

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**OBTENÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO UTILIZANDO ESCÓRIA
DE ACIARIA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

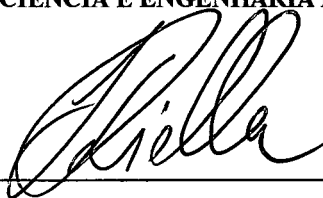
VANEIDE GOMES

FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 1999

**OBTENÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO UTILIZANDO ESCÓRIA
DE ACIARIA**

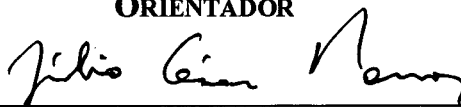
VANEIDE GOMES

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**



PROF. HUMBERTO GRACHER RIELLA, DR. ING

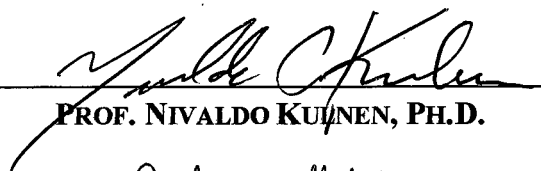
ORIENTADOR



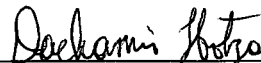
PROF. JÚLIO CÉSAR PASSOS, DR.

COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:



PROF. NIVALDO KUINEN, PH.D.



PROF. DACHAMIR HOTZA, DR. ING



PROF. JÚLIO CÉSAR PASSOS, DR.

**À Deus e meus pais Benevenuto Gomes e
Raimunda de Lourdes.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Humberto Gracher Riella pela orientação.

Ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Laboratório de Materiais – Labmat.

Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, em Criciúma.

A Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais, USIMINAS, pela doação do material para estudo.

Aos professores Nivaldo Kunen, Dachamir Hotza e Júlio César Passos pela participação como membros da banca examinadora.

Aos professores Gérson Corrêa Filho, Orlando Rogelio Rodriguez Marengo e Maria Cândida Bello Corrêa do Instituto Católico de Minas Gerais pelo incentivo.

A Heloísa Regina Turatti Silva, Cristiane Nunes Lopes, Lisiane Navarro de Lima Santana e Luciana Maccarini Schabbach pela amizade, confiança e incentivo.

A Etney Neves que acompanhou e auxiliou na realização e conclusão deste trabalho.

A Suzy Pascoali, Daniela Battaglia e Rosângela Márcia Livramento pela amizade.

A Cristina Doneda, Marilena Valadares Folgueras, João P. Marana Feijão, Alexandre Galiotto e Elídio Angioletto pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Abelardo Alves Queiroz.

Aos meus irmãos pelo incentivo e apoio.

MUITO OBRIGADO.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVO.....	3
3 – O PROCESSO LD.....	4
3.1 – A escória de aciaria e sua aplicação.....	5
4 – VITROCERÂMICO.....	7
4.1 – CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	7
4.2 – O ESTADO VÍTREO.....	7
4.3 – CRISTALIZAÇÃO DE VIDRO.....	13
4.3.1 – Nucleação.....	14
4.3.2 – Crescimento de cristal.....	20
4.4 – PROCESSOS TÉRMICOS PARA DEVITRIFICAÇÃO.....	23
4.5 – CLASSIFICAÇÃO DOS VITROCERÂMICOS EM FUNÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	25
4.6 – VITROCERÂMICO DE ESCÓRIA.....	26
5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
5.1 – MATÉRIAS-PRIMAS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.....	30
5.1.1 – A escória.....	30
5.1.2 – Matérias-primas adicionadas à escória de aciaria: calcário, bauxita e areia.....	34
5.2 – OBTENÇÃO DO VIDRO.....	37
5.2.1 – Preparação das amostras para análise.....	37
5.2.2 – Tratamento térmico de nucleação e cristalização.....	38

5.3 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE MÁXIMA TAXA DE NUCLEAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	39
6 – ANÁLISE DE RESULTADOS.....	41
6.1 – FORMULAÇÃO I.....	41
6.2 – FORMULAÇÃO II.....	42
7 – CONCLUSÃO.....	59
8 – SUGESTÕES.....	61
9 – BIBLIOGRAFIA.....	62
10 – ANEXO.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Conversor LD, [USIMINAS, 1998].....	4
FIGURA 2 – Curvas de volume-temperatura e calor específico-temperatura para um vidro e um cristal, [Navarro, 1985].....	8
FIGURA 3 – Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b), [Navarro, 1985].....	10
FIGURA 4 – Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com oxigênio não-ponte, [Navarro, 1985].....	13
FIGURA 5 – Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos, [Navarro, 1985].....	17
FIGURA 6 – Formação de núcleo heterogêneo sobre o substrato mostrando o ângulo de contato e as tensões superficiais envolvidas, [Strnad, 1986].....	19
FIGURA 7 – Casos de contato na nucleação heterogênea, [Campos & Davies, 1978 em Neves, 1997].....	20
FIGURA 8 – Variação das velocidades de nucleação e crescimento cristalino em função do grau de subresfriamento, [Vicente-Mingarro et al., 1993].....	21
FIGURA 9 – Processo petrúrgico cristalização primária de um vidro, [Vicente-Mingarro et al., 1993].....	23
FIGURA 10 – Processo vitrocerâmico, [Vicente-Mingarro et al., 1993].....	24
FIGURA 11 – Diagrama representativo das atividades experimentais.....	27
FIGURA 12 – Difratoograma de raios-x da escória de aciaria.....	33
FIGURA 13 – Sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , [Van Vlack, 1973].....	36
FIGURA 14 – Tratamento térmico de cristalização.....	38

FIGURA 15 – Fusão da formulação I (1280°C).....	42
FIGURA 16 –Difratograma de raios-x do vidro obtido.....	43
FIGURA 17 – Temperatura de pico de cristalização para amostra de vidro (a).....	44
FIGURA 17 – Temperatura de pico de cristalização para amostra de vidro (b).....	45
FIGURA 18 – Temperatura de pico de cristalização para amostras nucleadas (a), (b).....	46
FIGURA 18 – Temperatura de pico de cristalização para amostras nucleadas (c), (d).....	47
FIGURA 18 – Temperatura de pico de cristalização para amostras nucleadas (e), (f).....	48
FIGURA 18 – Temperatura de pico de cristalização para amostras nucleadas (g), (h).....	49
FIGURA 18 – Temperatura de pico de cristalização para amostras nucleadas (i), (j).....	50
FIGURA 19 – Curva de máxima taxa de nucleação.....	53
FIGURA 20 – Difratograma de raios-x do vitrocerâmico.....	54
FIGURA 21 – Sistema $\text{CaOSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$, [Klein et al, 1993].....	55
FIGURA 22 – Micrografia do vitrocerâmico (a).....	56
FIGURA 22 – Micrografia do vitrocerâmico mostrando os cristais e a matriz vítrea (b).....	57
FIGURA 23 – Análise química dos cristais (a).....	58
FIGURA 23 – Análise química da matriz vítrea (b).....	58
FIGURA a1 – Carta de difração da diopsita, [JCPDS 110654].....	66
FIGURA a2 – Carta de difração da augita, [JCPDS 240203].....	66

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos principais cátions constituintes de vidro, [Navarro, 1985].....	12
TABELA 2 – Composição nominal em óxido da escória de aciaria.....	31
TABELA 3 – Composição mineralógica qualitativa da escória de aciaria.....	31
TABELA 4 – Distribuição granulométrica da escória de aciaria.....	32
TABELA 5 – Matérias-primas e composição nominal em óxido.....	34
TABELA 6 – Síntese dos resultados obtidos por ATD.....	51

SIMBOLOGIA

f = fator de proporcionalidade

α = coeficiente de dilatação linear

a = crescimento linear de cristal

A = fator de frequência

ΔG_{\max} = variação máxima da energia livre

ΔG_T = variação da energia livre total

ΔG_V = variação da energia livre volumétrica

ΔG = variação de energia livre

E_D = energia livre de difusão

I = frequência de nucleação

k = constante de Boltzmann

L = calor latente de fusão

θ = ângulo de contato

R = constante dos gases

σ = tensão superficial

T = temperatura

T_C = temperatura de cristalização

T_g = intervalo de transição vítrea

T_L = temperatura liquidus

T_n = temperatura de máxima taxa de nucleação

T_p = temperatura de pico de cristalização para amostra de vidro nucleada

T_p = temperatura de pico de cristalização para amostra de vidro

V_c = velocidade de crescimento do cristal

Exo = pico exotérmico na análise térmica diferencial

T_f = temperatura de fusão

DRX = difração de raios -x

MEV = microscopia eletrônica de varredura

EDS = espectrometria por energia dispersiva de raios - x

ATD = análise térmica diferencial

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffractions Standards

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se um vitrocerâmico a partir de escória de aciaria, que é um subproduto gerado em grandes quantidades no processo de refino do ferro gusa. A escória de aciaria apresenta características constitucionais favoráveis para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos mediante adequada correção de sua composição. Para isto adicionou-se à escória, calcário, bauxita e areia, matérias-primas capazes de corrigir sua composição permitindo a obtenção do vidro e posteriormente, do vitrocerâmico. Para o estudo dos fenômenos de nucleação e crescimento cristalino foi obtido um vidro com 25% de escória. As técnicas de análise utilizadas foram a análise térmica diferencial (ATD), a difratometria de raios-x (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A temperatura de máxima taxa de nucleação determinada foi 720°C. A fase cristalina presente foi identificada como sendo a Diopsita $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$.

ABSTRACT

In the present work a glass-ceramic was developed starting from steelworks slag. Steelworks slag is a by-product generated in great amounts in the refine process of the pig iron. Steelworks slag presents suitable constitutional characteristics to obtain glass and glass-ceramic by means of correction of its composition. Calcareo, bauxite and sand were added to the slag to correct its composition allowing the production of the glass and later on, of the glass-ceramic. The mechanisms of nucleation and crystal growth of a glass with 25% slag was studied. The resulting glass-ceramic was then characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The maximum nucleation temperature was 720°C. The present crystalline phase was identified as being Diopside ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$).

1- INTRODUÇÃO

A crescente importância da Ciência e Engenharia dos Materiais no panorama técnico-científico, econômico e político-social se manifesta pelas inúmeras contribuições proporcionadas à sociedade através da informática, das comunicações, dos transportes, da biotecnologia e de outras áreas onde surgem a cada dia novos materiais e novas aplicações proporcionando maior conforto, maior rapidez nas comunicações e tantas outras conquistas, gerando, porém, uma doença social – a poluição.

Considerando o necessário equilíbrio no consumo e na conservação de recursos energéticos e ambientais, a reciclagem de materiais exerce um papel relevante na economia de jazidas de matéria-prima bruta, na diminuição da poluição indiscriminada, no racionamento de energia gerando um ritmo de produção de matéria-prima básica mais consentâneo com o ritmo de consumo de bens e serviços pela sociedade. Com o crescimento acelerado da população e a possibilidade da reciclagem atender à demanda de bens e serviços por parte dessa crescente população, devemos reconhecer que, a longo prazo, só aliviaremos as tensões no ciclo global de materiais se tivermos habilidade de substituir os materiais quando as jazidas de matérias-primas brutas de alguns materiais convencionais se esgotarem.

Outro fator importante consiste na redução da poluição, na etapa final de produção, abordagem esta, geralmente onerosa e não completamente eficiente para reduzir a poluição de fontes menores. Hoje os países de maior desenvolvimento industrial estão buscando a produção limpa, também denominada prevenção de poluição, tecnologia limpa ou minimização de resíduos, como primeira prioridade na redução da poluição.

Atualmente vem se ampliando o aproveitamento de rejeitos industriais, dentro de uma visão que trata estes poluentes como matérias-primas importantes para aplicações nobres e com maior valor agregado.

Em termos de rejeitos de processos, o setor siderúrgico tem se destacado, principalmente pelo aproveitamento de escórias, a qual está sendo elevada ao status de produto.

A escória de aciaria vem sendo estudada por vários pesquisadores. Pesquisas que estão sendo desenvolvidas nesta área vêm mostrando a viabilidade de se produzir materiais a partir da fusão e cristalização de vidros, os denominados vitrocerâmicos. Estes materiais que despertam interesse em função da possibilidade de se desenvolver microestruturas específicas, com presença de fase amorfa residual em maior ou menor quantidade.

Na produção de vitrocerâmicos, uma característica importante é a possibilidade de utilização de matérias-primas difíceis de serem reaproveitadas nos processos convencionais, como é o caso de rejeitos industriais, onde se destacam, entre outros, escória de alto-forno, escória de aciaria e cinza volante. A utilização de resíduos industriais na produção de vitrocerâmicos se apresenta não só como benefício econômico mas também como uma contribuição substancial para a proteção ambiental.

Neste trabalho pretende-se caracterizar a escória de aciaria e utilizá-la como matéria-prima para a obtenção de material vitrocerâmico.

2 – OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo estudar a possibilidade de se produzir vitrocerâmicos a partir de escória de aciaria, visando uma aplicação para este resíduo.

Especificamente pretende-se:

- caracterizar a escória e as matérias-primas empregadas no estudo;
- determinar a formulação e o ciclo de tratamento térmico que possibilitem a obtenção do vitrocerâmico;
- caracterizar o vitrocerâmico em termos de microestrutura e fases obtidas.

3 – O PROCESSO LD

O princípio do processo de fabricação do aço está na oxidação de impurezas contidas no ferro gusa. Um dos principais tipos de fornos para a produção de aço é o forno elétrico BOF (Basic Oxygen Furnace), mais conhecido como processo LD. Figura 1, [USIMINAS, 1998].

O processo LD consiste em carregar sucata, ferro gusa líquido e fundente (cal) no conversor revestido, dentro do qual injeta oxigênio puro por meio de uma lança durante 5 minutos provocando as primeiras reações. Após este período são injetados oxigênio e cal, provocando reações que oxidam as impurezas do ferro gusa, como silício, manganês, carbono, fósforo e enxofre, produzindo a escória e convertendo-o em aço.



Figura 1 – Conversor LD, [USIMINAS, 1998].

3.1 – A ESCÓRIA DE ACIARIA E SUA APLICAÇÃO

Teichert (1957), definiu escória como sendo o produto fundido formado pela ação do fundente sobre as impurezas do minério ou sobre as impurezas oxidáveis do metal, sendo produzida a partir dos materiais sólidos liberados pela produção de aço.

Segundo Araújo (1967), a escória nos processos de fabricação do ferro e do aço desempenha muitas funções importantes como:

- separar a maior parte das impurezas do metal devido ao seu baixo ponto de fusão (1100 a 1250°C);
- proteger o metal dos efeitos dos gases quentes;
- impedir o superaquecimento do metal, porque possui baixa condutividade térmica.

A qualidade do metal produzido está diretamente relacionada com a estabilidade das características da escória utilizada, o que torna fundamental para a indústria siderúrgica o controle, principalmente de sua composição química. Este controle garante que a escória, possua propriedades que se mantêm constantes, permitindo que este resíduo possa ser visto sob uma ótica econômica como uma matéria-prima por outros setores industriais, incluindo as indústrias da construção civil.

No Brasil, o estudo destes materiais pode ser facilmente justificado já que siderúrgicas como Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (USIMINAS), Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) e Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) são responsáveis pela geração de 5.000.000 de toneladas/ano de escória de aciaria e alto-forno, [Folgueras, 1998]. Sendo que na USIMINAS empresa fornecedora do material utilizado neste estudo, são geradas em torno de 300.000 toneladas/ano de escória de aciaria, [Usiminas, 1998].

A escória de aciaria tem como destino mais comum na construção civil, a de agregado, sub-base na pavimentação de estradas de rodagem e lastro ferroviário, na agricultura como corretivo de solo e fertilizante, mais recentemente como matéria-prima em estudos para a produção de material vitrocerâmico, [Von Krüger, 1995].

