

Obtenção e caracterização de um vitrocerâmico a base de cordierita

O. R. K. MONTEDO^I; Y. da S. PEREIRA^{II}; F. J. FLORIANO^I; J. de O. FILHO^{II}; E. ANGIOLETO^I; A. M. BERNARDIN^I

^IUnidade Acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologia (UNACET), Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), cx.P. 3167, 88806-000, Criciúma, SC, Brasil
e-mail: oscar.rkm@gmail.com ; floriano.jf@gmail.com ; jaimeoliveirafilho@hotmail.com ; ean@unesc.net ; amb@unesc.net

^{II}Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, SC
e-mail: yerece@gmail.com

RESUMO

Vitrocerâmicos são sólidos policristalinos obtidos por meio de um processo controlado de devitrificação de vidros com composição especialmente preparada para este fim. Ultimamente, os materiais vitrocerâmicos têm demonstrado um grande potencial de aplicação em situações onde elevado desempenho mecânico, químico e térmico são requeridos. Assim, diferentes composições a base de cordierita foram fundidas, moídas, compactadas e tratadas termicamente para se obter corpos-de-prova, que foram caracterizados por espectrometria de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, dilatométrica óptica e análise térmica diferencial. Os resultados mostraram potencial para diversas aplicações, como na indústria microeletrônica, apresentando características que recomendam a continuidade de estudos.

Palavras-chave: Cerâmica, vidros, vitrocerâmicos, cordierita, caracterização.

Obtainment and characterization of a cordierite based glass-ceramic

ABSTRACT

Glass-ceramics are polycrystalline solids obtained by a controlled process of devitrification of glasses with composition especially prepared for this purpose. Lately, glass-ceramic materials have demonstrated increasing potential of application in situations where better mechanical, chemical, and thermal performances are required. Furthermore, different compositions based on cordierite have been melted, grounded, compacted, and thermally treated to produce samples that have been characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, optical dilatometry, and thermal analysis. The results showed a great potential for several applications, such as in the microelectronic industry, with features that motivate the continuity of the present study.

Keywords: Ceramics, glass, glass-ceramics, cordierite, characterization.

1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicos a base de cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) têm chamado a atenção devido ao baixo coeficiente de expansão térmica, baixa constante dielétrica e elevada resistência química [1], encontrando aplicações em áreas tão diversas quanto a aeroespacial, a médica, em radares de mísseis [2] e em revestimentos cerâmicos [3]. A cordierita é o vértice de seis triângulos de compatibilidade no diagrama ternário sílica, alumina e periclase (Figura 1), o que explica a dificuldade para obtê-la [4].

Muitos estudos têm sido conduzidos no sentido de se compreender a influência de agentes nucleantes nos complexos mecanismos de cristalização deste sistema vitrocerâmico. Estes mecanismos ainda não são completamente compreendidos, já que um elevado número de fases, muitas delas metaestáveis, pode cristalizar [3]. Por exemplo, a nucleação superficial foi obtida mais efetivamente com TiO_2 [5], ZrO_2 [6] e CeO_2 [7], enquanto que a nucleação volumétrica tem sido obtida com adições em excesso de 8% em peso de TiO_2 [5]. Entretanto, considerando o processamento do material a partir do pó para a obtenção de um corpo denso, é recomendável que o processo de sinterização evolua tanto quanto possível antes do processo de cristalização [8], porém não é um pré-requisito para a obtenção de corpos altamente densos [9]. Assim, este

trabalho apresenta resultados preliminares de caracterização de composições vitrocerâmicas a base de cordierita, cujo objetivo final do estudo que se inicia é a obtenção de corpos densos, com elevada resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica, para aplicações específicas.

