

CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL EM VIDROS DE CORDIERITA

Nora D. Mora , E. C. Ziemath e E.D. Zanotto-DEMA, UFSCar 13560
São Carlos- S. P.

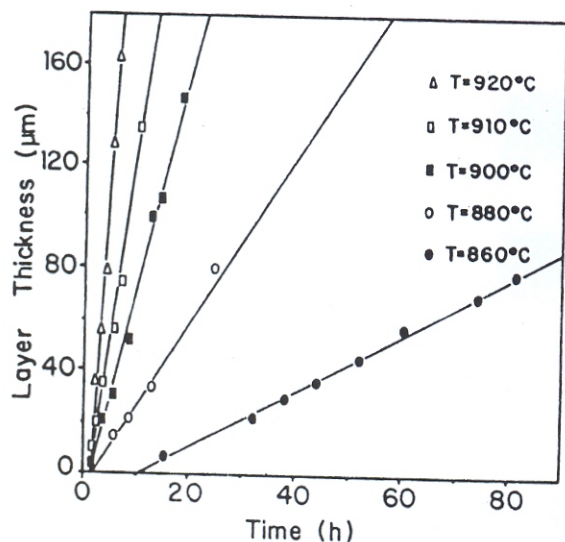
Foram realizadas medidas das velocidades de crescimento de cristais de cordierita, $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ na superfície e no volume de amostras de vidro com a mesma composição, bem como das velocidades de crescimento da camada cristalizada. A partir destas medidas foram calculadas as entalpias de ativação para crescimento dos cristais por uma equação de Arrhenius. Estes resultados são apresentados neste trabalho.

O vidro de cordierita sofre cristalização essencialmente na superfície. Verificou-se entretanto que, em condições excepcionais, ocorre a nucleação no volume, mas os cristais não são distribuídos homogeneamente. Observações em microscópio ótico com luz transmitida polarizada e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram cristais com cinco morfologias distintas.

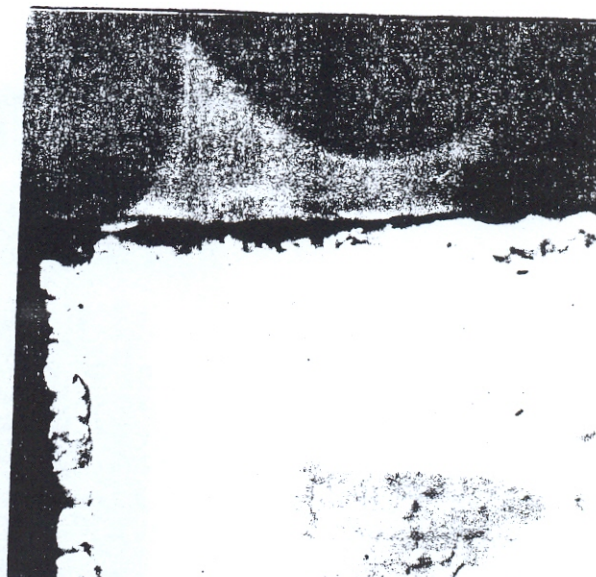
Empregaram-se amostras de vidro de cordierita da Schott Glaswerke : a) GM30870, na forma de fitas devido à prensagem do vidro vertido, e b) B9455, na forma de fibras de 2mm de diâmetro. As amostras do vidro GM30870 foram previamente lapidadas com carbetto de silício até #1000 e em seguida polidas até grau ótico com óxido de cério com $1.0\mu m$. Amostras do vidro B9455 não foram submetidas a qualquer tipo de abrasão mecânica pois, devido ao processo utilizado na sua produção que permite superfícies muito lisas, considerou-se que elas têm superfícies polidas a fogo. Tratamentos térmicos foram efetuados entre 860 e 920 °C, com uma estabilidade de temperatura de ± 2 °C. Adotou-se dois métodos de tratamento: a) contínuo, no qual são utilizadas diversas amostras para um tempo pré-estabelecido de tratamento numa mesma temperatura; b) descontínuo, onde é tratada uma única amostra, que é retirada do forno para observação no microscópio e volta a ser tratada por mais um tempo pré-estabelecido numa mesma temperatura.