4 – VITROCERÂMICO

4.1 - CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos da cristalização controlada de vidro, isto é, da separação de uma ou mais fases cristalinas da fase original, como resultado de tratamentos térmicos adequados, [Strnad, 1986].

Os materiais produzidos desta forma são caracterizados por microestruturas refinadas, orientação aleatória, sem a presença de porosidade. Esta microestrutura diferenciada sugere que os vitrocerâmicos possuem propriedades específicas.

As propriedades dos vitrocerâmicos são limitadas apenas pelas propriedades inerentes aos cristais formados a partir do vidro de origem. Algumas das mais interessantes características que podem ser projetadas para um vitrocerâmico incluem baixíssimos coeficientes de dilatação térmica, transparência ótica, elevada resistência mecânica, usabilidade e resistência química.

A escolha do sistema vitrocerâmico, o desenvolvimento da morfologia dos cristais e microestrutura nas várias fases do processo seguramente determinará o desempenho de um material vitrocerâmico para uma dada aplicação.

4.2 - O ESTADO VÍTREO

De acordo com Gutzow & Schmelzer (1995), os vidros por apresentarem características de diferentes estados da matéria tornam-se de difícil conceituação. Os resultados experimentais indicam que os vidros apresentam viscosidade praticamente infinita, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis. Por outro lado, propriedades típicas de líquidos

também podem ser encontradas nos vidros, como a estrutura amorfa, ou seja, a ausência de uma ordenação a longo alcance e a isotropia de propriedades.

Navarro (1995), denomina vidros os corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica a temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a estrutura típica do estado sólido cristalino. Os materiais vítreos apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor de cada um dos íons que formam seu retículo, diferenciando-os da ordenação de longo alcance dos sólidos cristalinos.

Analisando várias definições, pode-se considerar o vidro como um sólido amorfo, mecanicamente rígido e ao mesmo tempo frágil, que apresenta caracteristicamente um intervalo de transição T_g .

Termodinamicamente, um vidro pode ser diferenciado de um material cristalino através do comportamento das curvas de volume e calor específico, conforme Figura 2(a) e (b), respectivamente.

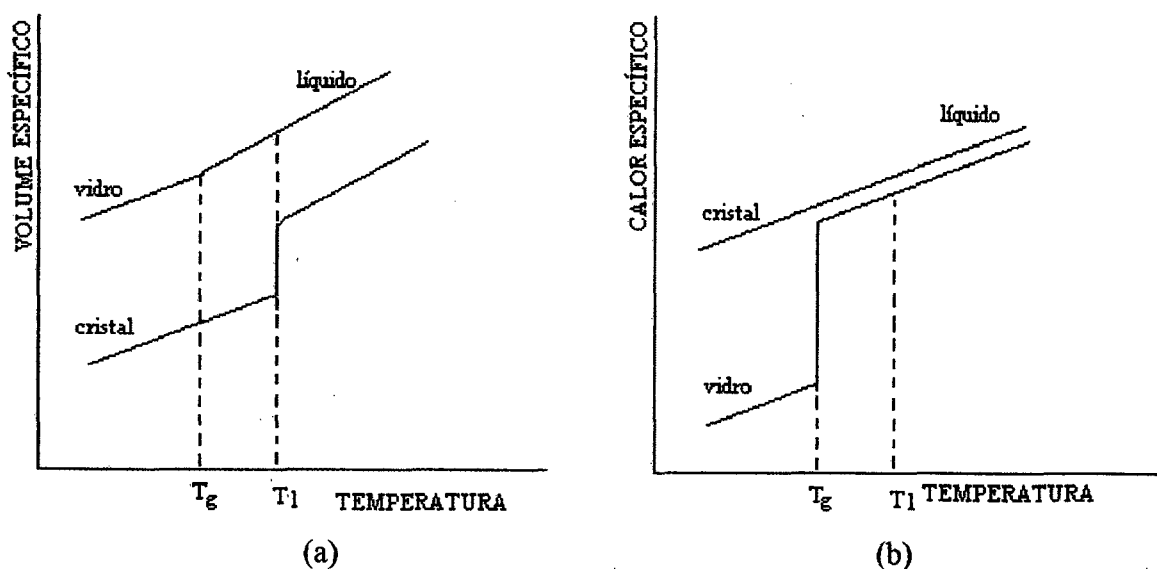


Figura 2 – Curvas de Volume Específico - Temperatura (a) e Calor Específico - Temperatura (b) para um vidro e um cristal, [Navarro, 1985].

A análise das propriedades não evidencia os fenômenos que ocorrem estruturalmente, mas oferece subsídios para determinar as características do material. O comportamento do vidro, durante o processo de resfriamento, demonstra que ele não é dotado de uma temperatura específica onde a fase líquida coexiste em equilíbrio com a fase cristalina, conhecida como T liquidus (T_l). Nesta temperatura um sólido cristalino apresenta uma diminuição acentuada do volume específico, conforme apresentado na Figura 2 (a), enquanto que, o vidro mantém a mesma taxa de diminuição do volume específico. A variação de uma grandeza de segunda ordem, como o calor específico, mostrado na Figura 2 (b), evidencia as modificações ocorridas no vidro. O material vítreo necessita absorver muita energia em um intervalo muito pequeno de temperatura para iniciar o movimento atômico, ou seja, passar do estado rígido para o viscoso, enquanto que, um corpo cristalino necessita de um mínimo de energia para iniciar a mudança de fase sólido - líquido, já que é absorvida linearmente ao longo de todo o processo de aquecimento.

Navarro (1985), mostrou a diferença entre um sólido cristalino e um vidro, comparando esquematicamente a rede cristalina de SiO_2 com a de um retículo aleatório de sílica vítrea, como podem ser visto nas figuras 3a e 3b, respectivamente.

Os cátions de Si^{4+} encontram-se ligados aos íons de O^{2-} , através de seus vértices, formando grupos tetraédricos SiO_4 . De acordo com a teoria de Zachariasen, a diferença fundamental entre uma substância no estado cristalino (a) e uma no estado vítreo (b) não está nas unidades poliédricas (tetraedros silício-oxigênio), mas na sua orientação relativa.

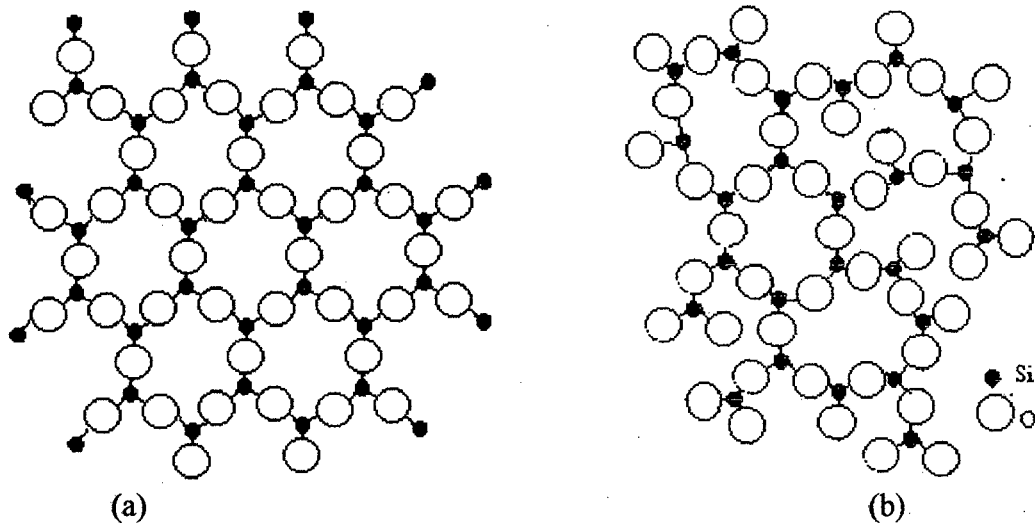


Figura 3 – Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b), [Navarro, 1985].

A figura 3 (b) mostra que no vidro de sílica todos os íons O^{2-} estão ligados com cátions Si^{4+} , por isso os íons oxigênio são chamados de “ponte”, mas a ligação Si-O-Si é rompida pela introdução de algum outro óxido. Este rompimento ocorre para o cátion se posicionar na estrutura e, resulta em dois oxigênio não ponte (um do óxido adicionado e outro que estava ligado ao silício).

A influência de cada cátion na estrutura da sílica é uma função do seu raio iônico R^* e de sua carga Z , ou seja, da intensidade de campo $Z/(R^*)^2$. A intensidade de campo pode ser vista como o poder polarizante do cátion oxigênio. A Tabela 1 mostra os valores, obtidos por Dietzel (1942), de raio iônico, carga iônica e intensidade de campo para alguns cátions constituintes de vidro.

Tabela I - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo de alguns cátions constituintes de vidro, Navarro (1985).

CÁTIONS	RAIO IÔNICO (Å)	ÍNDICE DE COORDENAÇÃO	INTENSIDADE DE CAMPO
Si	0,39	4	1,56
Al	0,57	4	0,97
Al	0,57	6	0,84
Ti	0,64	6	1,25
Mg	0,78	6	0,45
Ca	1,06	8	0,33
B	0,25	3	1,65
B	0,25	4	1,45
Zn	0,83	4	0,59
Pb	1,36	6	0,34
Mg	0,78	6	0,45
Li	0,78	6	0,23
Na	0,98	6	0,19
K	1,33	8	0,13
Ba	1,43	8	0,24

Segundo Navarro (1985), os cátions foram classificados em função da sua atuação nos vidros. A classificação dos óxidos é feita em 3 classes:

- Formadores de retículo: são os responsáveis pela formação do retículo, onde os cátions e os oxigênios encontram-se ligados entre si, originando uma estrutura estável e de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si e B. Observa-se que ambos são cátions de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam de alto valor de enlace. O baixo valor de

índice de coordenação destes cátions contribui para que estas poucas ligações sejam de alta energia.

- Modificadores de retículo: são conhecidos como modificadores os cátions de baixo valor de intensidade de campo, entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a viscosidade.
- Intermediários: entre os cátions formadores e modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como Al, Zr, Pb e Zn. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículos, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 graças a uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podem agir como modificadores quando o meio for favorável. No exemplo do Al_2O_3 , pode formar AlO_6 quando o meio for rico em alcális e íons oxigênio do tipo não-ponte.

A introdução de íons no retículo de sílica, na forma de óxidos modificadores, os quais possuem raio iônico maior que o do retículo, determina a ruptura do mesmo. A Figura 4 mostra uma estrutura de sílica com adição do óxido alcalino Na_2O , onde é possível verificar que os cátions modificadores Na^+ tendem a se alojar nos espaços vazios dentro do retículo, ligando-se a um oxigênio não-ponte e exercendo atração aos demais íons circundantes.

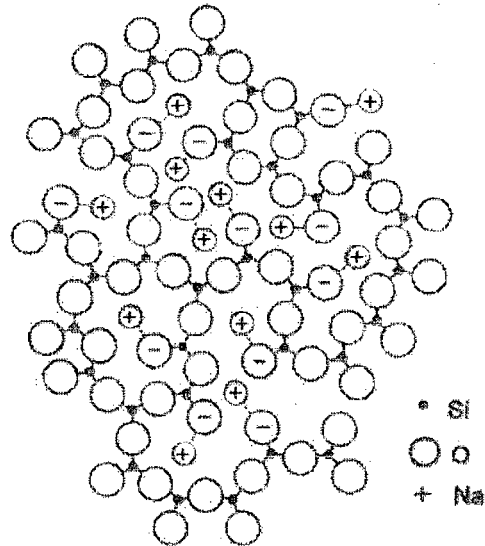


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com Oxigênio não-ponte, [Navarro, 1985].

Conforme o descrito por Taylor (1986), Doneda (1993) sumariza que o vidro comporta reações polares e apolares de maneira irregular. Isto explica o fato do vidro não ter temperatura de fusão, mas uma grande faixa de transição, já que as ligações não se rompem simultaneamente.

4.3 – CRISTALIZAÇÃO DE VIDRO

A cristalização pode ser definida como o processo a partir do qual ocorre a formação de uma ou mais fases sólidas estáveis, com uma ordenação geométrica regular a partir de uma fase estruturalmente desordenada.

De acordo com Vicente-Mingarro et al (1993) e Navarro (1985) os vidros quando são resfriados abaixo de sua temperatura de liquidus, encontram-se congelados em um estado de subresfriamento com um conteúdo energético maior que o equilíbrio termodinâmico, podendo

evoluir em condições favoráveis para formar fases cristalinas estáveis. Este fenômeno é uma consequência da tendência do sistema em diminuir sua energia, o que ocorre pela cristalização e é denominado “devitrificação”, já que constitui um fenômeno que se opõe a própria natureza do vidro.

Os principais mecanismos que governam o processo de devitrificação foram determinados por Tammam (1933) em Folgueras (1998): nucleação ou formação de núcleos cristalinos e o desenvolvimento ou crescimento cristalino.

4.3.1 – Nucleação

Vicente-Mingarro et al (1993), definem a nucleação como o processo termodinâmico de mudança de fase, formando núcleos cristalinos estáveis de uma nova fase, em equilíbrio com a fase principal.

A nucleação pode ser subdividida em dois tipos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

- Nucleação Homogênea

Quando os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes elementares, ou seja, da mesma composição química da fase cristalina que se desenvolve.

De acordo com Strnad (1986), quando a nucleação ocorre aleatoriamente por todo o sistema, sem posições preferenciais para a formação de núcleos é denominada nucleação homogênea. Assim, uma condição necessária na fase original é que seja química, estrutural e energeticamente homogênea sem nenhum defeito. Como toda fase real contém alguns defeitos, a existência da nucleação homogênea na prática é questionável.

Os núcleos formados como resultado de flutuações térmicas podem geralmente mudar sua forma, tamanho, estrutura e composição, podendo também ser internamente homogêneos (química e estruturalmente). A teoria clássica da nucleação homogênea é o modelo mais simples, baseada na suposição que o núcleo é internamente homogêneo e possui a mesma composição química e estrutura da fase inicial.

Segundo Navarro (1985), a formação de núcleos abaixo de sua temperatura de liquidus, requer que se produza uma acumulação local de componentes e que se agrupem de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um determinado agrupamento cristalino. Estas condições podem se dar por efeito de flutuações de composição e de temperatura.

Ao se formar a fase cristalina ocorre uma variação da energia livre do sistema (ΔG_T), que é dada por dois termos, um negativo que corresponde a energia de cristalização liberada por unidade de volume ao se produzir a cristalização e outro, positivo, que representa o trabalho para a criação de uma nova superfície.

Supondo que os núcleos formados sejam esféricos e de raio "r", a variação da energia livre será dada pelo balanço energético, conforme equação 1, Navarro (1985):

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

onde,

σ = tensão superficial na interface núcleo/matriz;

ΔG_v = energia livre volumétrica.

Dependendo se no balanço anterior dado pela equação 1, predomine o valor do primeiro ou do segundo termo, a nucleação estará favorecida ou impedida.

Na formação de uma nova fase cristalina, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema favorecendo a estabilidade do núcleo. Contudo, se o seu raio for muito pequeno e, portanto sua superfície muito grande com relação a seu volume, predominará o termo

correspondente à energia superficial. Então, como o balanço resultante é positivo, a energia livre do sistema aumentará e o núcleo não será estável, voltando a se dissolver. As condições de sobrevivência dos núcleos só ocorrerão quando estatisticamente se produzir um agrupamento molecular suficientemente grande que permita a formação de um núcleo cujo raio seja igual ou superior ao raio crítico exigido para a sua estabilidade. A partir do momento em que o raio dos núcleos alcançam o valor crítico, predomina o termo correspondente a energia de cristalização, o que conduz a uma diminuição da energia livre total e a estabilidade.