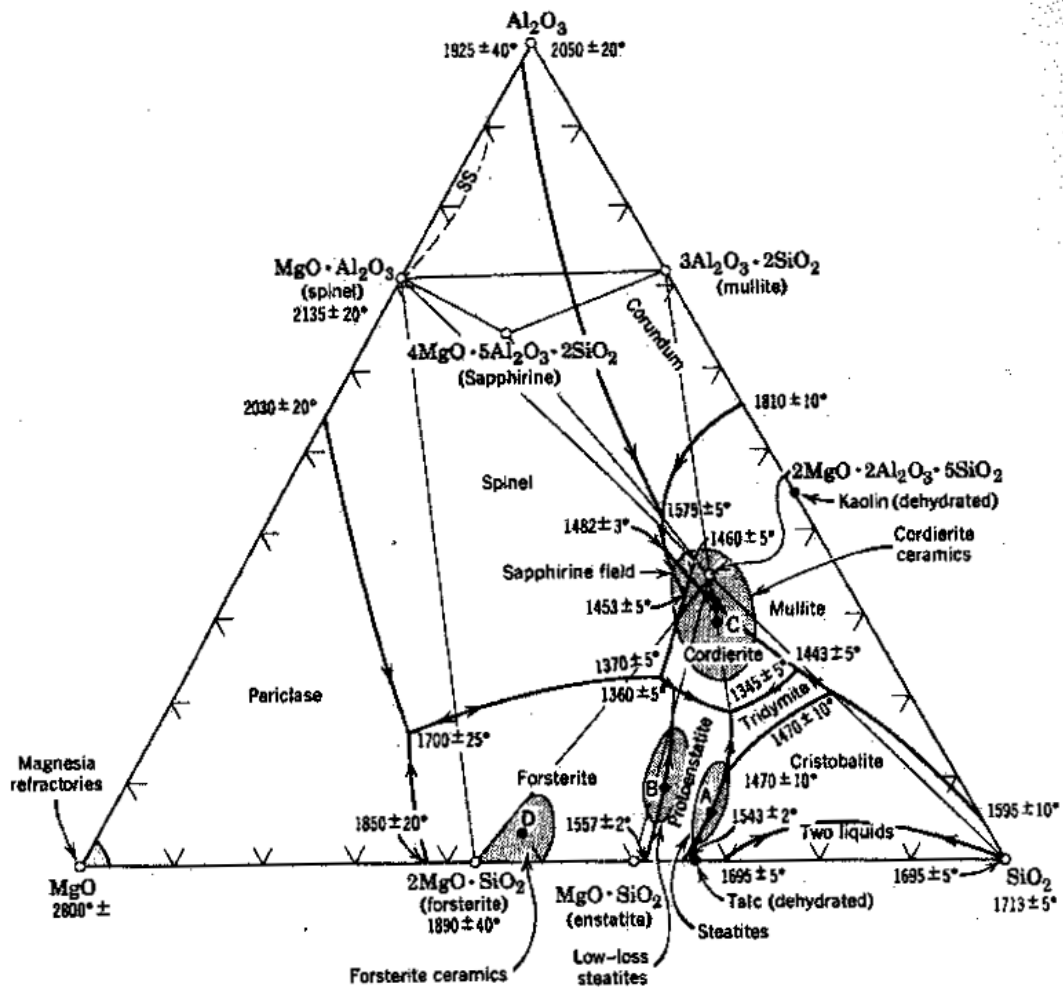


Figura 1: Diagrama ternário MgO-Al₂O₃-SiO₂ [4].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um talco comercial de composição apresentada na Tabela 1 (fluorescência de raios X Philips PW2400) e quartzo e coríndon de elevadas purezas foram empregados como matérias-primas para se obter as formulações, cujas composições eram próximas à composição estequiométrica da cordierita (Tabela 2). Por simplicidade, as quantidades dos demais óxidos, na forma de traços, foram omitidas. Cada matéria-prima foi devidamente pesada (Mettler Toledo, modelo PB 8001, resolução de 0,1 g) de forma a se obter 120 g de cada composição para fusão. A seguir, cada formulação foi homogeneizada em um moinho rápido tipo “periquito” (Gabrielli, MILL 2B, rotação de 900 rpm, 10 min) e fundidas em forno de fusão de fritas elétrico Termolab tipo “Botton Loading” em cadinhos de alumina por 2 h a $1590 \pm 3^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), para obter-se um fundido com mínima formação de compostos insolúveis. A seguir, cada composição foi vazada em água fria para se obter a frita, que subsequente foi seca em estufa Ceramic Instruments ($110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h). Então, cada frita foi secada e moída a seco em moinho de bolas de porcelana por 3 h e, então, peneirada para produzir um pó. O tamanho médio de partícula, determinado por difração laser (modelo CILAS 1064L), foi de $7,9 \mu\text{m}$. Uma alíquota das fritas obtidas foi empregada para realização de análise química por fluorescência de raios X (Philips, PW2400) e difratometria de raios X (Bruker AXS, D8 ADVANCE), esta última para comprovar a natureza amorfa das fritas, e análise térmica diferencial (termoanalisador NETZSCH modelo STA 409EP, em ar, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 20 a 1100°C , usando-se um cadinho de platina vazio como referência) para determinar a temperatura de cristalização (T_c). Em seguida, os pós das fritas obtidas foram umidificados a 8% e, então,

prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz de aço a 50 MPa. As amostras prensadas foram colocadas para secar em um secador estacionário ($110 \pm 5^\circ\text{C}$, 1 h). Subsequentemente, as amostras secas foram cortadas (5 mm x 5 mm x 15 mm) para serem ensaiadas no dilatômetro óptico (Misura 3.32 HSM-ODHT, até 1400°C , $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), com o intuito de se obter a curva de retração térmica linear. A porosidade das amostras sinterizadas a 1100°C por 10 min foi determinada por meio das medidas de densidade aparente (baseado no princípio de Arquimedes) e de densidade real de sólidos. As fases cristalinas presentes após tratamento térmico foram determinadas por difratometria de raios X (Bruker AXS, modelo D8 ADVANCE), utilizando um tubo de cobre (radiação Cu K α), em um intervalo de ângulo 2θ de 5 a 60° , com passo de $0,02^\circ$.

Tabela 1: Análise química do talco empregado.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
% em peso	64,49	2,96	24,73	0,26	<0,01	0,2	1,63	0,38	0,06	0,03	5,27

Tabela 2: Composições mássicas formuladas dos vidros investigados.

Composição	Matéria-prima (% em peso)			Óxido (% em peso)			Fases previstas pelo diagrama de fases
	Talco	Córindon	Quartzo	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
C1	51,0	32,9	16,1	13,5	35,0	51,5	cordierita
C2	45,4	34,1	20,5	12,0	36,0	52,0	cordierita, mulita e quartzo
C3	51,0	34,9	14,1	13,5	37,0	49,5	cordierita, mulita e safirina
C4	56,6	36,6	6,8	15,0	39,0	46,0	cordierita, safirina e espinélio
C5	56,6	32,7	10,7	15,0	35,0	50,0	cordierita, espinélio e forsterita
C6	52,8	30,9	16,3	14,0	33,0	53,0	cordierita, enstita e quartzo

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta a composição química das composições estudadas. Comparando as Tabelas 2 e 3, pode-se notar que as composições químicas projetadas e obtidas são muito próximas.

Isto leva a crer que as fases previstas no diagrama de fases para cada uma destas composições e mostradas na Tabela 1 devem ser obtidas, como será mostrado mais adiante.

A Figura 2 mostra o difratograma de raios X da frita da composição C1, indicando a natureza amorfa do vidro obtido. Os demais vidros apresentaram o mesmo comportamento.

Tabela 3: Composições mássicas obtidas dos vidros investigados.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
C1	50,65	34,29	0,90	0,33	0,03	0,15	0,03	0,13	13,45	0,03
C2	51,35	35,09	0,83	0,26	0,06	0,13	0,03	0,11	12,13	0,02
C3	49,27	35,80	0,87	0,29	0,06	0,13	0,03	0,11	13,41	0,02
C4	45,73	37,62	0,94	0,33	0,03	0,16	0,03	0,12	15,01	0,02
C5	48,37	35,38	0,96	0,32	0,04	0,15	0,03	0,12	14,61	0,02
C6	51,43	33,37	0,88	0,30	0,02	0,15	0,03	0,11	13,70	0,02

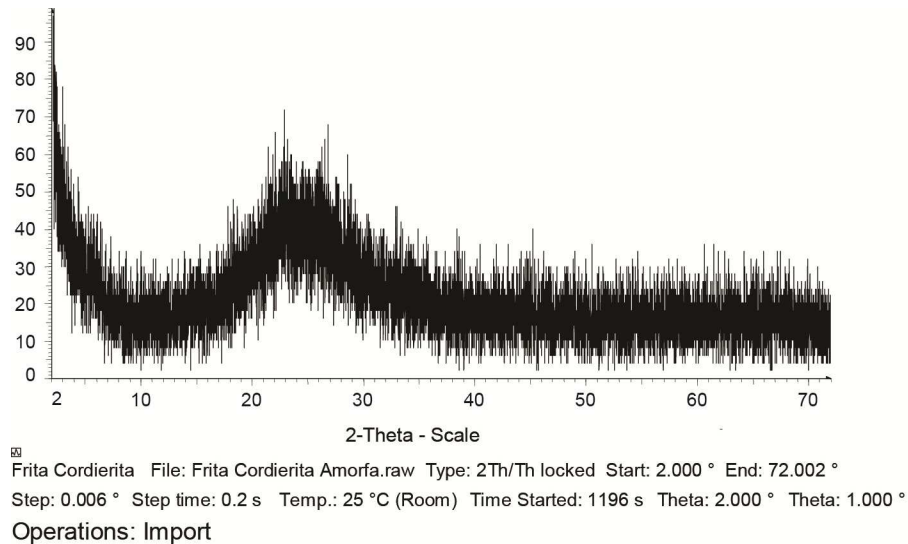


Figura 2: Difratoograma de raios X do vidro da composição C1.

A Figura 3 apresenta os termogramas das composições investigadas. Dela pode-se obter algumas propriedades térmicas de interesse de vidros, que estão apresentadas na Tabela 4.

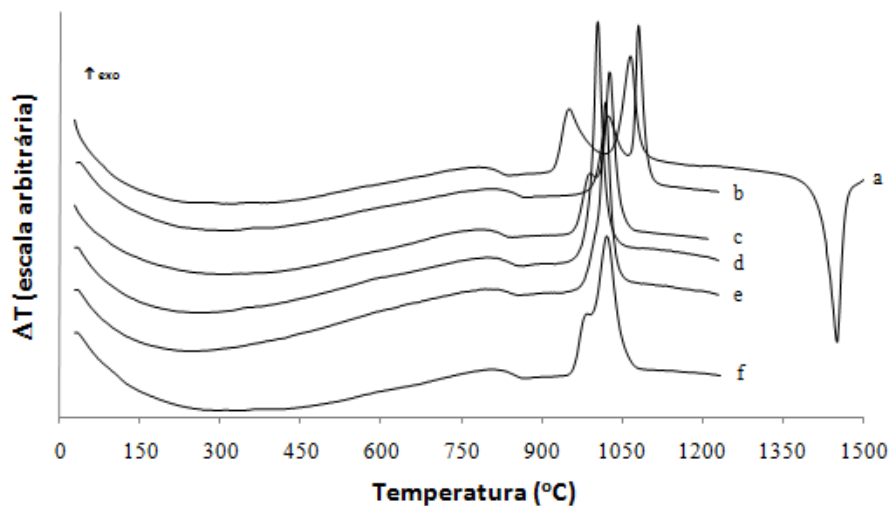


Figura 3: Termogramas (ATD) dos vidros das composições: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (f) C6.

