

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

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS A PARTIR
DE ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

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

MARLEY ANUCIAÇÃO MAGELLA

FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 1999.

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS A PARTIR
DE ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

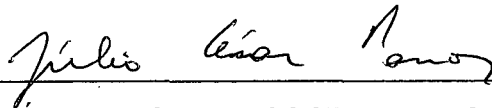
MARLEY ANUCIAÇÃO MAGELLA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

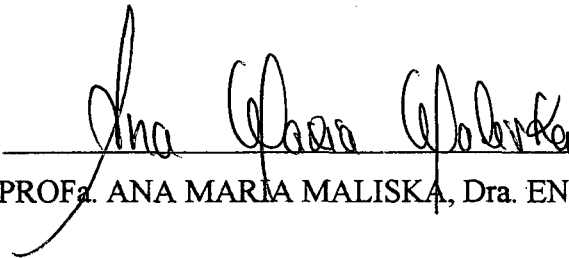


PROF. DR. -ING. HUMBERTO GRACHER RIELLA – ORIENTADOR

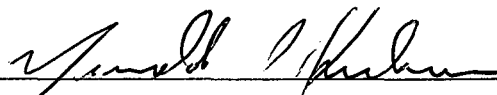


PROF. DR. JÚLIO CÉSAR PASSOS – COORDENADOR DO CURSO

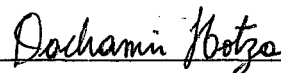
BANCA EXAMINADORA:



PROF^a. ANA MARIA MALISKA, Dra. ENG. - PRESIDENTE



PROF. NIVALDO CABRAL KUHNEN, Ph. D.



PROF. DACHAMIR HOTZA, Dr.-ING.

**Com carinho e admiração à minha
mãe Jandira e meu pai Raimundo
Xisto Magella (in memorian).**

AGRADECIMENTOS

A Deus pela coragem e persistência.

A minha família, que mesmo a distância sempre marcou presença, incentivando, apoiando e acreditando, tornando essa caminhada mais serena.

Ao professor Humberto Gracher Riella, pela proposição do tema, orientação e paciência durante a dissertação.

Ao Professor Gerson Corrêa Filho – ICMG, pelo incentivo e por intermediar o contato com a ACESITA.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Mecânica pela oportunidade de ingressar no curso.

A Companhia Aços Especiais Itabira – ACESITA e Bermix do Brasil pelo fornecimento do material para estudo.

Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica e ao Laboratório de Materiais e Corrosão do Departamento de Engenharia Química pela utilização das instalações.

Aos colegas e funcionários do LabMat pela convivência diária.

A Cristina Doneda, Elídio Angioletto, Cláudia Lira, Marilena Folgueras, Etney Neves e aos bolsistas do DRX, MEV e Análises Termofísicas, pelos esclarecimentos nos ensaios e resultados do trabalho através de seus conhecimentos.

Aos professores: Abelardo Alves de Queiroz, Júlio César Passos, Walter Weingaertner, Lúcio José Botelho e Fernando Cabral por compreenderem a importância da conclusão deste trabalho.

A CAPES, FAPEU e FEESC pelo apoio financeiro.

E a essas pessoas especiais: Glycia A. R. Menegasse, Lisiane Navarro, Rodrigo T. Zauberas, Carlos C. Bier, Nelson T., Rosimar M^a. Franzoi, Rosimeire Jerônimo, Eliene O. Lucas, Mara Mendes, Rubens M. Nascimento, Adelci, Jaime M. Oliveira, Fátima Bassetti, Oneida Bezerra e Morgana Moraes, minha inefável gratidão.

SUMÁRIO

	página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 – OBJETIVO	02
1.2 - ESTRUTURA DO TRABALHO	03
CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE DAS ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS	04
2.1 – RECICLAGEM	04
2.1.1 – Resíduos siderúrgicos	05
2.2 – ESCÓRIA SIDERÚRGICA	07
2.2.1 – Escória de alto-forno	07
2.2.2 – Escória de aciaria	10
2.2.3 – Subproduto da recuperação metálica em escórias	13
CAPÍTULO 3 – FRITAS CERÂMICAS	15
3.1 - FRITAS CERÂMICAS	15
3.2 - COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA	20
3.3. - CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS	22
3.4. - DETERMINAÇÃO DE FASES A PARTIR DO DIAGRAMA TERNÁRIO (FORMULAÇÃO – CÁLCULO TERNÁRIO)	23
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	26
4.2 – DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE MATÉRIAS-PRIMAS	30
4.3 – SEQÜÊNCIA DE OBTENÇÃO DO VIDRO E DO VITROCERÂMICO	33