O raio crítico r_c dos núcleos corresponde à variação máxima de energia livre. Portanto, derivando-se a equação 1 em relação a r , igualando-se a derivada a zero e substituindo o resultado na equação 1, obtém-se a variação máxima de energia livre necessária para vencer a barreira da nucleação, Figura 5. A equação 2, Fernandes Navarro (1985) é a equação que representa a variação máxima;

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2)$$

A variação de ΔG_T em função da temperatura depende principalmente da variação de ΔG_v , a qual é diretamente proporcional ao grau de subresfriamento $T_L - T$ do vidro, conforme equação 3, Navarro (1985),

$$\Delta G_v = \frac{T_L - T}{T_L} L \quad (3)$$

onde,

T_L = temperatura de liquidus;

T = temperatura de nucleação;

L = calor latente de fusão da fase cristalina por unidade de volume.

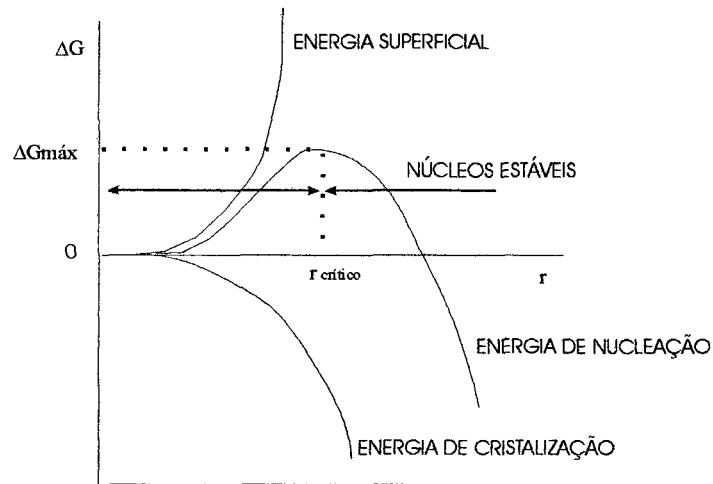


Figura 5 – Variação da energia livre de nucleação em função do raio dos núcleos, [Navarro, 1985].

Quanto menor o grau de superaquecimento, ou quanto mais próximo a temperatura de nucleação estiver da temperatura liquidus, menor será ΔG_v e maior a energia ΔG_{\max} necessária para a formação de núcleos, que segundo APPEM (1949) em Navarro (1985), é inversamente proporcional ao quadrado do grau de subresfriamento. No caso limite, tanto a energia livre ΔG_{\max} como o raio crítico teriam um valor infinito.

A frequência de nucleação I , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de volume na unidade de tempo à temperatura T , depende da probabilidade do agrupamento molecular para constituir um núcleo estável, e da energia de ativação para a difusão E_D , necessária para difundir através do fundido os componentes químicos para o desenvolvimento do núcleo dado pela equação 4, [Navarro, 1985];

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max} + E_D}{kT}\right) \quad (4)$$

onde;

A = fator de frequência

k = constante de Boltzmann

- Nucleação Heterogênea

[A nucleação heterogênea, presente na maioria dos sistemas vítreos, envolve a formação de núcleos de uma nova fase sobre a superfície de um contorno de fase já existente.] Na cristalização volumétrica de materiais vitrocerâmicos é necessário que as posições de nucleação estejam uniformemente distribuídas por todo o volume do vidro inicial. Se a nucleação ocorrer em contorno de fase, entre a superfície do recipiente ou o ar e o vidro e a partir daí, proceder sua cristalização da superfície para o interior da amostra a mesma é denominada cristalização superficial, [Strnad, 1986].

A existência de nucleação heterogênea, pela presença de precipitados, incentivou o estudo de agentes nucleantes que são substâncias para possibilitar ou acelerar a nucleação volumétrica, onde o volume e a distribuição dos precipitados vão definir a eficiência do processo de nucleação. Este conceito é muito útil para a produção de materiais vitrocerâmicos.

A influência da fase heterogênea (substrato sólido) é determinada pelo ângulo de contato ou contato θ , entre ela e a fase fundida, Figura 6. O valor deste ângulo é definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fase, conforme equação 5, [Navarro, 1985];

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{Hf} - \sigma_{Hc}}{\sigma_{Cf}} \quad (5)$$

onde,

σ_{Hf} = tensão interfacial entre o substrato e o vidro;

σ_{Hc} = tensão interfacial entre o substrato e a fase cristalina primária;

σ_{Cf} = tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase fundida.

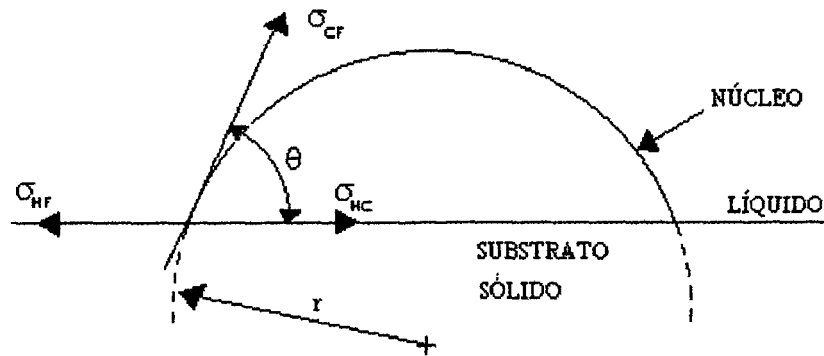


Figura 6 – Formação de núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo de contato e as tensões superficiais envolvidas, [Strnad, 1986].

Segundo Navarro (1985), a variação máxima da energia livre para a nucleação em um processo heterogêneo pode ser expressa em função do que se requer em um processo de nucleação homogêneo, por intermédio de um fator de proporcionalidade f_{θ} ,

$$(\Delta G_{\max})_{het} = \Delta G_{\max} f_{\theta} \quad (6)$$

onde o valor de f_{θ} é dado pela equação 7,

$$f_{\theta} = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (7)$$

De acordo com Navarro (1985) e Strnad (1986), a existência de uma absoluta falta de afinidade entre o substrato sólido e a fase nucleante, consistiria em um valor de $\theta=180^{\circ}$ resultando $f_{\theta}=1$, o que indica que o trabalho de nucleação seria o mesmo em um processo de nucleação homogênea. Por outro lado, todas as heterogeneidades com um ângulo de contato $\theta < 180^{\circ}$ podem ser consideradas como nucleadores potenciais, Figura 7, se $\theta=0$, $f_{\theta}=0$ tem-se uma condição de contato perfeito, neste caso não existe barreira termodinâmica para a nucleação.

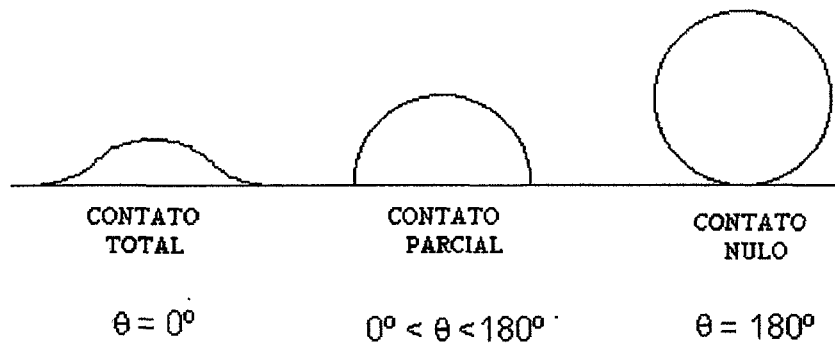


Figura 7 – Casos de contato na nucleação heterogênea, [Campos e Davies, 1978]
em [Neves 1997].

As heterogeneidades com ângulo de contato $\theta < 100^\circ$ apresentam um efeito considerável no aumento da taxa de nucleação. O ângulo de contato diminui quando a energia interfacial, entre a heterogeneidade e o núcleo formado é pequeno. Um arranjo atômico similar do núcleo e da heterogeneidade com forças de ligação fortes no contorno de fase é favorável a nucleação heterogênea.

4.3.2 – Crescimento de cristal

[O crescimento de cristal é definido como a continuação do processo de nucleação, inicia quando o núcleo atinge o tamanho crítico. O processo de crescimento depende muito mais que a nucleação, das possibilidades de transporte dos constituintes químicos até o cristal em desenvolvimento.]

Segundo Navarro (1985), a velocidade de crescimento que os cristais apresentam, da mesma forma que a nucleação, passa por um máximo em sua variação em função da temperatura, Figura 8.

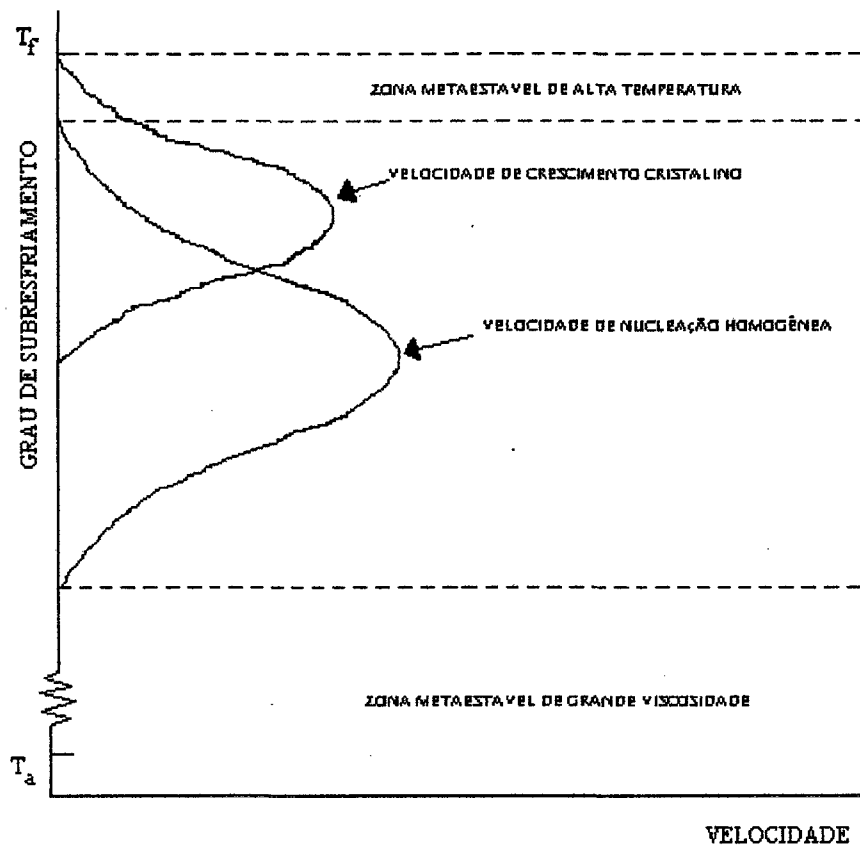


Figura 8 – Variação das velocidades de nucleação e crescimento cristalino em função do Grau de subresfriamento, [Vicente-Mingarro et al., 1993].

A temperaturas elevadas o crescimento cristalino é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar do sistema o calor de cristalização liberado, ou seja, na zona metaestável de alta temperatura os núcleos formados não tem o tamanho crítico necessário para a sua estabilidade e se dissolvem no fundido. Enquanto que a temperaturas baixas que favoreceria esta liberação, o crescimento é impedido pelo contínuo e rápido aumento da

viscosidade do vidro, que dificulta também o processo de difusão dos elementos constituintes do cristal.

A velocidade de crescimento do cristal (V_c), definida como o número de constituintes depositados por unidade de tempo e de superfície sobre o núcleo é dada pela equação 9, [Navarro, 1985]:

$$V_c = aA \left[\exp \frac{-E_D}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (9)$$

onde,

a = crescimento linear do cristal;

A = fator de frequência;

E_D = energia de ativação para a difusão;

ΔG = variação de energia livre;

R = constante dos gases.

Sendo $\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L$ onde,

$T_L - T$ = grau de superaquecimento;

T_L = temperatura liquidus;

L = calor latente molar de fusão.

Os máximos das curvas de velocidade de nucleação e crescimento de cristais não são coincidentes, em geral, a primeira situa-se a temperaturas mais baixas que a de crescimento de cristais. A cinética com que transcorre ambos os processos influi fortemente sobre o resultado final da cristalização. Se o resfriamento é conduzido com rapidez nas imediações da temperatura que corresponde a velocidade de máxima nucleação e lentamente no intervalo em que é máximo

o crescimento cristalino, se obterá um pequeno número de cristais de tamanho elevado. Entretanto um resfriamento lento na zona de máxima velocidade de nucleação conduzirá a formação uniforme de numerosos cristais.

4.4 – PROCESSOS TÉRMICOS PARA DEVITRIFICAÇÃO

De acordo com Vicente-Mingarro et al (1993), a devitrificação controlada pode ser realizada através de tratamentos térmicos adequados dentro de um ciclo de fusão-resfriamento, ou primeiramente se obtém o vidro e posteriormente provoca-se a devitrificação mediante os ciclos de nucleação e cristalização correspondentes. No primeiro caso, tem-se o processo petrúrgico, Figura 9, que consiste em obter materiais vitrocerâmico segundo ciclos térmicos similares aos processos naturais de formação de minerais, ou seja, a partir da nucleação e cristalização de um fundido desde sua temperatura liquidus e durante seu resfriamento até a temperatura ambiente (cristalização primária de um fundido).

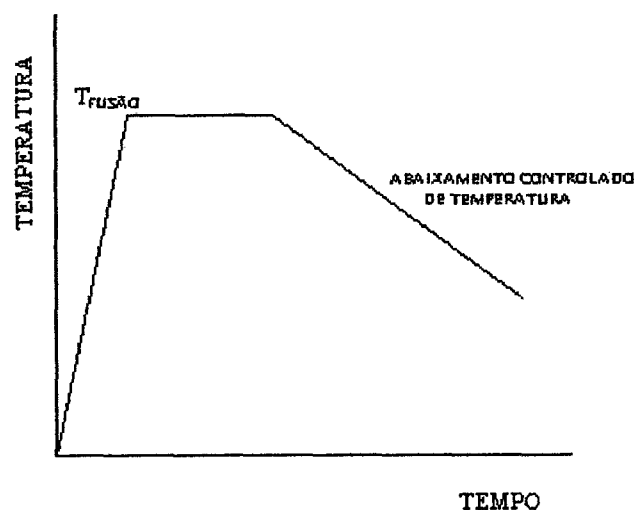


Figura 9 – Processo petrúrgico- cristalização primária de um vidro, [Vicente-Mingarro et al, 1993].

Neste processo, é necessário um rigoroso controle da composição química inicial, a qual deve favorecer a obtenção de fundidos, nos quais podem cristalizar fases com facilidade de substituição isomorfa, já que a devitrificação dependerá da capacidade de auto-organização dos constituintes e formação de estruturas cristalinas estáveis.

Em geral, o processo consiste na fusão e homogeneização do fundido seguido de um ciclo de resfriamento lento, apropriado para conseguir a devitrificação das fases cristalinas majoritárias.

No segundo caso tem-se o processo vitrocerâmico, Figura 10, que consiste em provocar a devitrificação em um vidro previamente obtido, mediante tratamentos de nucleação e cristalização controlados.