Pode-se observar que as variações composicionais mudaram pouco a T_g , que variou entre 780 a 805°C para as composições investigadas. Por outro lado, as temperaturas de cristalização apresentaram significativa diferença entre as composições.

Considerando que a sinterização em vidros ocorre por fluxo viscoso [10], a T_g assume papel importante neste processo de densificação, já que representa o início do processo de sinterização.

As Figuras 4 a 9 mostram a retração térmica linear (RL) em função da temperatura para as composições investigadas. O processo de sinterização iniciou entre 855 e 895°C e se estendeu até entre 1005 e 1040°C.

Tabela 4: Propriedades térmicas de interesse dos vidros investigados.

Composição	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _m (°C)
C1	795	943	1059	1445
C2	805	1019	1080	-
C3	795	984	1025	-
C4	780	1001	-	-
C5	795	1017	-	-
C6	800	976	1017	-

T_g: temperatura de transição vítrea

T_{c1}: temperatura do primeiro pico de cristalização

T_{c2}: temperatura do segundo pico de cristalização

T_m: temperatura de fusão

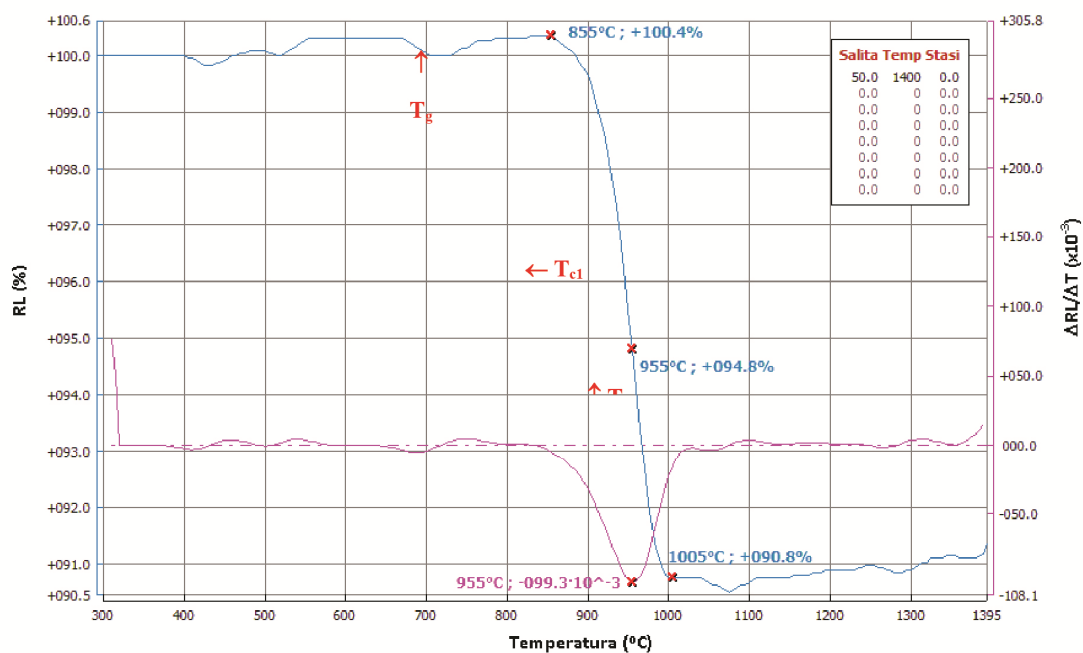


Figura 4: RL em função da temperatura da composição C1.

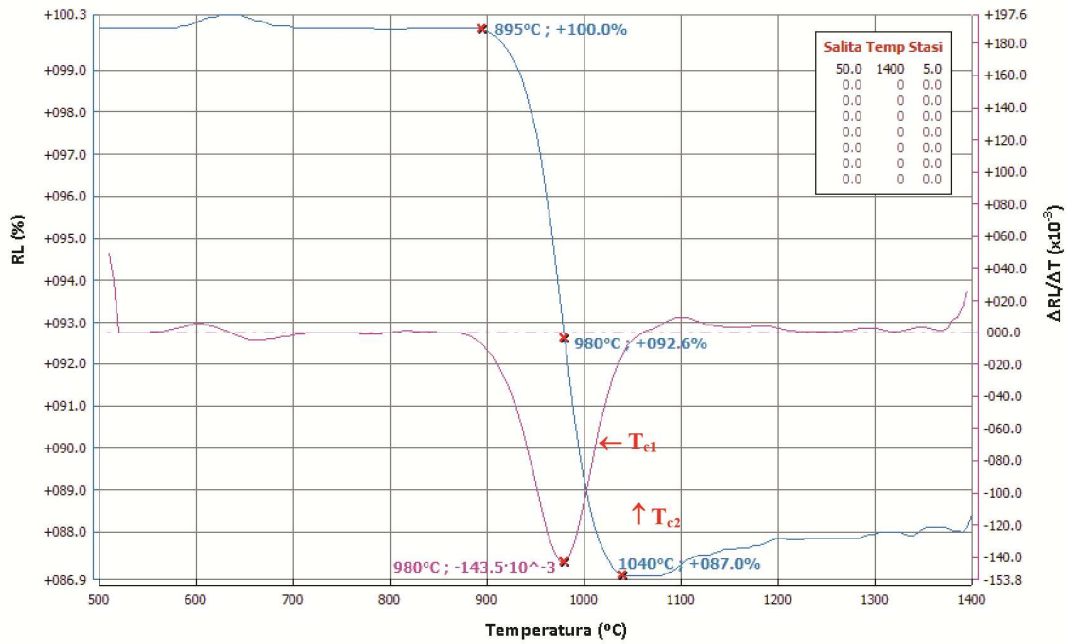


Figura 5: RL em função da temperatura da composição C2.

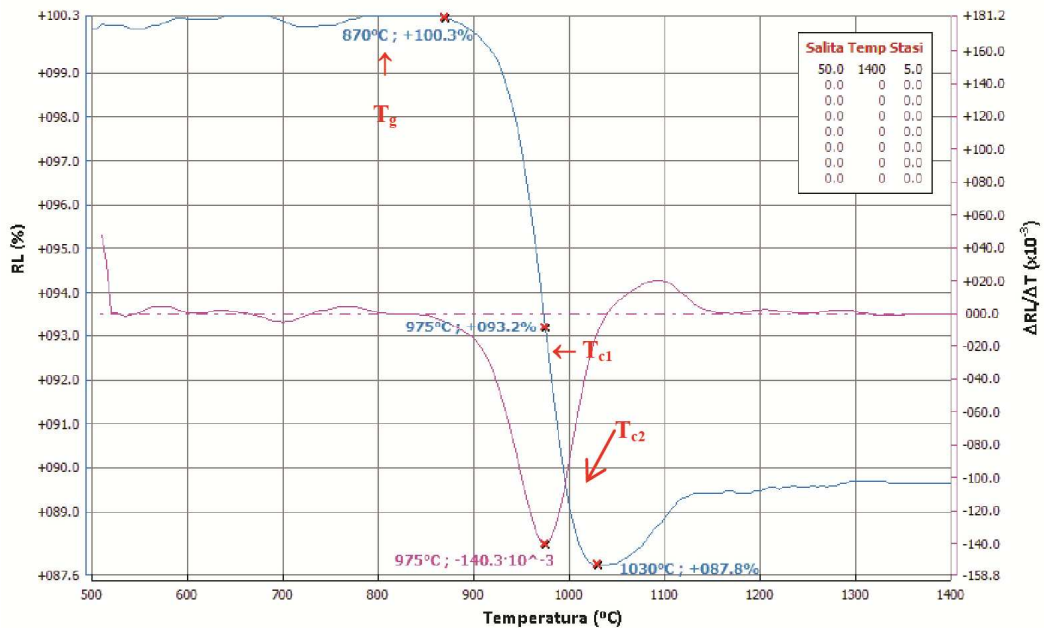


Figura 6: RL em função da temperatura da composição C3.