Das micrografias obtidas (figura 1.b) foi medida a espessura de camada de cristais da superfície das diferentes amostras, e gráficos do tipo da figura 1, foram traçados. Ajustando-se retas pelo método

dos mínimos quadrados a esses dados, as velocidades de crescimento foram obtidas (Tabela I).



a



b

figura 1 . a) Crescimento da espessura da camada superficial cristalizada em vidros de cordierita GM30870, para diferentes temperaturas por procedimento descontínuo, b) Micrografia 1, espessura de camada cristalizada a 910 °C por 3,5 horas, 200x

Tabela I. -Velocidades de crescimento de camada de cristais na superfície de vidros de cordierita.

Temperatura °C	GM 30870 U_d [m/s]	B 9455 U_d [m/s]	GM 30870 U_c [m/s]	B 9455 U_c [m/s]
860	3.04E-10	1.95E-10	2.60E-10	1.27E-10
880	3.33E-10	2.60E-10	5.59E-10	3.60E-10
900	1.90E-09	1.45E-09	1.72E-09	1.17E-09
910	3.18E-09	---	---	---
920	5.69E-09	4.06E-09	5.51E-09	3.55E-09

U_d : velocidade de crescimento por processo descontínuo

U_c : velocidade de crescimento por processo contínuo

Como observado na tabela anterior, as velocidades de crescimento por procedimento contínuo em geral, são ligeiramente inferiores daquelas observadas por procedimento descontínuo, mas essa pequena diferença de valores pode ser atribuída ao erro de medida. Por outro lado também foi observado, que a espessura de camada cristalizada das amostras do vidro GM30870 é três vezes maior do que às do vidro

B9455. Isto pode ser atribuído à diferença de composição química desses vidros, mas por outro lado pode comprovar-se que o número de núcleos que crescem na superfície das fitas GM30870 é maior que os que crescem nas fibras B9455, o qual pode ser atribuído ao polimento a fogo destas últimas. Confirma-se, então, que o estado da superfície é determinante no aumento da cristalização superficial como demonstrado experimentalmente por diversos autores [1, 2 e 3].

Dos dados da Tabela I foram ajustadas retas pelo método dos mínimos quadrados e de uma equação tipo Arrhenius ($\ln(U) = \ln(B) - \Delta H_c/RT$), as entalpias de ativação para crescimento foram obtidas:

Tabela II. Entalpias de ativação para crescimento de cristais em vidros de cordierita

Tratamento	Vidro	ΔH_c (kcal/mol)
Contínuo	GM30870	138
	B9455	149
Discontínuo	GM30870	138
	B9455	145

Esses valores são maiores que aqueles obtidos para medidas de espessura de camada por Kalinina et al. [4], 111 Kcal/mol de 920 a 960 °C, Hübert et al. [5], 100 Kcal/mol de 920 a 1100 °C e Yamane e Zhuo [6], 125 Kcal/mol de 900 a 1050 °C. No entanto essas diferenças se explicam pela faixa de temperatura inferior utilizada neste trabalho, assim como também pelas diferenças de composição química dos vidros e também pela técnica de medida empregada.

Da literatura, sabe-se, que vidros de cordierita não nucleiam no volume a menos que contenham algum tipo de dopante. No entanto, neste trabalho, nos dois tipos de vidros foi detectada cristalização no volume como apresentado nas micrografias da figura 2. Observou-se que essa cristalização esta associada a inclusões contidas no vidro. O crescimento dos cristais ao redor de todas as inclusões depende do tempo de tratamento, ou seja que a nucleação no volume não é instantânea. Por outro lado, a distribuição não uniforme de tamanhos dos cristais confirma que dita nucleação no volume é mensurável.

Por difração de raios x não foi possível estabelecer a natureza

das inclusões por se apresentarem em pequena quantidade.