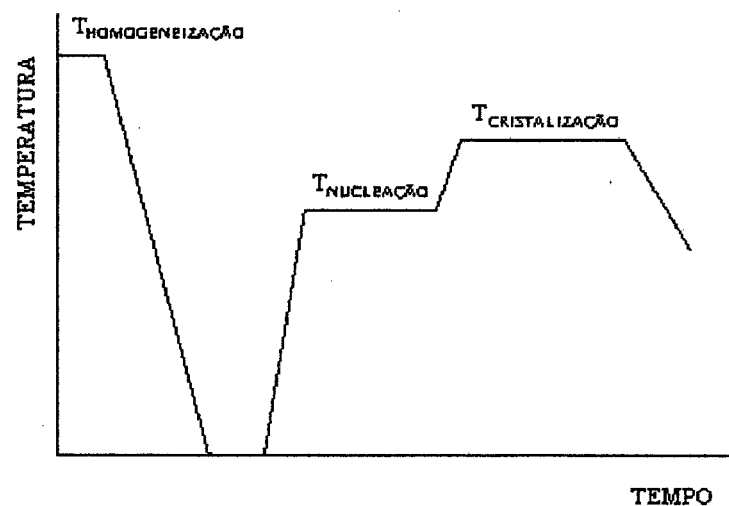


Figura 10 – Processo vitrocerâmico, [Vicente-Mingarro et al, 1993].

Em ambos os processos é comum a adição de agentes nucleantes nas composições originais, para favorecer a nucleação, principalmente naqueles sistemas que dão lugar a vidros muito estáveis e que apresentam uma baixa tendência a devitrificação. O uso de agentes nucleantes é geral em vidros com alta tendência a cristalizar (como os formados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais), que se justifica mas para o refino da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas que para provocar a nucleação.

4.5 - CLASSIFICAÇÃO DOS VITROCERÂMICOS EM FUNÇÃO DAS MATÉRIAS- PRIMAS

De acordo com Vicente-Mingarro et al (1993), os materiais vitrocerâmicos segundo a natureza das matérias-primas utilizadas na fabricação podem ser classificados como:

- vitrocerâmicos técnicos: são geralmente obtidos a partir de matérias-primas utilizadas na fabricação da maioria dos vidros comerciais. Se agrupam de acordo com o componente majoritário: Li, Mg, B, Ba e outros.

Ex.: Vitrocerâmico de baixo coeficiente de expansão térmica como utensílios de cozinha resistente ao calor e ao choque térmico.

- vitrocerâmicos de escórias: são fabricados a partir de escórias de origem metalúrgica. São conhecidos como Slagceram ou Slagsittal.
- vitrocerâmicos de cinzas : são fabricados a partir de sólidos e resíduos industriais.

Ex.: Vitrocerâmico obtidos de cinza volante.

- materiais petrúrgicos: são aqueles cuja matéria-prima é constituída por rochas, minerais e pela mistura de ambas.

4.6 – VITROCERÂMICOS DE ESCÓRIA

O desenvolvimento nos últimos anos para produção em escala laboratorial e industrial na teoria e na prática de uma nova classe de materiais vitro cristalinos, os vitrocerâmicos de escória, tem sido um importante avanço na tecnologia de vidros, [Frantsenyuk et al , 1996].

Resíduos de indústrias metalúrgica, de mineração, química e de combustíveis tem servido como material inicial para a fabricação de vitrocerâmicos. Os vitrocerâmicos produzidos a partir desses materiais devido a suas propriedades físico-químicas e mecânicas são amplamente usados na construção civil como materiais de fachada, além disso encontram aplicações como camadas protetoras contra desgaste abrasivo e corrosão, [Frantsenyuk et al, 1996].

Segundo Frantsenyuk et al (1996), estes materiais combinam as melhores propriedades de vidro e cerâmica convencional, os quais apresentam características atrativas como a de aceitarem qualquer tipo de processamento usado na produção de vidro, tais como: laminação (prensagem por rolos), prensagem e colagem.

Estruturalmente, estes vitrocerâmicos são materiais compostos de 60 a 70% de fase cristalina envolvida em uma matriz vítrea residual.

5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para alcançar o objetivo proposto o presente trabalho foi elaborado conforme o diagrama abaixo:

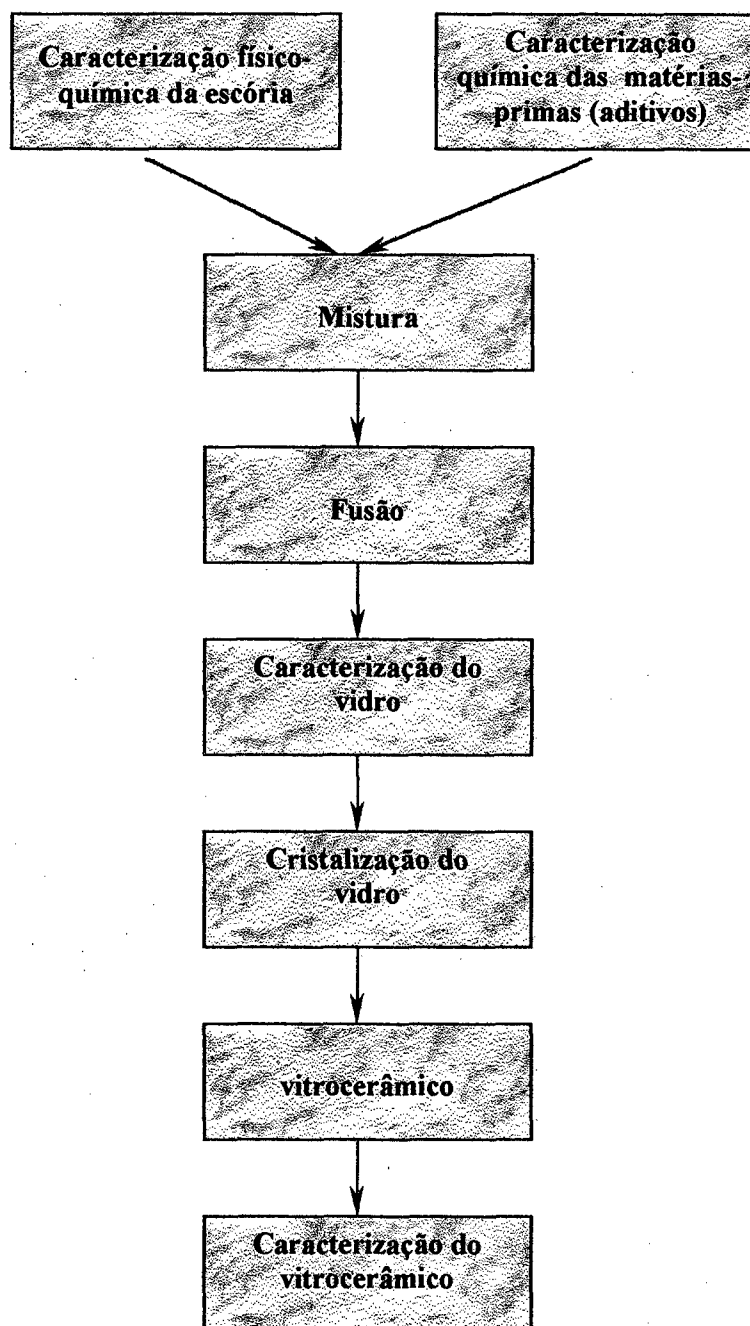


Figura 11 – Diagrama representativo das atividades experimentais.

As etapas foram realizadas no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) – Criciúma e no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina conforme descrição abaixo.

⇒ Caracterização da escória

- beneficiamento (moagem) – CTC;
- análise química – foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-x, tendo como objetivo a identificação do percentual de óxidos presentes – CTC;
- análise granulométrica – realizada através da técnica de peneiramento, para analisar a distribuição de tamanho de partículas – CTC;
- difração de raios-x (DRX) – técnica utilizada para identificar as fases presentes. O equipamento utilizado foi PHILIPS X’Pert – LabMat.

⇒ Caracterização das matérias-primas adicionadas à escória

- análise química via fluorescência de raios-x.

⇒ Mistura da escória e matérias-primas

- pesagem/mistura – utilizou-se uma balança eletrônica de laboratório para pesagem das frações de cada matéria-prima e um misturador fabricado no próprio laboratório – LabMat;
- fusão – realizada em um forno de fusão Termolab com temperatura máxima de 1600°C – LabMat;
- caracterização do vidro – difração de raios-x (DRX);

- análise térmica diferencial (ATD) – esta técnica foi utilizada para obtenção das temperaturas de cristalização das amostras de vidro e vidro nucleado. O equipamento utilizado foi Netzsch STA 409 – LabMat.
- obtenção do vitrocerâmico.

⇒ Caracterização do vitrocerâmico

- DRX;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV) – a técnica foi utilizada para a observação da microestrutura desenvolvida nas amostras durante o tratamento térmico de cristalização. O microscópio utilizado foi PHILLIPS XL30 – LabMat;
- microsonda de energia dispersiva (EDS) – análise química realizada em micro-regiões através de microsonda eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico com o objetivo de identificar a composição química dos constituintes microestruturais - LabMat.

Neste trabalho, para a cristalização do vidro optou-se pelo método de tratamento térmico em duas fases, por ser o mais citado na literatura, que consiste em submeter um vidro previamente obtido a nucleação e posteriormente a cristalização.

5.1 – MATÉRIAS-PRIMAS E COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

Neste trabalho foram utilizados 4 tipos de matérias-primas:

- escória de aciaria;
- areia;
- bauxita;
- calcário de conchas.

Sendo que a areia, calcário e bauxita foram aditivos selecionados para correção da composição da escória de aciaria.

5.1.1 – A escória

A escória utilizada foi fornecida pelas Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (USIMINAS), a qual é um subproduto gerado em grandes quantidades no processo de refino do ferro gusa.

Para caracterização da escória utilizou-se as técnicas de fluorescência de raios-x e difração de raios-x.

A análise química foi realizada utilizando a técnica de fluorescência de raios-x, onde através da Tabela 2 pode-se observar a composição nominal em óxido da mesma.

Tabela 2 – Composição nominal em óxidos da escória de aciaria.

ÓXIDOS	% PESO
Si_2O_3	7,60
Al_2O_3	0,85
Fe_2O_3	36,02
CaO	38,93
MgO	11,60
MnO	3,32
P_2O_5	1,18
TiO_2	0,5

Na Tabela 3 tem-se a composição mineralógica qualitativa da escória de aciaria.

Tabela 3 – Composição mineralógica qualitativa da escória de aciaria.

COMPOSTO	FÓRMULA
Wustita	FeO
Hematita	Fe_2O_3
Larnita	Ca_2SiO_4
Enstatita	$(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$
Óxido de Cálcio Ferro	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

A Tabela 4 apresenta a distribuição granulométrica da escória que foi realizada utilizando a técnica de peneiramento.

Tabela 4 - Distribuição granulométrica da escória de aciaria.

MESH	μm	% PESO
8	2360	0,78
16	1000	6,18
35	425	25,49
100	150	59,97
200	75	6,85
Partícula > 200 mesh		0,73
TOTAL		100

A identificação das fases cristalinas presente foi realizada através da técnica de difração de raios-x.

As fases cristalinas identificadas foram: Wustita (óxido de ferro (FeO), JCPDS 060615), Hematita (óxido de ferro (Fe_2O_3)), Larnita (silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), JCPDS 090351), Enstatita (silicato de magnésio ferro ((Mg, Fe) SiO_3), JCPDS 220714), Óxido de Cálcio Ferro ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ JCPDS 380408), conforme Figura 12.

Através do difratograma pode-se observar picos bem definidos, consequência do tipo de resfriamento que a escória recebe no final do processo de fabricação de aço.

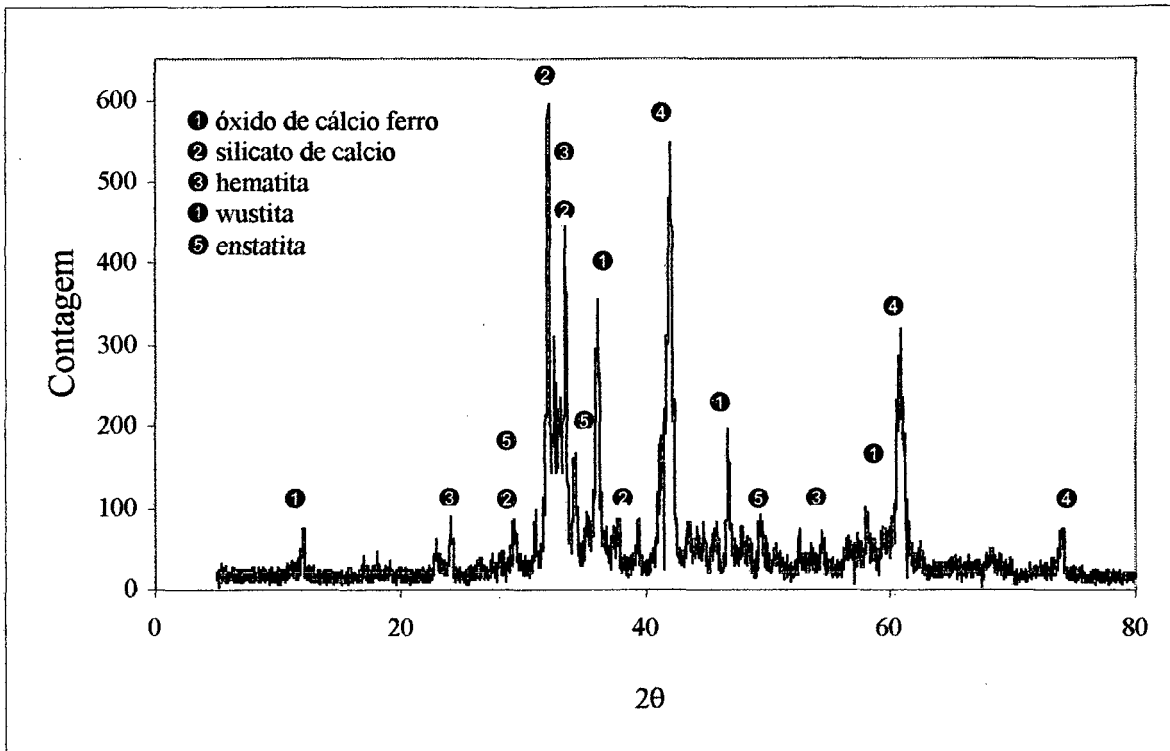


Figura 12 - Difratograma de raios-x da escória de aciaria.

A escória fundida ao sair do forno à aproximadamente 1500°C, pode ser submetida a diferentes processos de resfriamento. As propriedades físicas características da escória (densidade, granulometria e estrutura) variam de acordo com a maneira como é feito o resfriamento, [Geyer et al, 1996].

A escória de aciaria estudada é submetida a resfriamento em duas etapas: ao ar até solidificação, posteriormente a água jogada através de aspersores até a temperatura ambiente, [USIMINAS, 1998].

Segundo Geyer et al (1996), a escória quando submetida a resfriamento lento permite que seus componentes óxidos se cristalizem.

5.1.2 - Matérias-primas adicionadas à escória: calcário, bauxita e areia

Através da análise química da escória pode-se verificar que a mesma possui teores de sílica e alumina insuficiente para permitir a formação de vidro.

A melhor alternativa é a correção de sua composição para elevar os teores de sílica e alumina. A sílica porque é um formador de retículo, é o constituinte principal de qualquer tipo de vidro. A alumina quando incorporada ao vidro aumenta a resistência mecânica e eleva a refratariedade, juntamente com a sílica é um dos elementos típicos que podem compor um material vítreo.

Neste estudo foram selecionadas matérias-primas que pudessem corrigir a composição da escória e tivessem ao mesmo tempo baixo custo para justificar o uso da escória. Para isto foram selecionadas as seguintes matérias-primas: calcário de conchas, bauxita e areia.

A Tabela 5 apresenta a análise química dessas matérias-primas realizada através da técnica de fluorescência de raios-x.

Tabela 5 - Matérias-primas e composição nominal em óxido.