A temperatura de máxima taxa de RL, isto é, de máxima velocidade de sinterização, é de aproximadamente 970°C para as composições investigadas. Observa-se que há certa relação entre a temperatura de máxima sinterização e a correspondente RL: quanto maior a temperatura em que a máxima RL é atingida, maior o valor desta e, portanto, maior densificação é esperada. Isto pode ser explicado pela análise apresentada na Tabela 5.

A Tabela 5 mostra que quanto maior o intervalo de temperatura para a sinterização após ter-se alcançado a máxima taxa de sinterização, maior a retração obtida. Assim, a composição C5 apresentou maior RL devido a maior faixa de temperatura disponível para o processo de sinterização e, portanto, seria esperado valor de densificação mais elevado em relação às demais formulações. De fato, a formulação C5 apresentou

baixa porosidade a 1100°C em relação às demais formulações, exceto em relação à formulação C2 (Tabela 6). Isto se deve à maior expansão sofrida a 1100°C pela formulação C5 em relação à C2 (Figuras 5 e 8).

O processo de densificação é influenciado pelo processo de cristalização em vidros sinterizados a partir do pó [11]. De fato, o processo de cristalização compete com o processo de sinterização, reduzindo a taxa de densificação e, conseqüentemente, levando à obtenção de corpos menos densos [11].

A Figura 10 mostra os difratogramas das composições investigadas.

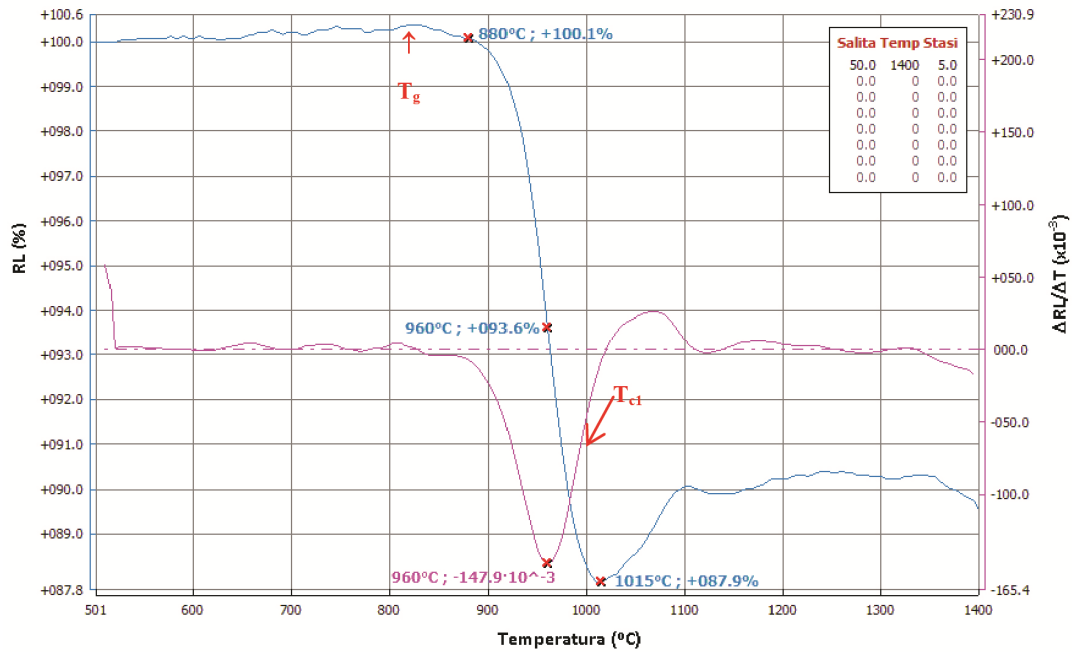


Figura 7: RL em função da temperatura da composição C4.

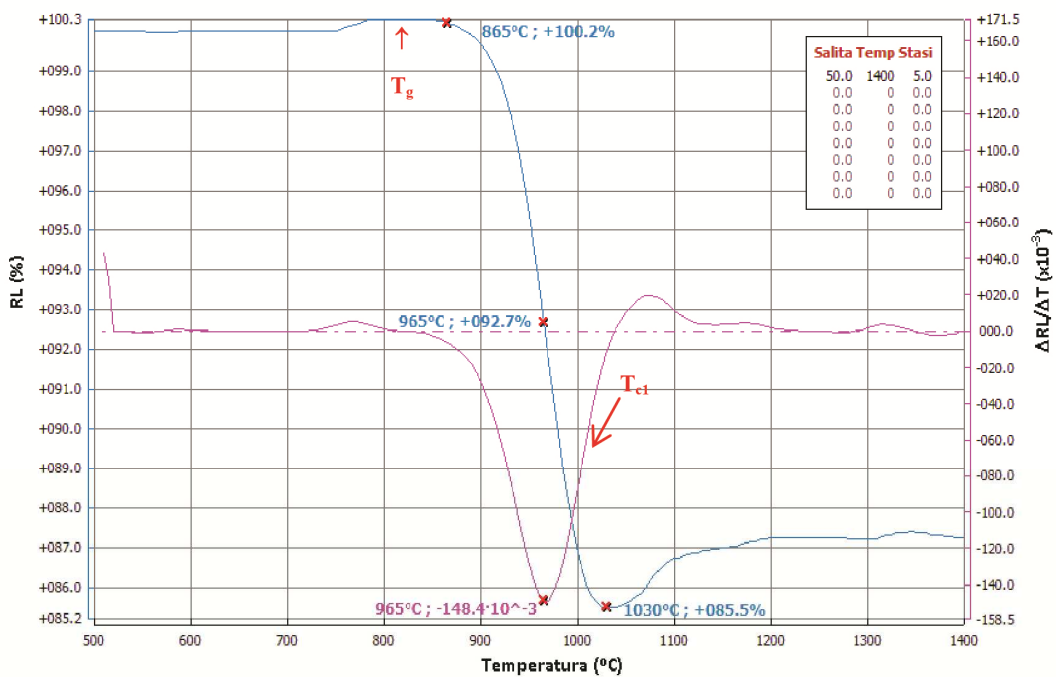


Figura 8: RL em função da temperatura da composição C5.

Tabela 5: Relação entre temperatura de sinterização e RL dos vidros investigados.