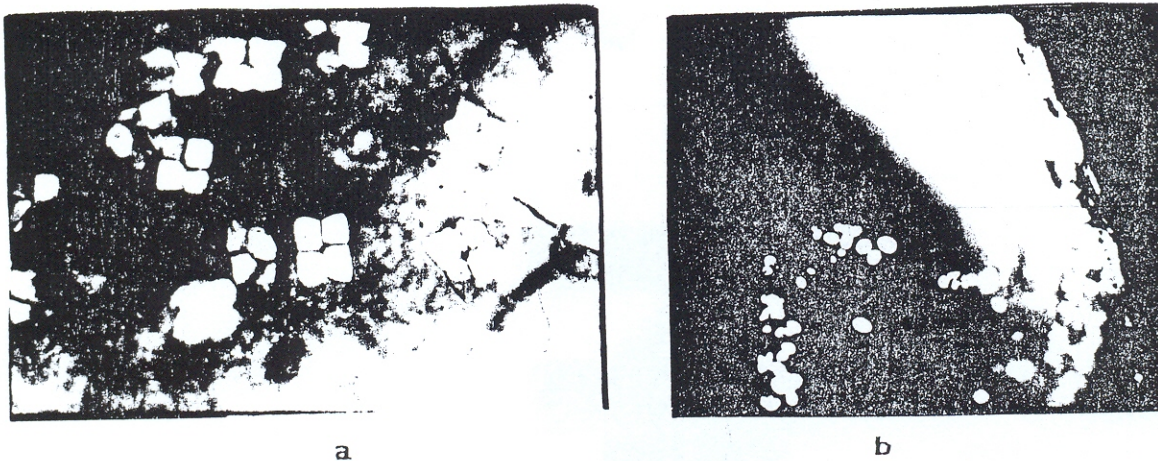


Figura 2. Micrografias apresentando cristalização volumétrica em vidros de cordierita, a) GMB0870, 910 ± 2 °C, 3h e b) B9455 860 ± 2 °C, 41:23 h. Aumento 125x

Pelas micrografias da figura 3 é possível detectar os tipos de morfologias que nucleiam nas superfícies dos vidros GM30870 hexagonais regulares e alongadas e losangos, mas para longos tempos de tratamento (superfícies altamente cristalizadas) também estão presentes fases circunferenciais (figura 4). Também como observado nessas micrografias, os cristais da superfície não apresentam orientação preferencial. Isto foi confirmado por difração de raios x