ÓXIDOS	CALCÁRIO	BAUXITA	AREIA I	AREIA II
	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO
SiO ₂	2,70	12,04	79,14	99,72
Al ₂ O ₃	0,04	44,38	7,02	0,11
Fe ₂ O ₃	0,07	12,89	1,79	0,03
CaO	53,87	0,03	1,24	0,07
MgO	< 0,01	-	0,32	-
MnO	< 0,01	0,36	0,01	-
TiO ₂	< 0,01	0,9	0,09	0,10
F	-	-	1,85	-
Perda ao Fogo	43,19	27,09	2,30	0,53

Através da análise química verifica-se que o calcário de conchas participou da formulação como uma fonte de cálcio e sílica, foi fornecido pela empresa Vectra Revestimentos Cerâmicos Ltda. A bauxita utilizada foi um resíduo de lavagem (contaminada com ferro) participou da mistura como uma fonte de alumina e sílica, cuja empresa fornecedora foi a Alsubras. A areia I foi uma fonte de sílica e alumina e estava contaminada com flúor e ferro, a areia II como fonte de sílica, foram fornecidas pela Mineração Nossa Senhora do Carmo.

Após caracterização da escória e das matérias-primas selecionadas foram obtidas as formulações, descritas abaixo, as quais foram produzidas a partir da mistura de escória e as matérias-primas selecionadas, baseando-se no diagrama ternário do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Figura 13. Este sistema foi escolhido em função deste ser considerado um dos sistemas mais importantes para obtenção de vitrocerâmicos de escória, [Strnad, 1986].

Formulação I – 7% escória

65% areia I

17,5% calcário

10,5% bauxita

com,

22% CaO

62% SiO_2

16% Al_2O_3

Formulação II – 25% escória

29% areia II

23% calcário

23% bauxita

sendo

38,5% CaO

43% SiO₂

18,5% Al₂O₃

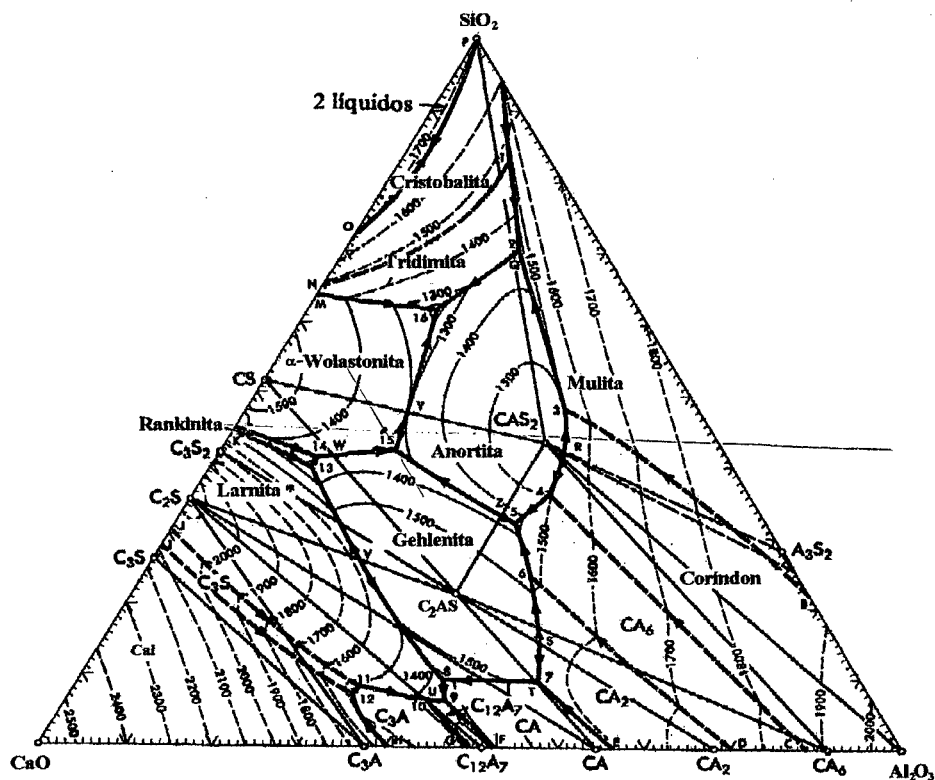


Figura 13 – Sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂, [Van Vlack, 1973]

Para efeito de cálculo consideram-se os componentes majoritários de cada matéria-prima.

A cada formulação foi adicionado 2,5% de TiO₂ para atuar como agente nucleante, introduzido na forma de ilmenita com granulometria abaixo de 45µm. A escolha do TiO₂ como agente nucleante se justificou por este ser considerado um dos principais agentes nucleantes utilizados para produção de vidrocerâmico de escória, [Strnad, 1986].

As frações de cada matéria-prima foram pesadas em balança eletrônica e homogeneizadas a seco em misturados de laboratório por 60 minutos.

As temperaturas de fusão foram definidas a partir da montagem das formulações utilizando o mesmo diagrama.

5.2 - OBTENÇÃO DO VIDRO

Para a produção do vidro foi utilizado um forno de fusão, onde as fusões foram realizadas em cadinhos de alumina produzidos no próprio laboratório. O tempo de permanência do vidro da formulação I na temperatura de fusão foi de 2 horas, a temperatura de 1250, 1280 e 1300°C. Enquanto que para a formulação II, o tempo de permanência foi de 1 hora à temperatura de 1500°C.

5.2.1 – Preparação das amostras para análise

O vidro para análise térmica foi cortado com disco de diamante. Amostras de aproximadamente 3 mm³ foram obtidas, adequadas ao porta-amostra do ATD. O mesmo procedimento foi adotado para as amostras de vidro nucleadas.

Para o MEV as amostras tratadas foram cortadas com disco de corte de diamante, embutidas com resina termofixa, lixadas com lixas 320, 400 e 600, polidas com alumina e pasta de diamante 0,3 e 1 µm e atacadas com uma solução de 0,5% de ácido fluorídrico por 10 segundos para revelação dos cristais. As amostras foram ainda recobertas por uma camada de 350 Å de ouro por se tratar de material não condutor.

A amostra para difração de raios-x foi moída em almofariz de ágata, sendo, posteriormente peneirada em peneira de 325 mesh.

5.2.2 - Tratamento térmico de nucleação e cristalização

Os tratamentos térmicos de nucleação foram realizados utilizando-se o forno de fusão.

Para nucleação as amostras foram colocadas no forno pré-aquecido a 300°C e conduzidas às temperaturas de nucleação, definidas a partir de T_g . O tempo de permanência no patamar de nucleação foi de 1 hora a uma taxa de 10°C/min.

Para a cristalização o tratamento térmico foi efetuado em duas fases a temperaturas distintas:

- a primeira relaciona a nucleação dos cristais, foi feita na temperatura de máxima taxa de nucleação por 1 hora. A segunda a temperatura mais elevada para crescimento dos cristais, foi realizada na temperatura de cristalização por 1 hora, Figura 14.

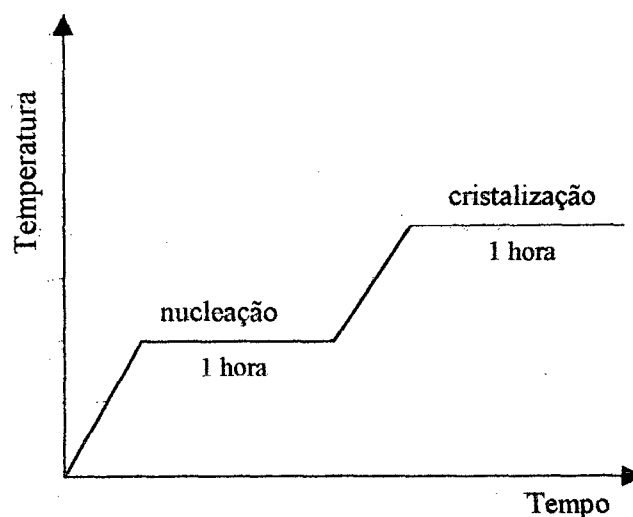


Figura 14 - Tratamento térmico de cristalização

5.3 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE MÁXIMA TAXA DE NUCLEAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL ATD.

A análise térmica diferencial ATD, permite investigar o comportamento térmico de materiais sendo extensamente aplicada ao estudo da cristalização, [Marotta, 1981].

O ensaio fornece diagramas que indicam o diferencial de temperatura, entre a amostra estudada e um padrão, em função da temperatura de aquecimento. Estes diagramas apresentam picos exotérmicos nas temperaturas de cristalização.

Segundo Marotta (1981), a técnica possibilita avaliar a eficiência do tratamento térmico de nucleação de materiais vítreos pela variação dos picos de cristalização da amostra de vidro (T_p) em relação à amostra previamente nucleada (T_p), permitindo que as medidas sejam rápidas e fáceis de serem realizadas, utilizando-se somente uma pequena quantidade de amostra.

Para determinar a faixa de temperatura onde a nucleação ocorre, Marotta (1981) sugere que várias amostras sejam submetidas a tratamento térmico de nucleação, a um mesmo tempo em temperaturas diferentes a partir de T_g . Para determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação (T_n), é obtida a curva de taxa de nucleação através diferença entre $T_p' - T_p$ versus temperatura de tratamento térmico.

Para realização desta etapa, foram submetidas a análise amostras de vidro sem tratamento e amostras de vidro nucleadas.

As amostras de vidro foram submetidas a análise térmica, à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para determinação da temperatura de pico de cristalização (T_p).

Em seguida foram realizadas 10 análises em amostras de vidro previamente nucleadas por 1 hora a temperaturas crescentes a partir de T_g , para obtenção da temperatura de pico de cristalização (T_p).

6 – ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes a obtenção e caracterização do vitrocerâmico. Os resultados serão analisados separadamente para cada formulação estudada.

6.1 – FORMULAÇÃO I

As fusões da formulação I, foram realizada nas temperaturas de 1250, 1280 e 1300 ° C em tempos de 2 horas.

Na temperatura de 1250 °C houve formação de vidro que, no entanto não apresentou viscosidade suficiente para envase, condição necessária para obtenção dos corpos de prova. Foram então testadas as fusões nas temperaturas de 1280 e 1300°C.

Nas temperaturas de 1280 e 1300°C, houve formação de vidro sem características para envase.

Ao atingir a temperatura de patamar de fusão a mistura transbordava do cadinho, como pode ser visto na Figura 15. Uma possível causa deste fato Ter ocorrido pode ser em função de um dos componentes da formulação Ter formado fase gasosa. Como pode ser verificado através da análise química da areia I, utilizada nesta formulação a mesma estava contaminada com flúor. Segundo Navarro (1985) a presença de flúor no sistema além de diminuir a viscosidade forma fluoretos que volatilizam durante a fusão, provavelmente foi isto que ocorreu durante a fusão desta composição nestas temperaturas.

Pode-se verificar ainda que a faixa de trabalho desta formulação é muito estreita. Na temperatura de 1250°C, formou vidro de alta viscosidade e as temperaturas de 1280 e 1300°C se mostraram elevadas para permitir a obtenção de vidro que pudesse ser vertido. Esta formulação não se mostrou adequada para o estudo.

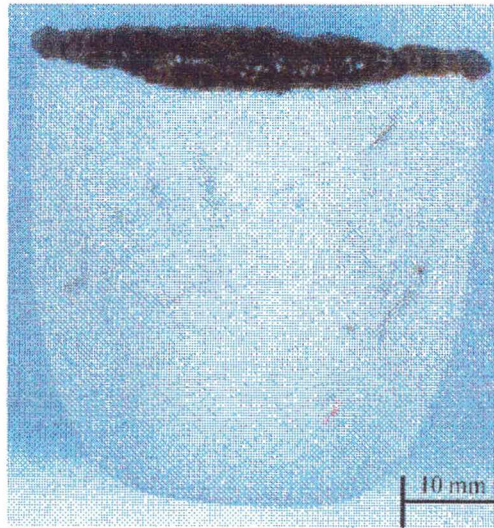


Figura 15 – Fusão da composição I (1280 °C)

Para obtenção e caracterização do vidrocerâmico foi utilizada a formulação II. Portanto os resultados que serão apresentados a partir daqui são referentes somente a formulação II.

6.2 – FORMULAÇÃO II

A formulação II fundida a 1500 °C por 1 hora apresentou viscosidade suficiente para ser vertida do cadinho, a qual foi vazada em placa de aço inox e prensada com chapa do mesmo material.

Da análise visual, pode-se dizer que esta formulação deu origem a um vidro de coloração escura, brilhante. Esta coloração destaca a contribuição de alguns óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas como por exemplo, óxidos de ferro e titânio.

Após a obtenção do vidro o mesmo foi caracterizado utilizando a técnica de difração de raios-x.

A figura 16, mostra o difratograma de raios-x do vidro obtido, confirmando um produto isento de fases cristalinas, ou seja vítreo.

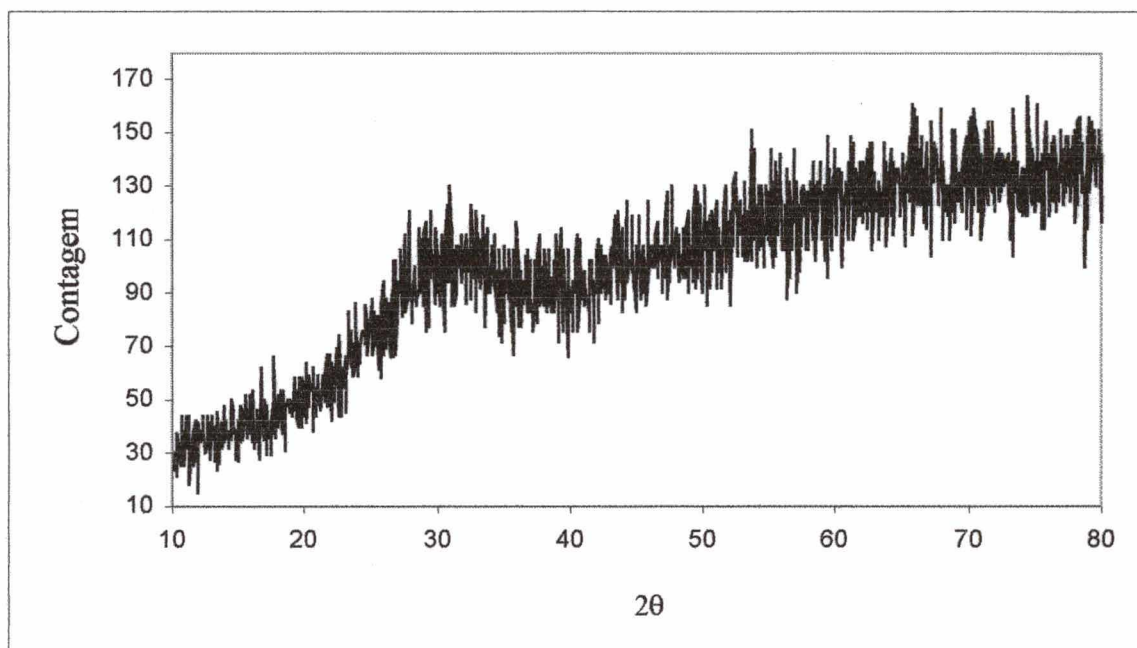


Figura 16 – Difratograma do vidro obtido

Para a determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação, primeiramente se definiu a temperatura do pico de cristalização para a amostra de vidro (T_p).

A cristalização é uma reação exotérmica a qual é gerada pela transformação de estrutura amorfa desordenada a uma estrutura ordenada. Em uma análise térmica diferencial o que caracteriza a cristalização é a existência de um pico exotérmico.

A Figura 17 a e b são análises realizadas por ATD para amostras de vidro, onde pode-se observar claramente o pico exotérmico relativo ao fenômeno de cristalização.

Foram realizadas duas análises para amostras de vidro, a temperatura de cristalização foi considerada como sendo 883°C, resultado da média entre as duas análises.