Composição	T _{max} (°C)	T _{final} (°C)	ΔT (°C)	RL (%)
C1	955	1005	50	9,2
C2	980	1040	60	13,0
C3	975	1030	55	12,2
C4	960	1015	55	12,1
C5	965	1030	65	14,5
C6	965	1010	45	9,9

T_{max}: temperatura de máxima taxa de RL

T_{final}: temperatura de máxima RL

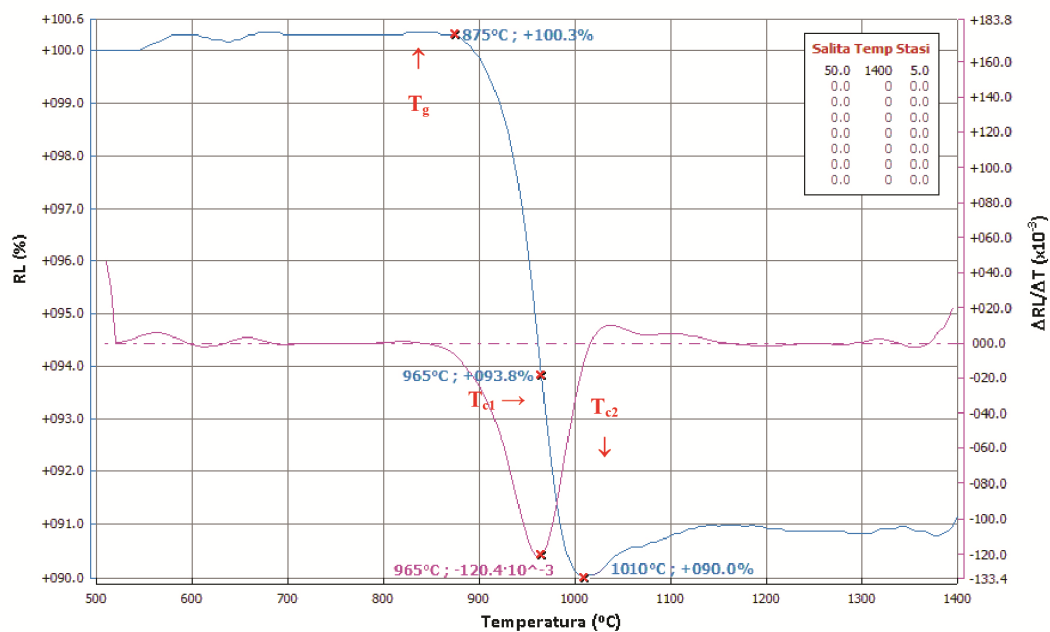


Figura 9: RL em função da temperatura da composição C6.

Tabela 6: Porosidade e expansão após RL_{máx} das formulações investigadas a 1100°C/10 min.

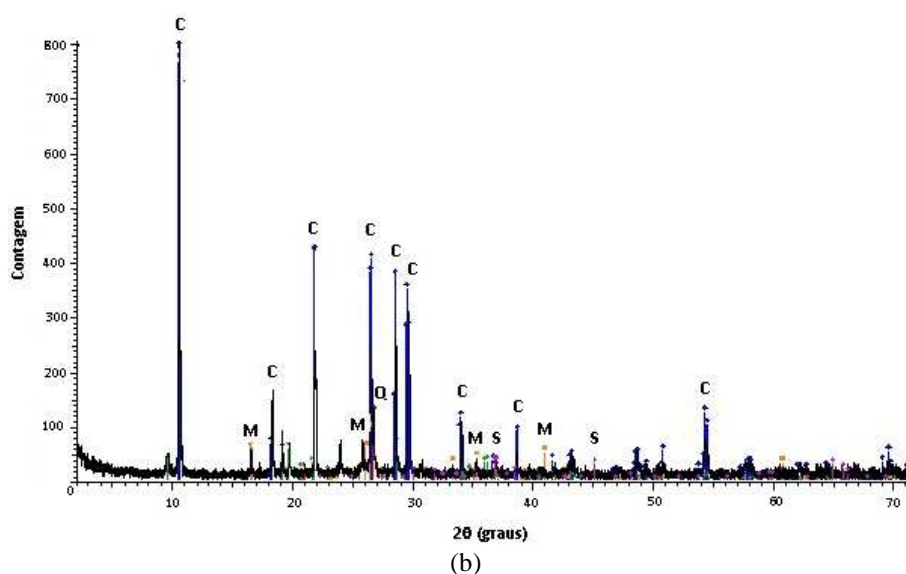
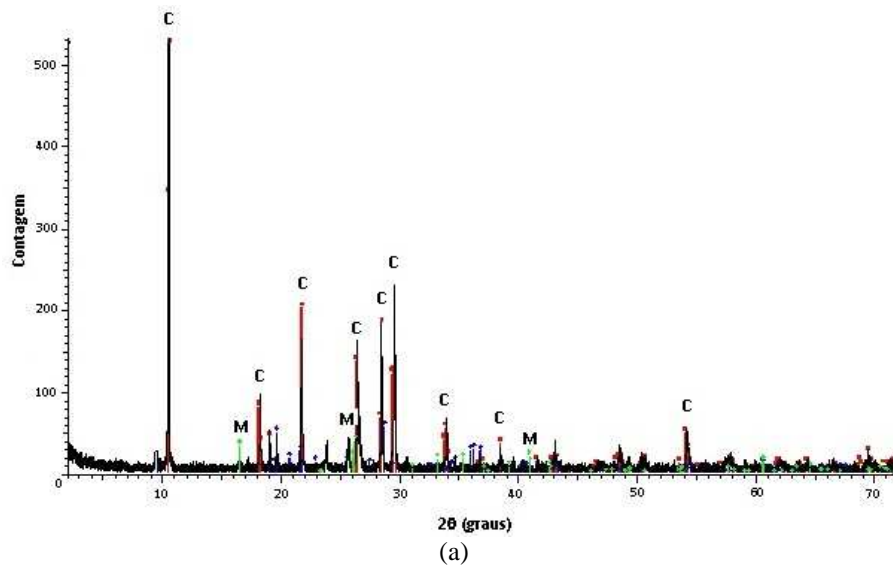
Formulação	Porosidade (%)	RL _{máx} (%)	Expansão após RL _{máx} (%)
C1	14,5	9,8	0,3
C2	11,7	13,0	1,0
C3	18,8	12,2	2,0
C4	20,1	12,1	2,5
C5	14,9	14,5	1,5
C6	28,5	9,9	1,0

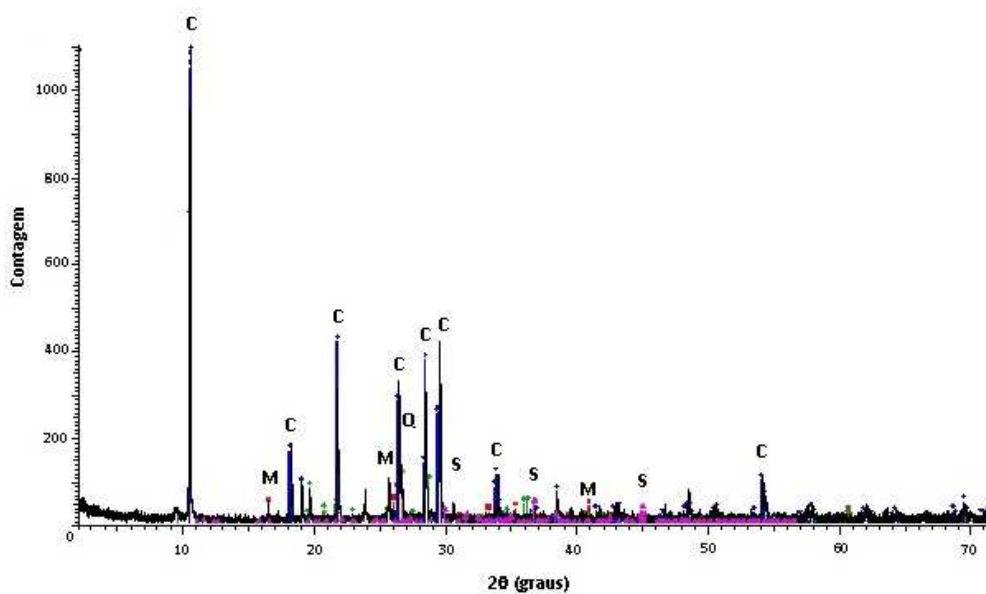
Na Figura 10, as principais fases cristalinas identificadas foram cordierita, mulita e quartzo. Estas fases estão de acordo com aquelas identificadas para composições semelhantes [1]. As fases identificadas não são exatamente aquelas previstas no diagrama de fase (Tabela 2), devido, provavelmente, à presença de contaminantes que interferem no processo de cristalização. Por outro lado, comparando a altura relativa dos

principais picos das principais fases cristalinas formadas, confirma-se que o aumento nos percentuais mássicos de alumina e de óxido de magnésio provocou maior formação da fase cordierita e menor quantidade relativa de mulita e de quartzo. Assim, a composição C4 apresentou o maior percentual de fase cordierita. Neste caso, seria de se esperar menor coeficiente de expansão térmica e melhores propriedades dielétricas, por exemplo, que será objeto de investigação em trabalhos futuros.