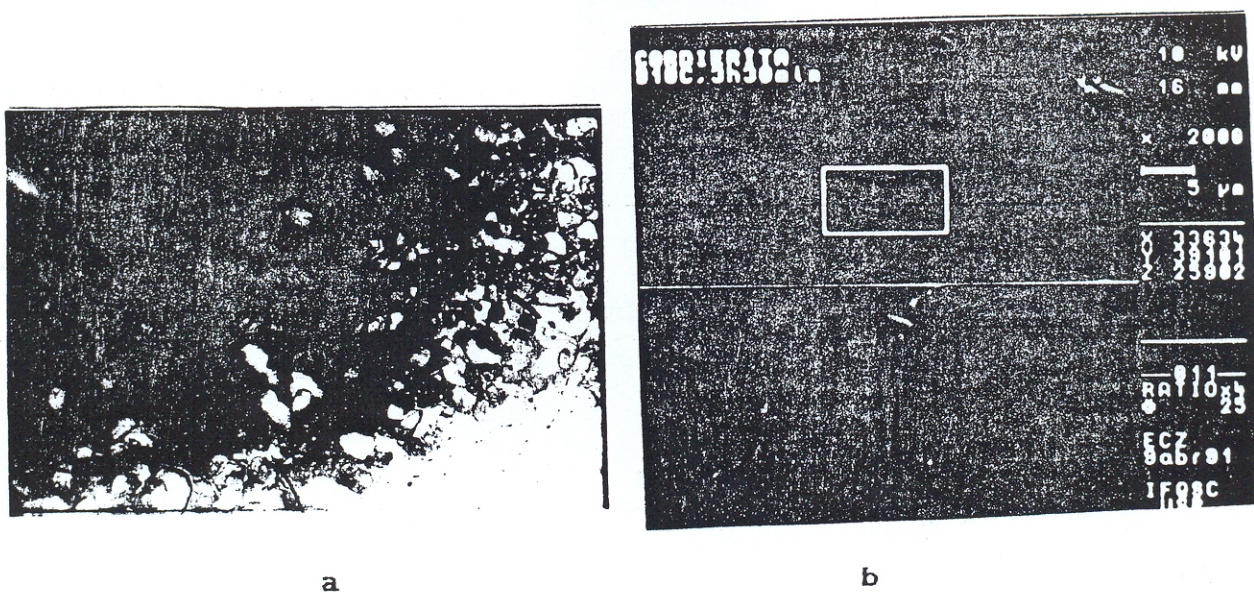


Figura 3. Micrografias apresentando morfologias de cristais em superfícies de vidros de cordierita GM30870, a) 910 °C 3,5 horas, 200x e b) micrografia eletrônica 2000x.

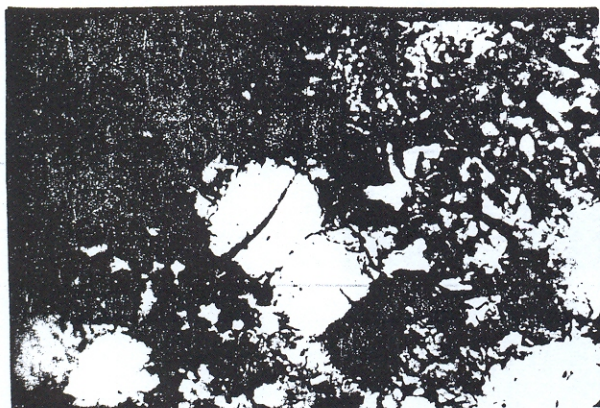


Figura 4. Micrografia ótica de cristais circunferenciais de vidro GMB08970 10 hs, 200x

A nucleação superficial é atribuída a diversos fatores tais como defeitos de superfície, contaminantes, microtrincas e bolhas. Foi confirmado por estes autores [7], que trincas e riscos são sítios preferenciais para nucleação, da mesma forma, certos óxidos depositados propositadamente na superfície, atuam como agentes nucleantes. Estudos em andamento, utilizando a técnica de EDX, permitirão conhecer a composição química das inclusões que propiciam a nucleação volumétrica nos vidros de cordierita.

BIBLIOGRAFIA

1. Swift, H. R. - Some Experiments on Crystal Growth and Solution in Glasses. - J. Am. Ceram. Soc. 30,6,165-169(1947).
2. Burnet, D. G. e Douglas, R. W. - Nucleation and Crystallisation in Soda-Baria-Silica System. - Phys. Chem. Glasses 12,117(1971).
3. Zanotto, E. D. - Surface Crystallization Kinetics in Soda-lime Silica Glasses. - J. Non-Cryst. Solids, 129,183-190(1991).
4. Kalinina, A. M.; Kirsh, M.; Filipovich, V. N.; Müller, R.; Tugucheva, I. Ya. e Hübert, T. - Effect of the Degree of Dispersion of a Cordierite Glass Powder on the Crystallization Kinetics of μ -Cordierite. - Sov. J. Glass Phys. Chem. 12(5),273(1986).
5. Hübert, T.; Müller, R.; Kirsh, M. e Naumann, R. - Untersuchungen zur Oberflächenkristallisation von Glas mit der Zusammensetzung des Cordierits $\langle 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \rangle$. - Silikatechnik 39, 183-185(1988).
6. Yamane, M. e Zhuo, X. - Surface Crystallization Phenomena in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass. - Nippon Ceram. Kyo-Kai Gakujutsu Ronbun Shi 96(3),247-252(1988).
7. Resultados não publicados.