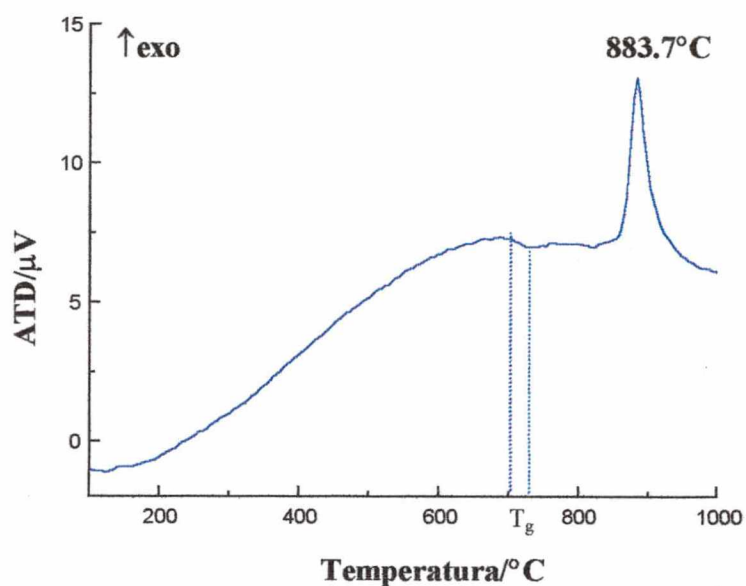


Figura 17a - Temperatura de pico de cristalização para amostra do vidro.

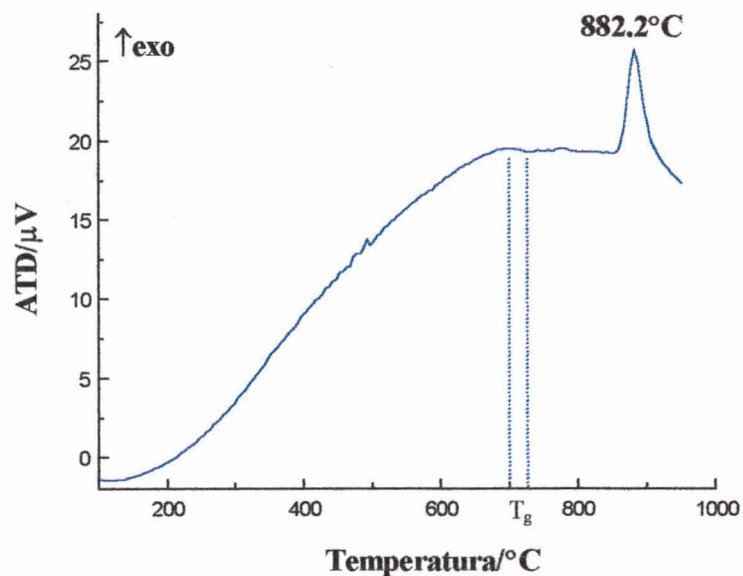
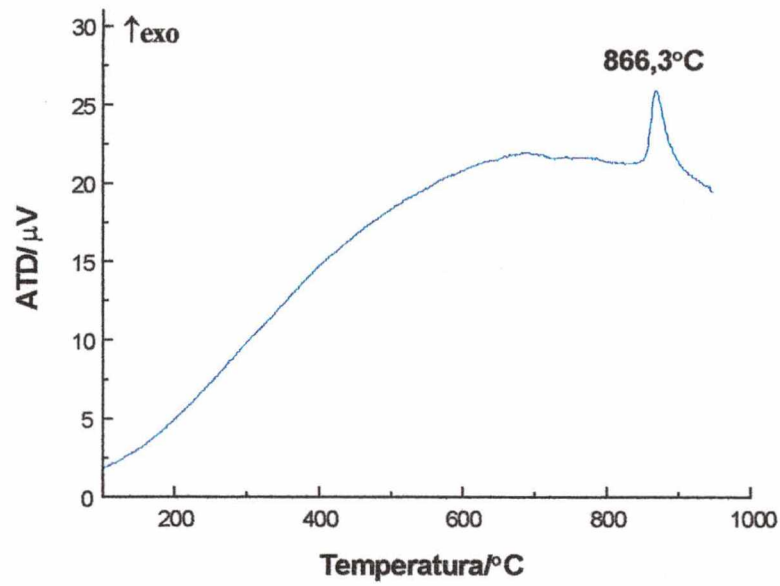


Figura 17 b - Temperatura de cristalização para amostra do vidro.

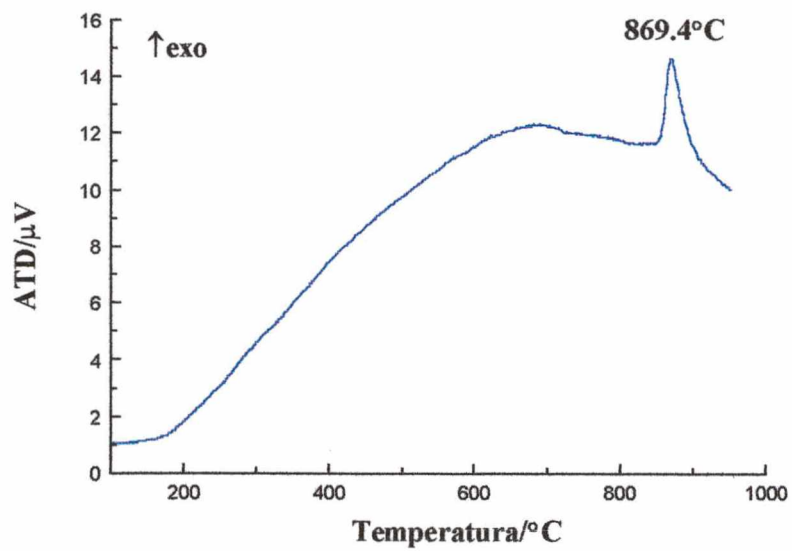
A partir desta análise também foi definida a temperatura de transição vítrea T_g . Como T_g não é definida por um ponto e sim por um intervalo foi considerada uma temperatura pertencente ao início deste intervalo 700°C .

Após a determinação das temperaturas de cristalização e de transição vítrea foram definidas as temperaturas de cristalização para amostras de vidro nucleadas (T_p). Foram realizadas 10 análises em amostras nucleadas por 1 hora a diferentes temperaturas a partir de T_g . Estas temperaturas variaram de 10 em 10°C de 720 à 810°C .

A figura 18 mostra as análises realizadas nas amostras de vidro nucleadas.

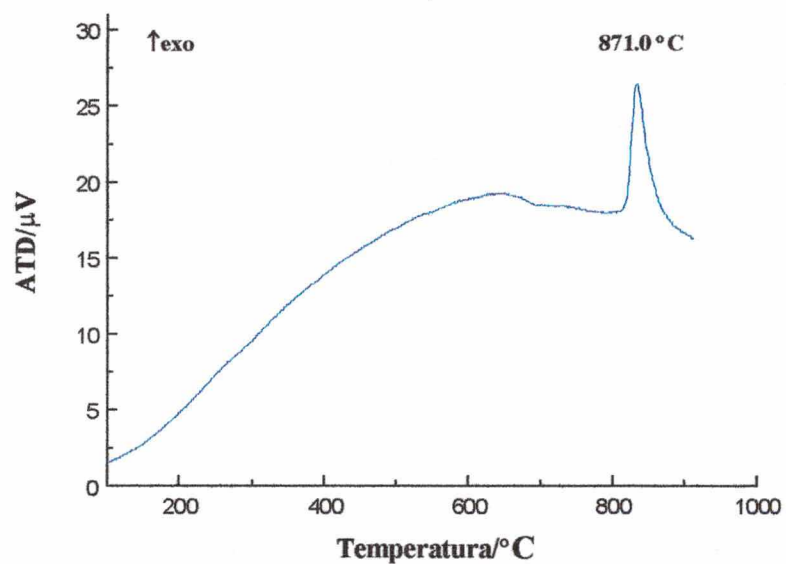


(a)

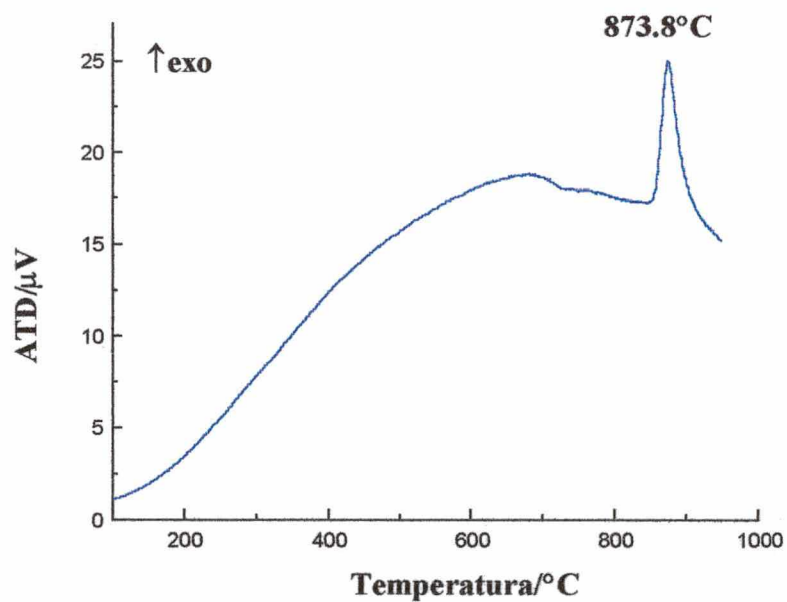


(b)

Figura 18 – Temperatura de cristalização para amostras nucleadas: (a) 720°C , (b) 730°C

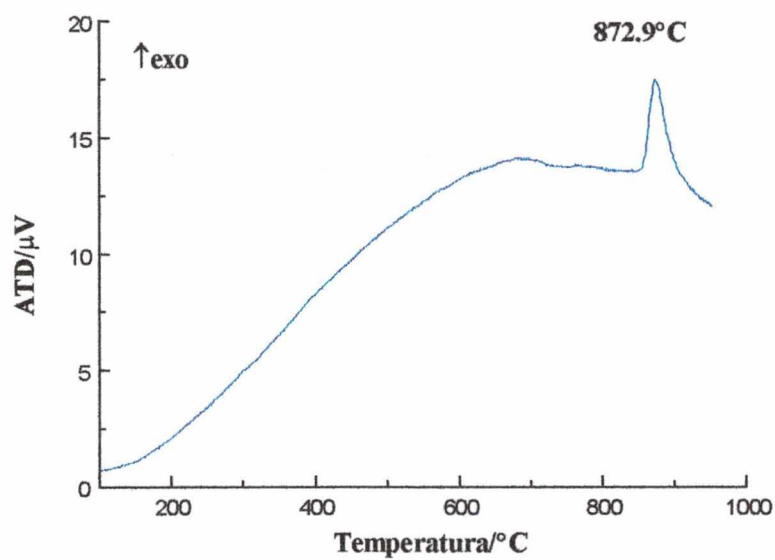


(c)

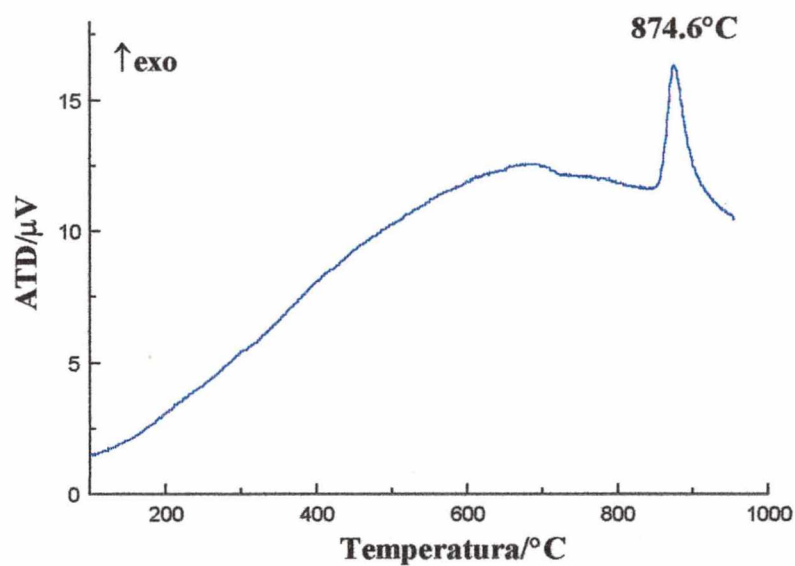


(d)

Figura 18 – Temperaturas de cristalização para amostras nucleadas: (c) 740 $^{\circ}\text{C}$, (d) 750 $^{\circ}\text{C}$.

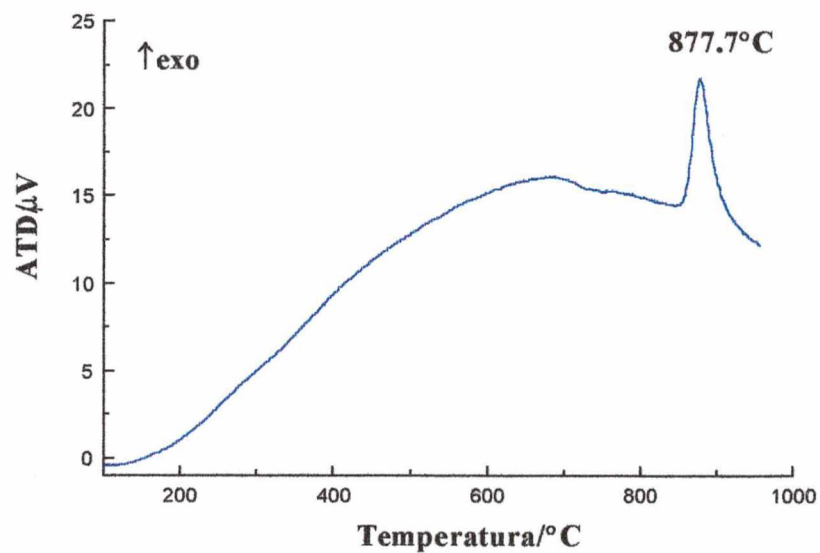


(e)

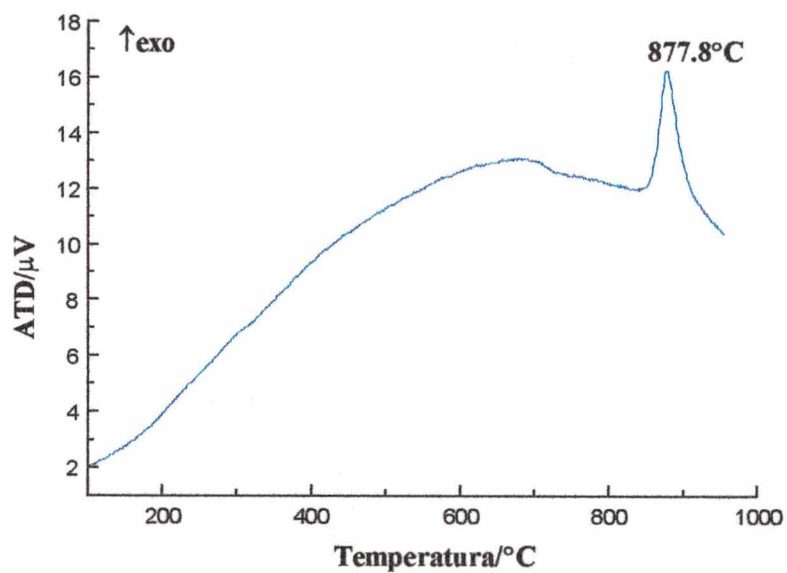


(f)

Figura 18 – Temperaturas de cristalização T_p para amostras nucleadas: (e) 760 $^{\circ}\text{C}$, (f) 770 $^{\circ}\text{C}$.