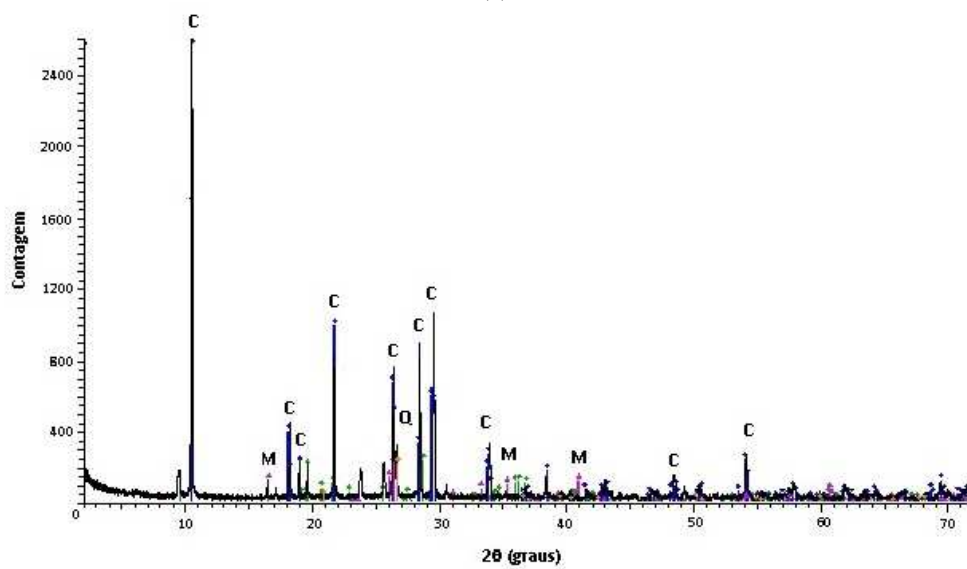
Comparando as informações das Figuras 3, 4 a 9 e 10, não foi possível estabelecer um relação entre os processos de sinterização (em termos de temperaturas de início e término da sinterização e de máxima taxa de RL) e de cristalização (em relação aos picos de cristalização identificados e às fases cristalinas formadas) que permitissem explicar os valores de máxima RL obtidos. Desta forma, um estudo mais aprofundado acerca da cinética de cristalização destas composições é requerido em trabalho posterior.

Um estudo preliminar da cinética de sinterização empregando-se a técnica de dilatometria sem contato foi realizado para a composição C1. Considerando que (i) o primeiro pico de cristalização (T_{c1}) para esta composição ocorreu a 943°C, porém a cristalização teve seu início em torno de 905°C; (ii) a temperatura de máxima taxa de RL foi de 955°C; e (iii) a temperatura de máxima RL alcançada foi 1005°C, foram realizados dois ensaios de dilatometria óptica (sem contato), avaliando-se RL em função do tempo de tratamento térmico nas temperaturas de 950 e 1100°C (Figuras 11 e 12). A escolha da temperatura de 950°C está relacionada à taxa de máxima RL, enquanto que a temperatura de 1100°C deve-se à garantia de que o material tenha retraído completamente.

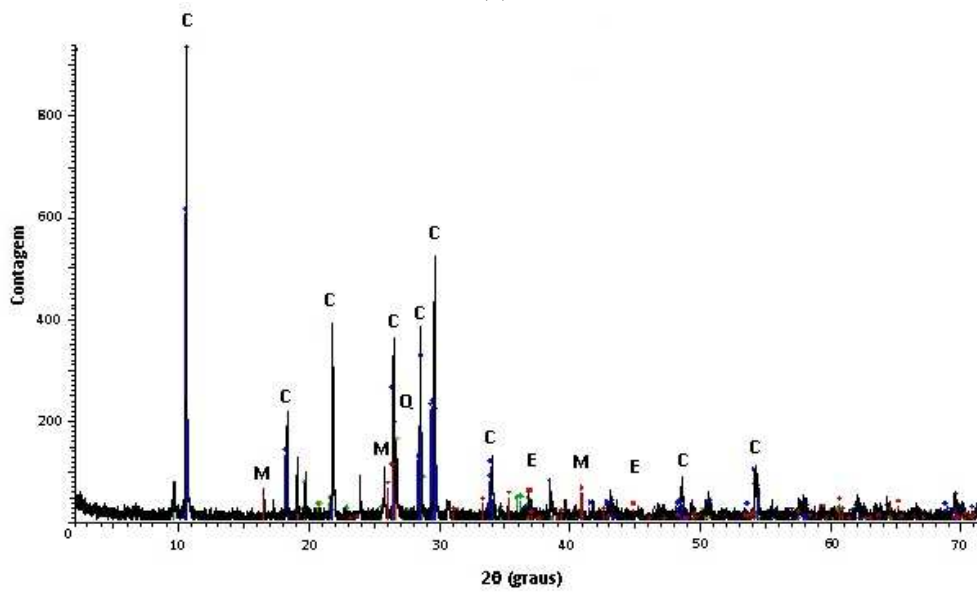




(c)



(d)



(e)

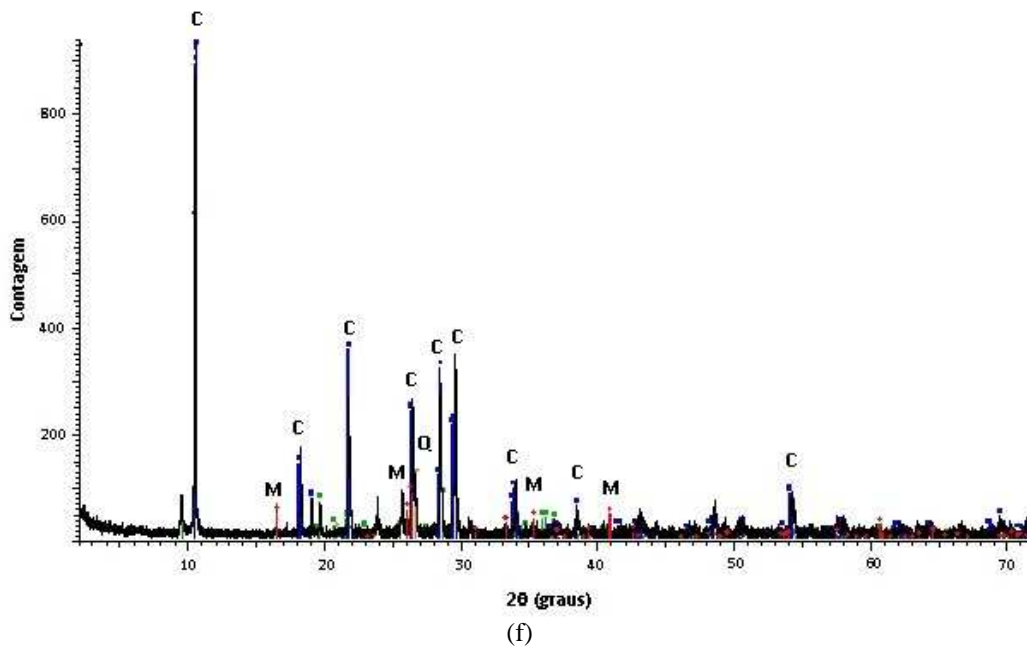


Figura 10: Difratomogramas de raios X das composições investigadas: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (f) C6. C: cordierita, M: mulita, S: safirina, Q: quartzo, E: espinélio.

