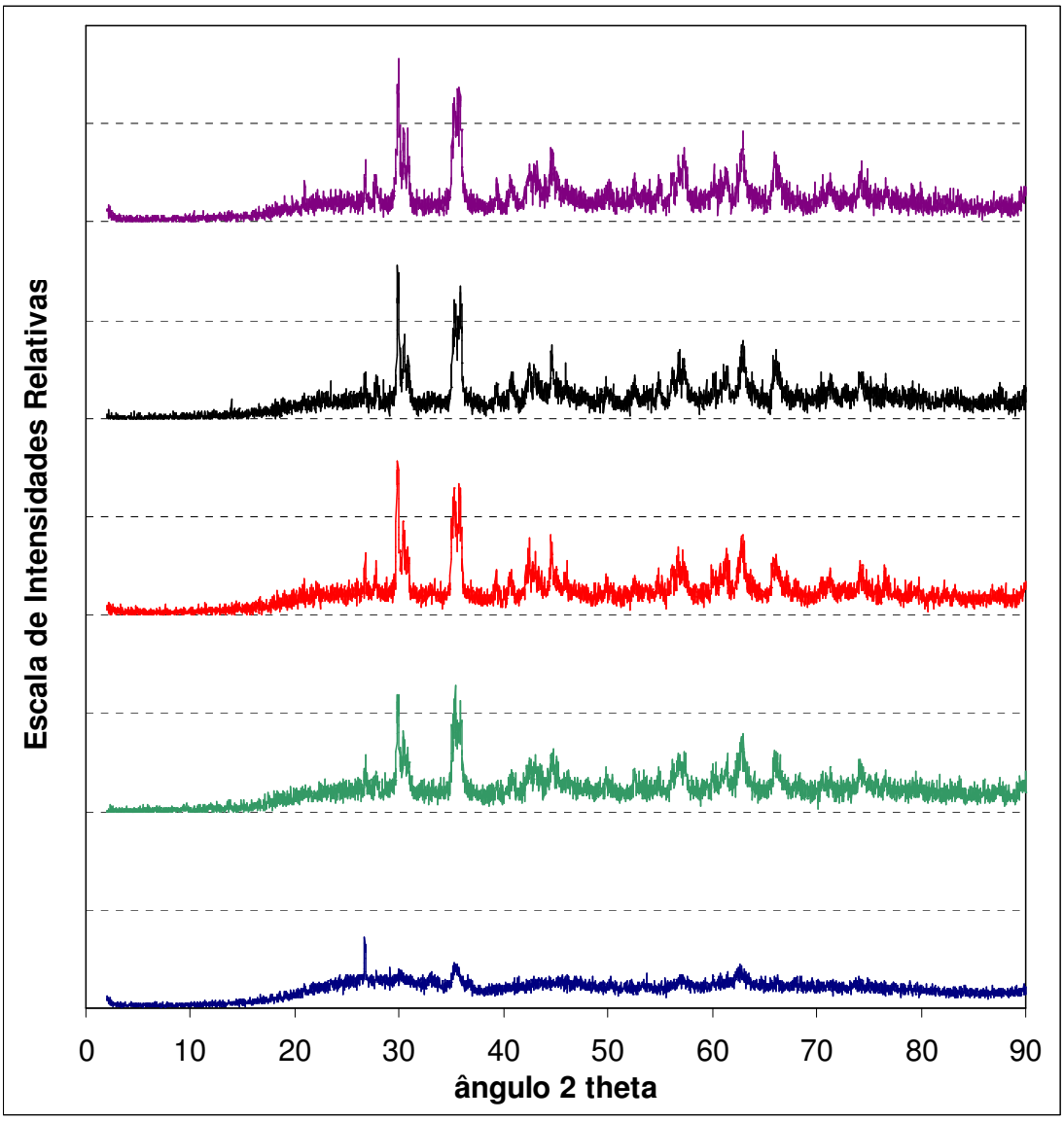

Figura 9: Gráfico comparativo com todas as curvas obtidas na análise de DRX referentes às amostras de vidro de basalto e amostras tratadas por 30, 60, 120, 240 minutos, dispostos de baixo para cima.

Os valores de densidade afirmavam que havia uma contração do volume ao longo do tratamento térmico. Com a análise das curvas foi possível confirmar a hipótese de

que a contração originava-se de uma ordenação atômica. Ao relacionar os valores de densidade com a evolução das curvas de DRX, conclui-se então que cristalizaram fases ao longo do tratamento térmico, o que é evidenciado na alteração da forma das curvas com o afilamento e formação de picos à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico. Pode-se observar que alguns picos se formaram ao longo do tratamento térmico e outros foram se subdividindo ou até mesmo desaparecendo. Estes são indícios da transformação de uma fase em outra.

Ao comparar essas curvas, conclui-se que o tratamento térmico atingiu seu objetivo de cristalizar fases, porém sem falar em quantificação.

Comparando as curvas obtidas na análise de DRX com o banco de dados, identificaram-se as fases presentes no vidro de basalto e no material tratado termicamente. No vidro, a fase incipiente, mas presente, mais provável é a magnésio ferrita ($MgFe_2O_4$), espinélio de ficha JCPDS 36-0398.

Por outro lado, no material cristalizado, a fase cristalina presente mais provável é o diopsídio Ca (Mg, Fe, Al) $(Si, Al)_2 O_6$, ficha de número 38-0466.

CONCLUSÕES

A rocha basáltica, depois de fundida a 1400ºC em cadinho de alumina, gerou vidros negros com boa homogeneidade. A sua análise no DRX revelou ser um vidro a base de sílica, com curva de DRX similar ao de vidro soda - cal. Neste vidro, identificou-se a presença incipiente de magnésio ferrita ($MgFe_2O_4$).

A rocha basáltica apresentou uma composição muito semelhante à de basaltos utilizados em diversas pesquisas, por todo o mundo, segundo análise química semiquantitativa por FRX.

O basalto deste trabalho apresentou temperatura de cristalização, vista na forma de pico exotérmico, semelhante à de outras regiões do mundo, em torno de 880ºC.

O tratamento térmico atingiu seu objetivo promovendo a cristalização de fases. Isso é verificado pelo aumento da densidade e por picos indicadores de cristalinidade nas curvas de difração de raios X. Com o tratamento, aparentemente o material ficou

mais fosco e menos brilhante. O estudo dos resultados do DRX evidenciou a presença de diopsita Ca (Mg, Fe, Al) $(Si, Al)_2 O_6$.

BIBLIOGRAFIA

[1] - Hashizume, C.M.- CARACTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO DE BASALTO- Trabalho de Conclusão de Curso pela Escola Politécnica da USP – 2006.

[2] Toffoli, S. M. – Estudo de propriedades de vidro e vitrocerâmica de um basalto do Estado de São Paulo. – Dissertação de Mestrado pela Escola Politécnica da USP, 1991.

[3] Rouse, C. G.; Toffoli, S. M. – Recristalização e Propriedades de um vidro de Basalto – Cerâmica, 31(185), Junho 2006.

[4] Manson, V. – Geochemistry of Basaltic rocks: major elements – In: Poldevaart, A. – V.1, p. 215, John Wiley, New York, 1967.

[5] Yilmaz, S.; Bayrak, G., Sen, S., Sen, U. – Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings – Materials & Design, 2005.

[6] Hammer, J. E. – Influence of fO_2 and cooling rate on the kinetics and energetics of Fe-rich basalt crystallization – Earth and Planetary Science Letters 248 (2006) 618-637.

[7] McMillan, P.W. - Glass-ceramics, Londres, Academic Press, 1964, p. 7.