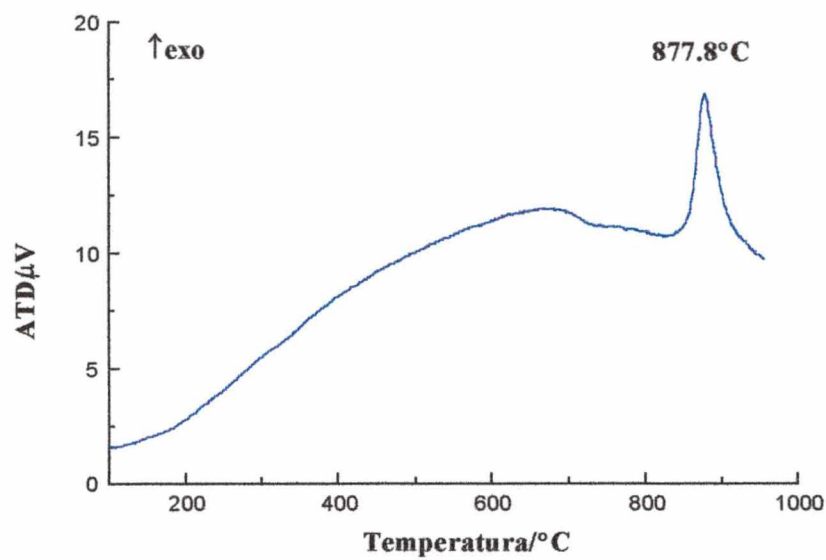


(g)

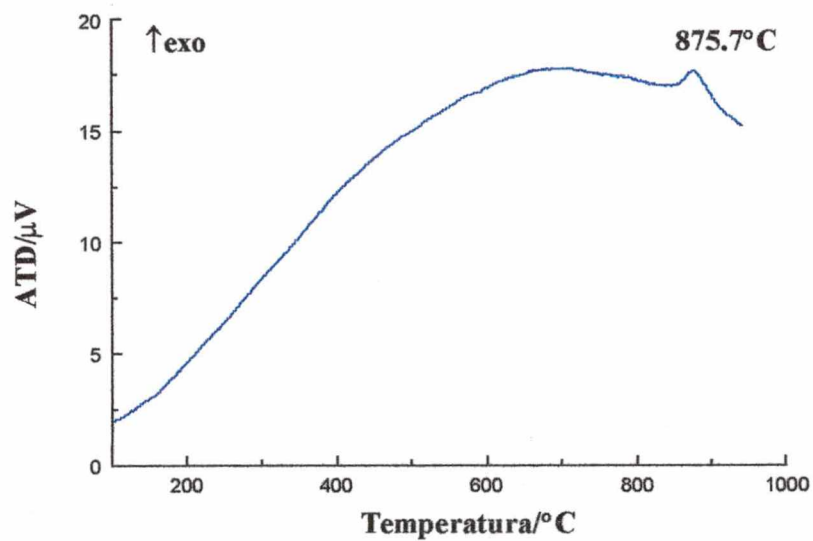


(h)

Figura 18 – Temperaturas de cristalização T_p para amostras nucleadas: (g) 780°C, (h) 790°C.



(i)



(j)

Figura 18 – Temperaturas de cristalização T_p para amostras nucleadas: (i) 800 $^{\circ}\text{C}$, (j) 810 $^{\circ}\text{C}$.

Analisando os diagramas obtidos verifica-se uma diferença de intensidade dos picos, esta diferença está relacionada com a energia de cristalização liberada. Comparando as duas últimas análises, Figura 18 i e j, verifica-se uma diferença de intensidade entre os picos, o que provavelmente é um indicativo de que a amostra nucleada a 810°C já havia iniciado o processo de cristalização.

A Tabela 6 mostra a síntese dos resultados obtidos das análises térmicas realizadas nas amostras (vidro) nucleadas, onde pode-se observar que a temperatura de cristalização variou de 866°C até um máximo de 877,8°C.

Tabela 6 – Síntese dos resultados obtidos por ATD

TEMPERATURA DE NUCLEAÇÃO [°C]	TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO [°C]
720	866,3
730	869,4
740	871,0
750	873,8
760	872,9
770	874,6
780	877,7
790	877,8
800	877,8
810	875,7

A curva para determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação (T_n), foi obtida após determinação da temperatura de cristalização do vidro (T_p') e das temperaturas de cristalização das amostras de vidro nucleadas (T_p), a partir da diferença entre $T_p' - T_p$ em relação temperatura de tratamento térmico. O maior valor desta diferença corresponde a temperatura de máxima taxa de nucleação, ou seja, onde ocorre maior formação de núcleos. A temperatura

de máxima taxa de nucleação é a temperatura onde a nucleação é favorecida, onde uma maior quantidade de núcleos são formados.

Pela curva ajustada pelo método Lorentz o valor máximo foi próximo a 720°C, temperatura que foi considerada como sendo a de máxima taxa de nucleação, Figura 19.

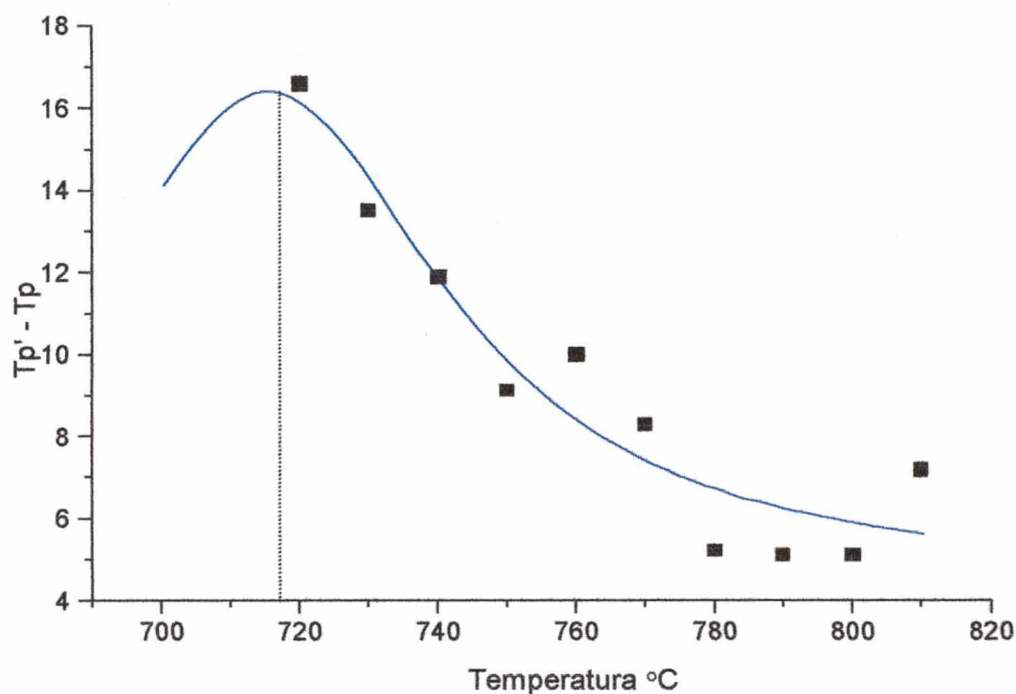


Figura 19 – Curva de temperatura de taxa máxima taxa de nucleação.

6.2.1 – Caracterização do vitrocerâmico

A partir da determinação das temperaturas de máxima taxa de nucleação e de cristalização obteve-se o vitrocerâmico e iniciou-se a caracterização do mesmo.

O vidro obtido foi submetido a tratamento térmico em duas fases: nucleado a 720°C por 1 hora e cristalizado a 883°C por 1 hora.

O vitrocerâmico obtido após tratamento térmico foi caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

- Fases cristalinas obtidas

A identificação das fases formadas foi realizada através de DRX.

A partir do difratograma apresentado na Figura 20, verifica-se que o vitrocerâmico é constituído por fases vítreas e cristalinas. As fases cristalinas identificadas foram Diopsita (silicato de cálcio magnésio ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, JCPDS 110654) e Augita (silicato e cálcio ferro magnésio ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, JCDPS 240203).

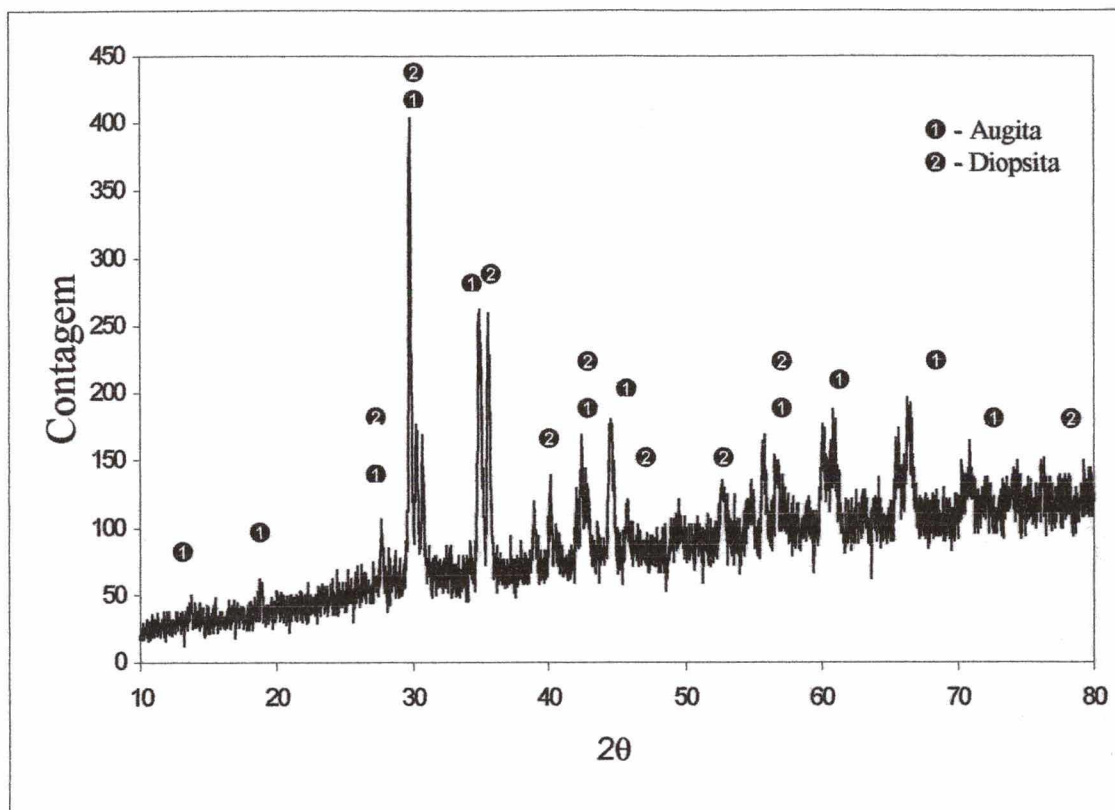


Figura 20 – Difratoograma de raios-x do vitrocerâmico

As Figuras a1 e a2 do anexo correspondem as cartas da Diopsita e da Augita para comparação com os picos encontrados para estas fases no difratograma do vitrocerâmico.

As fases cristalinas formadas pertencem ao sistema $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$, como mostrado na Figura 21.

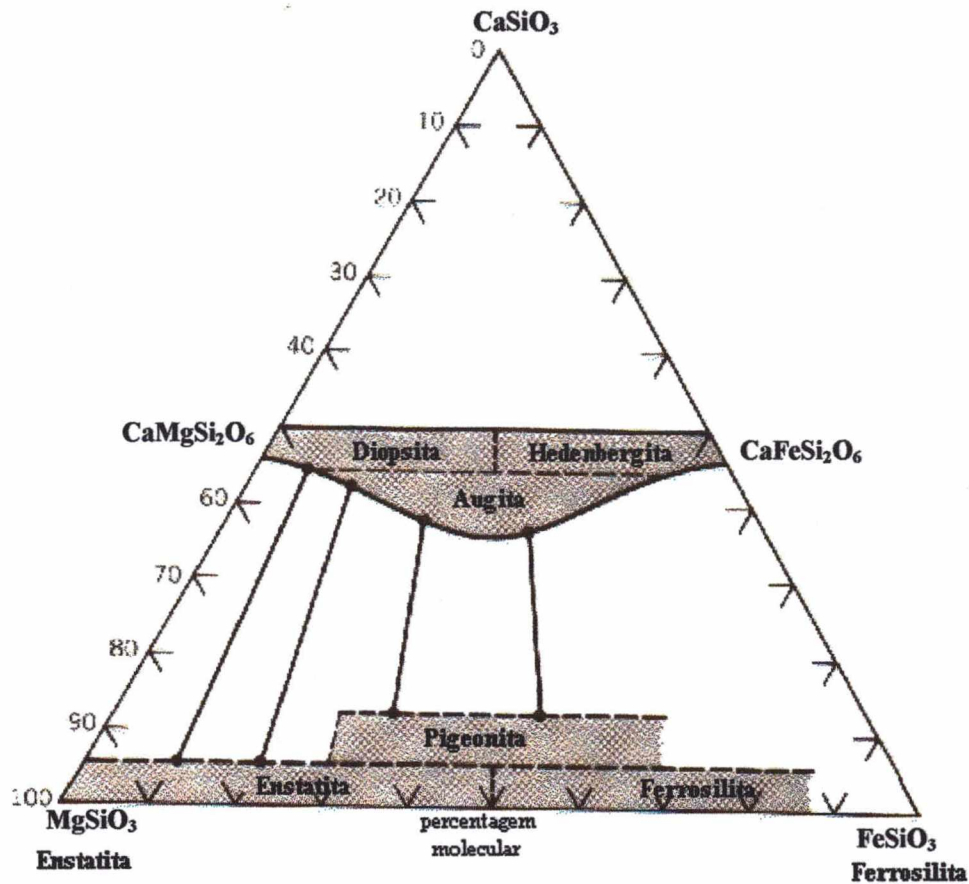


Figura 21 – Sistema CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3 , [Klein et al, 1993].

Estas fases são silicatos do grupo piroxênio. A composição química dos piroxênios pode ser expressa pela fórmula geral XYZ_2O_6 , onde X representa Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Li^+ , Y representa Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , e Ti^{4+} e Z representa Si^{4+} e Al^{3+} , [Klein et al, 1993]. Estes silicatos tem como característica permitirem substituição na sua formação.

Na formação da diopsita o Mg pode ser substituído pelo ferro em todas as proporções. A augita pode ser considerada como um membro intermediário na série diopsita, mas com alguma substituição, por exemplo de Na por Ca, Al por Mg ou Fe, Al por Si, [Klein et al, 1993].

- Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Através da Figura 22 a, verifica-se a presença de cristais distribuídos aleatoriamente por toda a matriz vítrea.

A figura 22 b com aumento de 6000 vezes, pode-se verificar claramente a presença dos cristais e da matriz vítrea.