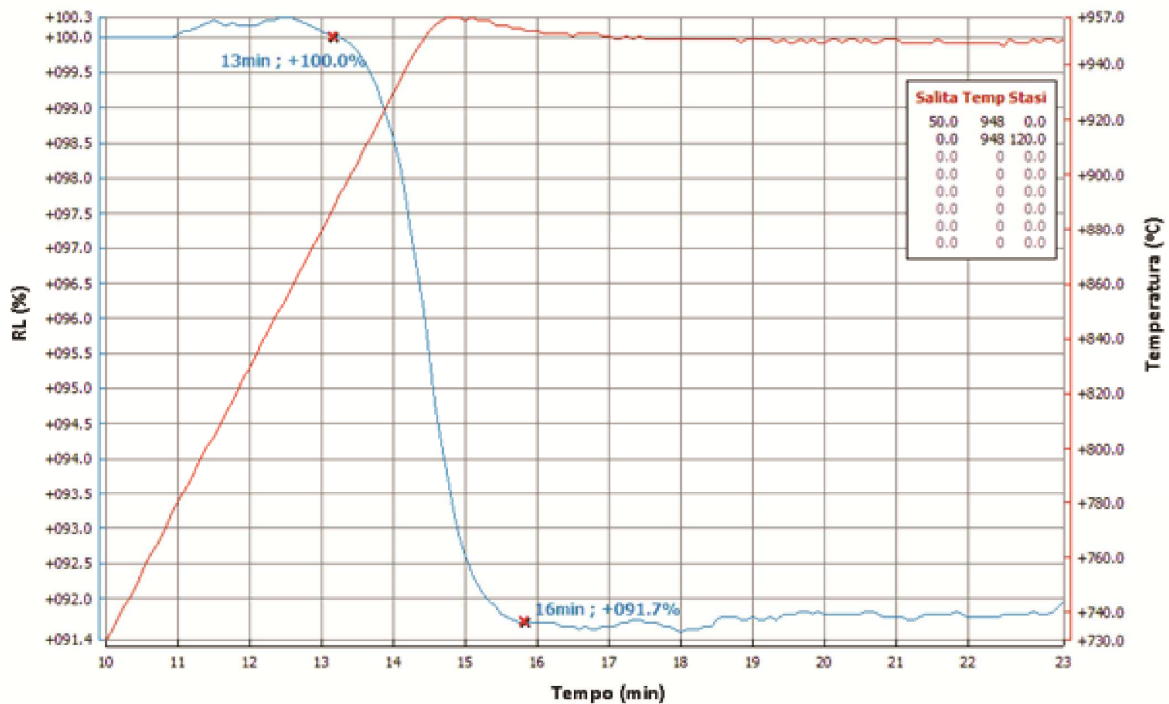


Figura 11: RL em função do tempo para a composição C1 a 950°C.

A Figura 11 mostra que apenas 1 min após ter atingido 950°C, a amostra já atingiu o máximo valor de RL para esta temperatura e a distribuição granulométrica do pó empregado. Isto significa que um tempo maior nesta temperatura não deverá levar a um aumento na densificação do material, podendo-se talvez melhorar o formato dos poros (arredondamento), que poderia melhorar um pouco as propriedades mecânicas do material. Já para o tratamento térmico a 1100°C (Figura 12), a máxima RL foi alcançada a 1020°C, isto é, não houve aumento da RL com o aumento posterior da temperatura. Isto confirma os resultados obtidos

anteriormente (Figura 4). Além disso, a máxima RL foi de 8,3 e 8,5%, respectivamente para as temperaturas de 950 e 1020°C.

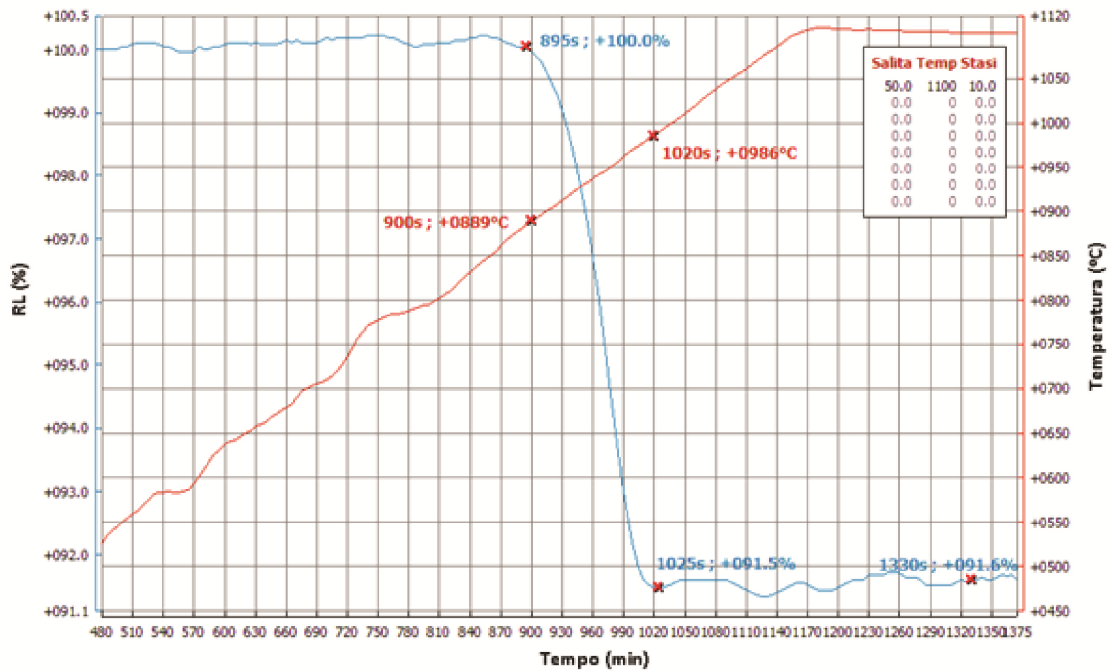


Figura 12: RL em função do tempo para a composição C1 a 1100°C.

Já que não foi identificado um aumento apreciável de RL no tratamento térmico a 1100°C, em relação à temperatura de 950°C, então foi avaliada a RL em função do tempo de tratamento térmico em um ciclo térmico composto de duas etapas: a uma temperatura próxima de 950°C e a 1100°C. Esta última foi escolhida para tentar obter-se uma microestrutura com porosidade mais esferoidizada ao final do ciclo térmico, mas que seria confirmada em trabalho posterior. Assim, foram escolhidas as temperaturas de 900 e 955°C, cujos resultados são apresentados nas Figuras 13 e 14.