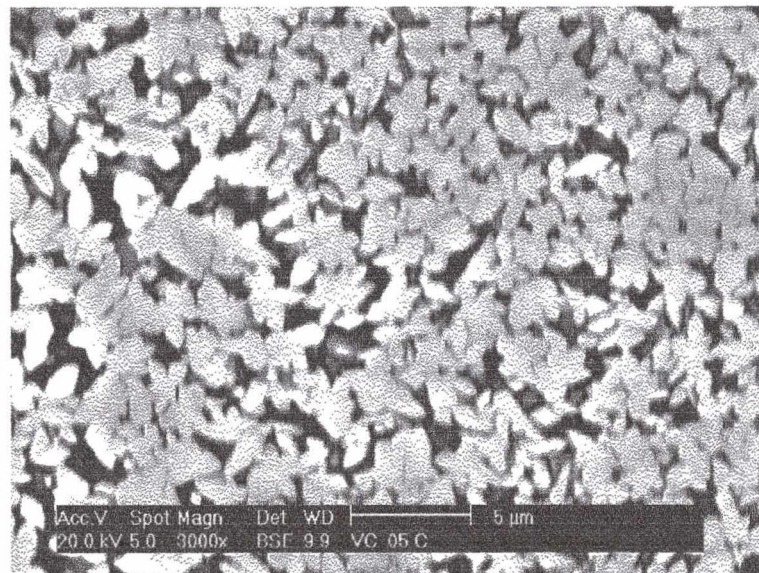


Figura 22 a – Micrografia do vidrocerâmico

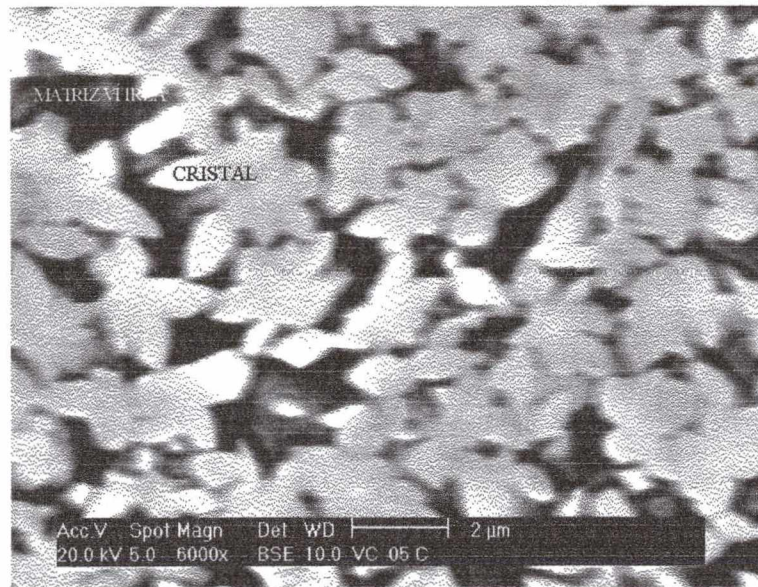


Figura 22 b – Micrografias do vidrocerâmico obtido.

- Microanálise

Com o auxílio de microsonda eletrônica (EDS) foi possível verificar as características da microestrutura em relação a composição química. Na Figura 23 a e b apresenta-se a análise química dos cristais formados e da matriz vítrea, respectivamente, indicando a presença dos elementos O, Mg, Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Al.

O perfil de concentração indicou que o Mn, Si, Ca, Ti e Fe estavam presentes em maior quantidade na matriz, o que pode ser confirmado através da Figura 23 b em função da intensidade dos picos.

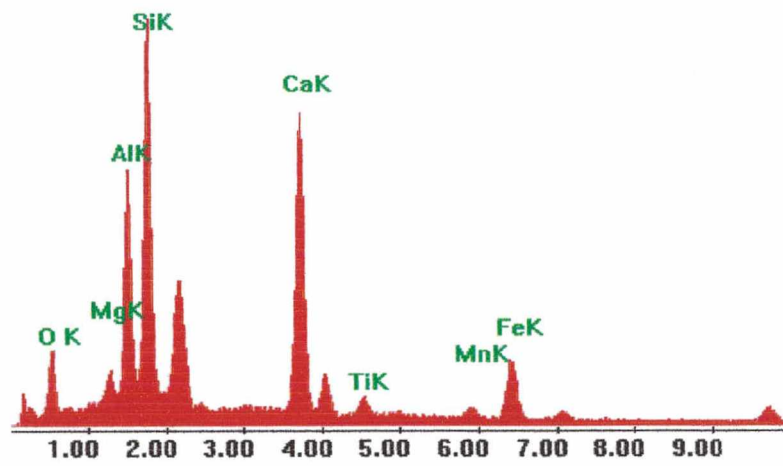


Figura 23 a – Análise química dos cristais.

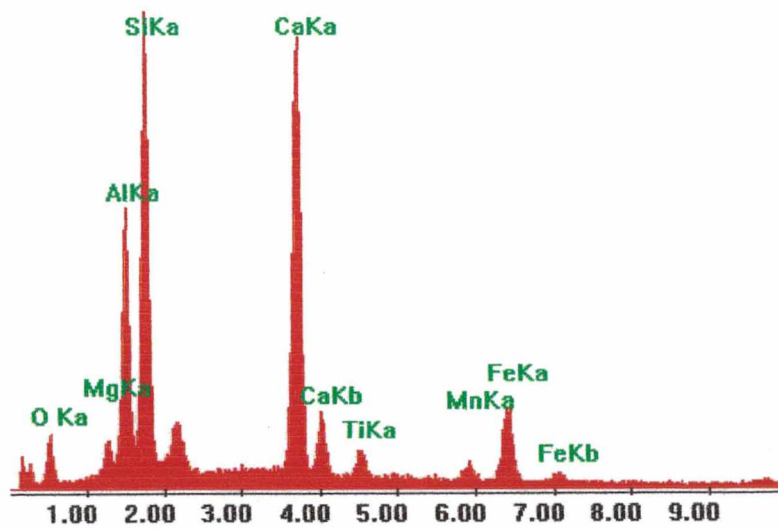


Figura 23 b – Análise química da matriz vítrea

7- CONCLUSÃO

Após a análise do conjunto de resultados obtidos verifica-se que o objetivo inicialmente proposto foi alcançado. Foi obtido um vitrocerâmico e o mesmo foi caracterizado quanto a microestrutura e fases formadas. Podendo então concluir que:

FORMULAÇÃO I

- A formulação I com 7% de escória a qual foi montada utilizando 65% da areia I não se mostrou adequada para o estudo proposto, provavelmente em função da presença do flúor.
- A escória de aciaria com a adição das matérias-primas utilizadas na formulação I não se mostrou adequada para obtenção de vidro e vitrocerâmico.

FORMULAÇÃO II

- A formulação II fundida na temperatura de 1500°C por 1 hora se mostrou adequada para o estudo, permitindo portanto a obtenção de material vitrocerâmico.
- A escória de aciaria com adição das matérias-primas selecionadas para a formulação II apresentou características constitucionais adequadas para a obtenção de vidro e vitrocerâmico.

- O vidro derivado de escória de aciaria em função da presença de alguns óxidos como Fe e Ti apresentou coloração escura.
- Os cristais formados estavam distribuídos aleatoriamente por toda a matriz vítrea.
- A análise química dos cristais e da matriz indicou a presença de Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, Si, O e Al. O perfil de concentração mostrou que estes elementos estavam em maior quantidade na matriz.
- As fases cristalinas formadas foram Diopsita ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) e Augita ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$).

8 – SUGESTÕES

- Estudar uma etapa de desferrização da escória;
- Verificar a adição de outras matérias-primas à escória;
- Determinar a resistência ao ataque químico e ao desgaste;
- Verificar a fração cristalina do vitrocerâmico;
- Verificar uma possível aplicação do vitrocerâmico como aditivo de massas cerâmicas e na formação de esmaltes ou fundente para cerâmica estrutural.

9 - BIBLIOGRAFIA

ABREU, J. C.; CARNEIRO, F. A. **Emprego de escórias siderúrgicas integradas na Engenharia Civil. Escórias Siderúrgicas: Caracterização e aplicação para a Indústria da Construção Civil.** In: 25^o Seminário de Redução e Matérias-primas resíduos na Siderurgia. Volta Redonda, RJ. Anais... p.363-381, 1994.

ARAÚJO, L. A. **Siderurgia.** Ed Lima Ltda. Volume II, São Paulo, 1967, p 181-188.

BAER, W. **Siderurgia e Desenvolvimento Brasileiro.** Zahar Editores, Rio de Janeiro, 1970. p. 22-37.

BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; **Kinetic Study of Surface Nucleated MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses.** Journal of Thermal Analysis, v.38, p.2639-2647, 1992.

BRANDA, F.; MAROTTA, A.; BURI, A. **A New Parameter to Evaluate Nucleacion in Glasses from DTA Curves.** Thermochemica Acta. v. 128, 1988, p. 39-43.

DONEDA, C. **Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência a abrasão.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1993.

DUAN, R. G.; LIANG, K. M. **A Study on the crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses.** Journal of Materials Processing Technology. v.75, 1998, p. 235-239.

FOLGUERAS, M. V. **Obtenção de vitrocerâmicos a partir de resíduos industriais de silicatos.** Proposta de Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1998.

FRANTSENYUK, L.I; BLINTSOVA, I.V; SEREDKIN, A. E. **Synthesis of Slag- glass Ceramics (review).** Glass and Ceramics. v. 53, n. 11-12, 1996, p. 356-361.

GEISELER, J. **Use of Steelworks Slag in Europe.** Waste Management. v. 16, n.1-3, 1996, p. 59-63.

GEYER, T.R.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A. C. F. **Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de escórias de aciaria na construção civil.** In: 51^o Congresso Anual da ABM. Porto Alegre, RS. Anais... v. 4, p. 305-314, 1996.

GROSSMAN, D. G. **Glass-Ceramic applications.** Advances in Ceramics – Nucleation and Crystallization in Glasses. v.4. Ohio: American Ceramic Society, Inc, p. 249-252, 1982.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization.** 1^a edição, Berlin: Springer, 1995.

JAMES, P. F. **Glass Ceramics: New compositions and uses.** Journal of Non-Crystalline Solids. v. 181, p.1-15, 1995.

JAMES, P. F. **Nucleation in Glass-forming System – A review.** Advances in Ceramics – Nucleation and Crystallization in Glasses. v.4. Ohio: American Ceramic Society, Inc, p. 1-25, 1982.

KLEIN, C; HURLBERT, C. S. **Manual of Mineralogy.** 21^a edição, John Wiley e Sons, Inc. New York, 1993.

MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. **Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis.** Journal of Materials Science. v. 16, p. 341- 344, 1981.

MIKHAIL, S. A.; TURCOTTE, A. M. **Thermal behaviour of basic oxygen furnace waste slag.** Thermochemica Acta. v. 263, p.87-94, 1995.

MONTEIRO, R. C. C.; GLASSER, F. P.; LACHOWSKI, E. E. **Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MO-Al₂O₃-SiO₂ (M= Mg, Zn) Glasses.** Journal of Materials Science. v.24, p.2839-2844, 1989.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio.** Ed. Conselho Superior de Investigaciones Científicas. 2^a ed. Madrid, 1985.

- NEVES, E. **Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1997.
- PANNHORST, W. **Glass Ceramics: State of the art.** Journal of Non-Crystalline Solids. v.219, p. 198-204, 1997.
- RÜSSEL, C. **Oriented crystallization of glass. – A review.** Journal of Non-Crystalline Solids. v.219, p.212-218, 1997.
- STRNAD, Z. **Glass Ceramics Materials: Liquid phase separation, Nucleation and Crystallization.** Czechoslovakia, 1986.
- TEICHERT, E. J. **Siderurgia: A fabricação do aço e sua transformação.** v. II, São Paulo, ed. Globo, p. 5-6, 1957.
- UHLMANN, D. R. **Crystallization and Glass formation.** Journal of Non-Crystalline Solids. v. 73, p. 585-592, 1985.
- USIMINAS, **Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S/A.** Internet Website www.usiminas.com.br, 1998.
- USIMINAS, **Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S/A.** Comunicação pessoal, agosto 1998.
- VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1973.
- VICENTE-MINGARRO, J. de; CALLEJAS, P.; RINCON, J. M. **Materiales Vitrocerâmicos: El Proceso Vitrocerâmico.** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. v. 32, n. 3, p. 157-167, 1993.
- VOGEL, W. **Freezing of a Melt to a Vitreous Solid.** Chemistry of Glass, Ohio: The American Ceramic Society Inc, p. 16-24, 1985.
- VOGEL, W. **Structure and Crystallization of Glasses.** Braunschweig. Pergamon Press, 1971.

VON KRÜGER, P. Panorama Mundial do Aproveitamento de Resíduos na Siderurgia.

Metalurgia e Materiais. Fevereiro, p. 116-119, 1995.

10 – ANEXO

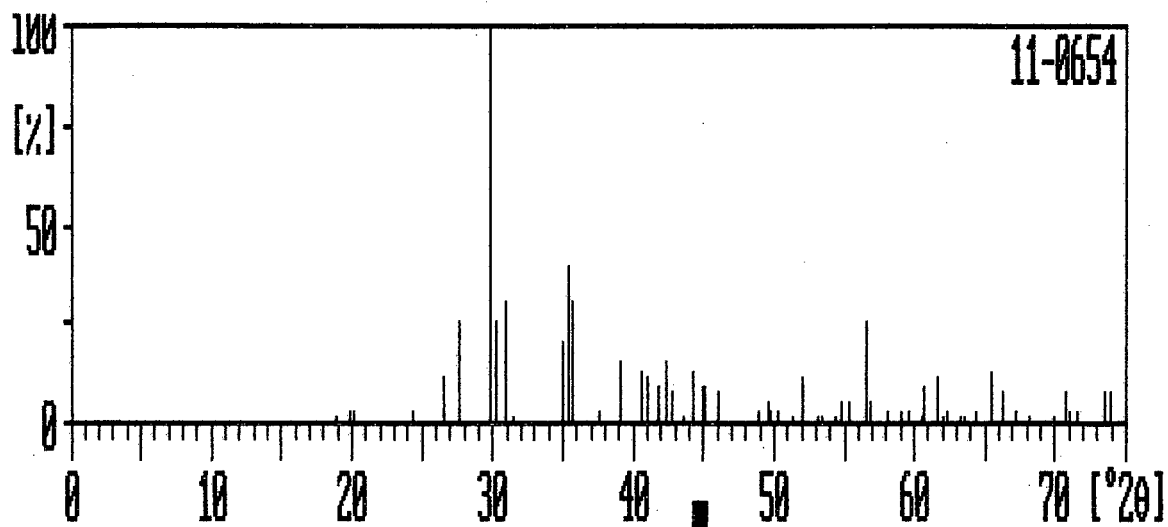


Figura a1 – Carta de difração da diopsita, [JCPDS]

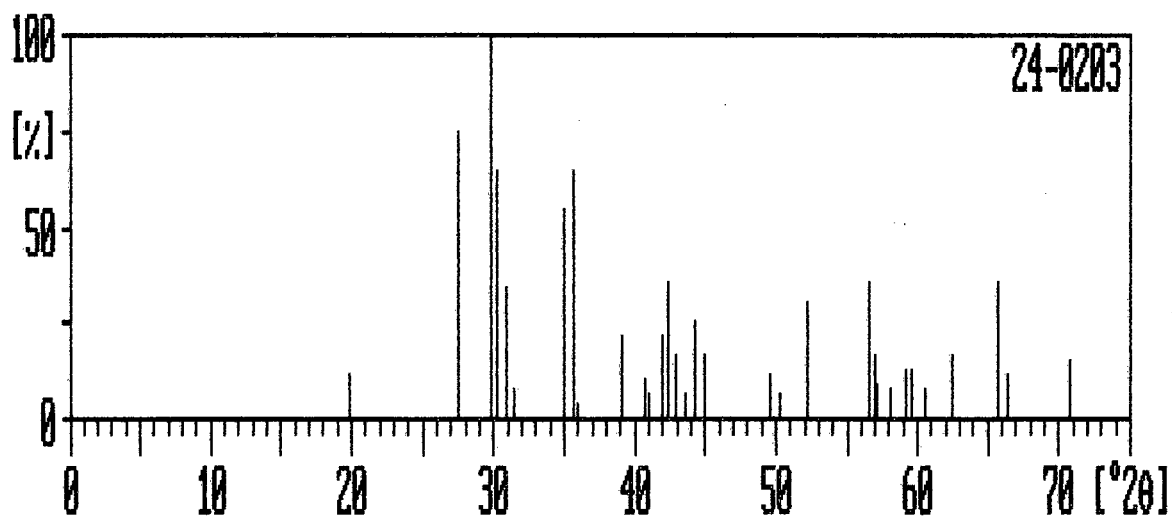


Figura a2 – Carta de difração da Augita, [JCPDS]