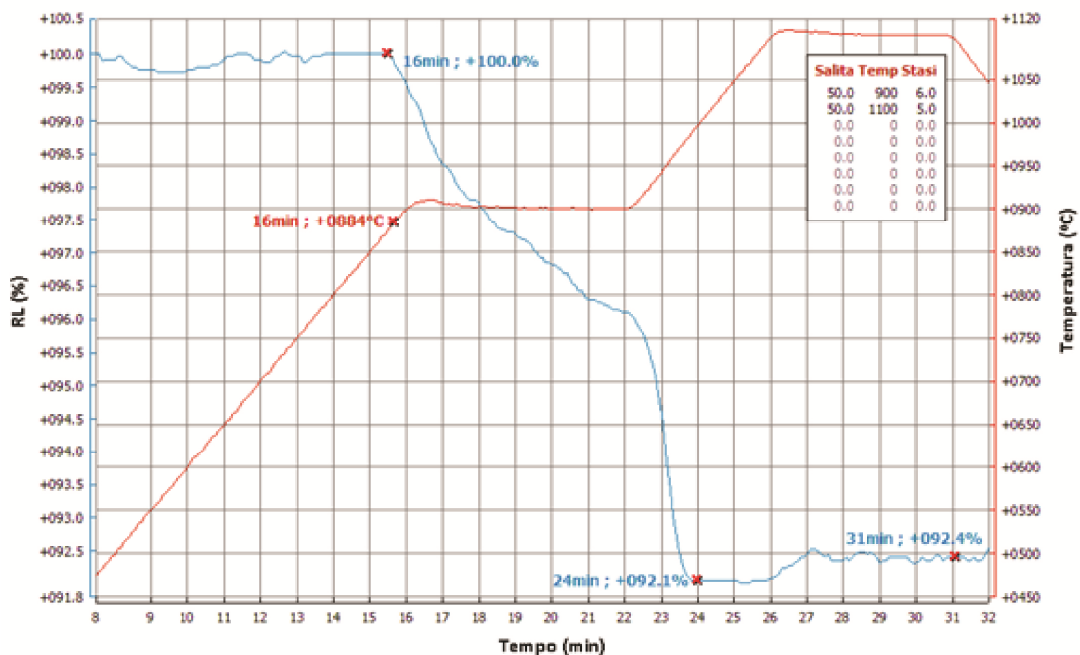


Figura 13: RL em função do tempo para a composição C1 a 900°C.

A Figura 13 mostra que, como seria de se esperar, o tratamento térmico para a sinterização à temperatura inferior a de máxima taxa de RL, mesmo que com posterior elevação de temperatura, não permite a obtenção de RL superior ao tratamento térmico inicial (Figura 4), mesmo para tempos longos. A RL foi reduzida de 9,2% para 7,7% no tratamento térmico mostrado na Figura 13. Por outro lado, a Figura 14 mostra que foi obtida RL de 9,4%, levemente superior ao tratamento térmico mostrado na Figura 4. A 1100°C, como observado anteriormente, esta composição sofre expansão.

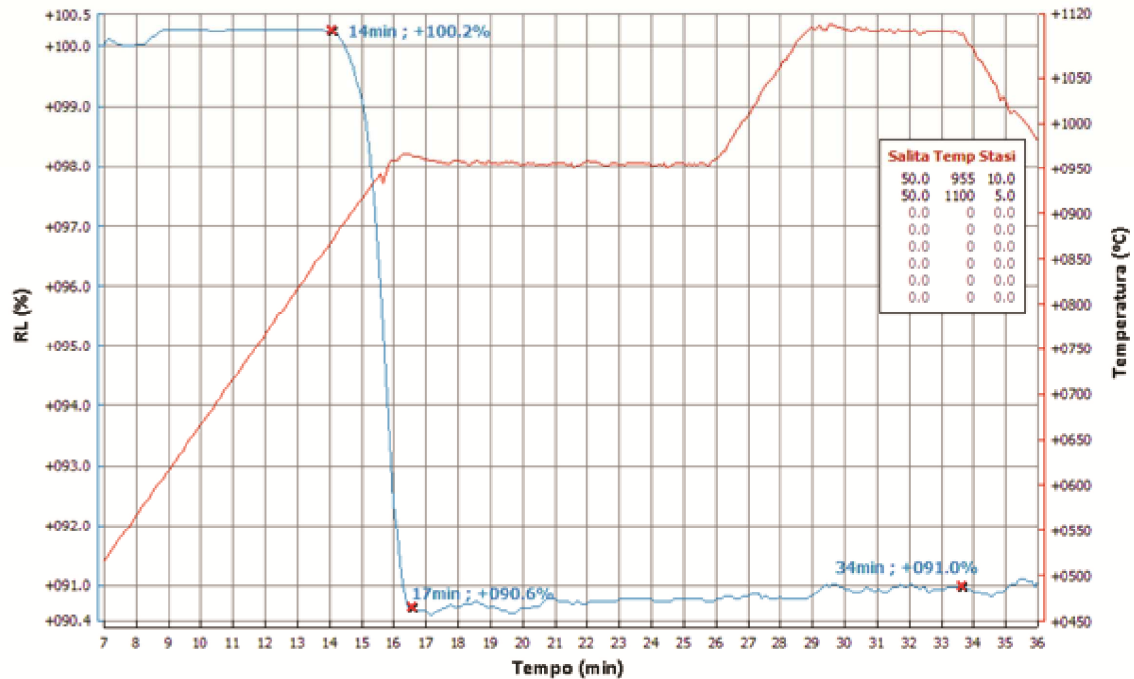


Figura 14: RL em função do tempo para a composição C1 a 955°C.

4 CONCLUSÕES

Seis composições vitrocerâmicas próximas ao campo de composição estequiométrica da cordierita foram obtidas e caracterizadas. As composições apresentaram temperatura de transição vítrea em torno de 800°C e iniciaram o processo de sinterização por volta de 870°C. A máxima taxa de retração térmica linear ocorreu por volta de 970°C e a sinterização foi praticamente interrompida entre 1005 e 1040°C, dependendo da composição considerada. A máxima retração térmica linear obtida foi de 14,5% para a composição C5; entretanto, todas as composições investigadas apresentaram expansão a partir de 1100°C. A sinterização foi afetada pelo processo de cristalização, cujas principais fases identificadas foram cordierita, quartzo e mullita, porém esta interferência será investigada posteriormente. A retração térmica linear da composição C1 submetida a um ciclo térmico formado por dois patamares de temperatura, a 955 e a 1100°C, não foi significativamente aumentada em relação ao ciclo térmico simples de aquecimento, sem a formação de patamar de temperatura.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio à realização deste trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] WEAVER, D. T., VAN AKEN, D. C., SMITH, J. D., "The role of TiO₂ and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite", *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 1, pp. 51-59, 2004.

- [2] LEE, W. E., ARSHAD, S. E., JAMES, P. F., "Importance of crystallization hierarchies in microstructural evolution of silicate glass-ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 3, pp. 727-737, 2007.
- [3] FERRARI, A. M. *et al*, "Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes", *Journal of American Ceramic Society*, v. 80, n. 7, pp. 1557-1566, 1997.
- [4] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R., *Introduction to ceramics*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., pp. 1032, 1976.
- [5] FOLKIN, V. M., ZANOTTO, E. D., "Surface and volume nucleation and growth in TiO₂-cordierite glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 246, n. 1-2, pp. 115-127, 1999.
- [6] BEALL, G. H., DOMAN, R. C., "Science of ceramics", in: *Proceedings of the Tenth International Conference*, pp. 25-36, 1980.
- [7] ZDANIEWSKI, W. A., "Microstructure and Kinetics of Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 61, n. 5-6, pp. 199-204, 1978.
- [8] SILIGARDI, C. *et al*, "Sintering behavior of glass-ceramic frits", *American Ceramic Society Bulletin*, v.79, n. 9, pp. 88-92, 2000.
- [9] BUDD, M. I., "Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system", *Journal of Materials. Science*, v. 28, n. 4, pp. 1007-1014, 1993.
- [10] FRENKEL, J., "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", *Journal of Physics*, v. 9, n. 5, pp. 385-391, 1945.
- [11] MONTEDO, O. R. K. *et al*, "Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 87, n. 7, pp. 34-47, 2008.