4.3.1 – Obtenção do vidro	33
4.3.2 – Corpos de prova para ATD e dilatometria	34
4.3.3 – Preparação de corpos de prova para microscopia	34
4.3.4 – Verificação da tendência de cristalização	35
4.3.5 – Ensaio dilatométrico	36
4.3.6 – Ensaio de nucleação	36
4.3.7 – Tratamento de cristalização	37
CAPÍTULO 5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	38
5.1 – ENSAIO DE FUSIBILIDADE	38
5.2 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO VIDRO	40
5.3 – COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA DO VIDRO	42
5.4 – INVESTIGAÇÃO SOBRE A TENDÊNCIA DE CRISTALIZAÇÃO	43
5.4.1 – Análise por difratometria de raios-X do vitrocerâmico	48
5.5 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE MÁXIMA TAXA DE NUCLEAÇÃO	50
5.6 – VITROCERÂMICO OBTIDO DO AGREGADO DE ESCÓRIA	53
5.6.1 – Coeficiente de dilatação térmica do vitrocerâmico	53
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
6.1 – CONCLUSÕES	54
6.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57

CAPÍTULO 8 – ANEXOS 62

ÍNDICE DE FIGURAS

página

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Usos correntes e potenciais da escória de aciaria 12

CAPÍTULO 3

Figura 2 – Diagrama do processo de fabricação de fritas cerâmicas 17

Figura 3 – Curva de dilatação térmica de um vidro 21

Figura 4 – Obtenção das porcentagens de um ponto P no diagrama ternário 24

CAPÍTULO 4

Figura 5 – Difractometria de raios-X do RInox 28

Figura 6 – Distribuição do diâmetro de partículas..... 29

Figura 7 – Diagrama ternário identificando o ponto e a região de trabalho 31

Figura 8 – Ciclo de tratamento térmico para verificação da cristalização desenvolvida 35

Figura 9 – Ciclo térmico de nucleação e cristalização ao qual o vidro foi submetido 37

CAPÍTULO 5

Figura 10 – Determinação da temperatura de fusão da mistura por ATD	39
Figura 11 – Difratomia de raios-X do vidro obtido	39
Figura 12 – Segregação de fase contendo cromo (a) morfologia e (b) análise por EDS	40
Figura 13 – Análise do vidro por EDS apresentando os principais constituintes da mistura	41
Figura 14 – Segregação de fase contendo cromo após cristalização	42
Figura 15 – Tratamento térmico para verificação da cristalização desenvolvida	43
Figura 16 – Identificação da temperatura de cristalização por ATD do vidro temperado	44
Figura 17 – Micrografias do vidro após cristalização – tendência a cristalização volumétrica e superficial, (a) superfície da amostra e (b) centro da amostra	45
Figura 18 – Morfologia dendrítica desenvolvida pelos cristais (colunar e equiaxial)	46
Figura 19 – Difratomia de raios-X do vitrocerâmico	48
Figura 20 – Diagrama pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ no plano 5% de MgO	49
Figura 21 – Determinação da temperatura de transição vítrea por dilatomia	50
Figura 22 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados à 770 e 790°C	62
Figura 23 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados à 810 e 830°C	63
Figura 24 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados à 840 e 845°C	64
Figura 25 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova	

previamente nucleados à 850 e 860°C	65
Figura 26 – Temperatura de cristalização identificada por ATD do corpo de prova	
previamente nucleado à 870°C	66
Figura 27 – Representação gráfica da temperatura de máxima taxa de nucleação	52

ÍNDICE DE TABELAS

página

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Gerações e taxas de reciclagem de resíduos em uma usina siderúrgica a coque	06
Tabela 2 – Composições químicas de algumas escórias de alto-forno	08
Tabela 3 – Composição química típica de escórias de refino oxidante (FEA), refino redutor (FP) e escórias de aciaria à oxigênio (LD)	10

CAPÍTULO 3

Tabela 4 – Principais óxidos constituintes das fritas	19
---	----

CAPÍTULO 4

Tabela 5 – Composição nominal, em óxidos do RInox	27
Tabela 6 – Composição em óxidos do feldspato e da areia utilizados neste trabalho	29
Tabela 7 – Porcentagens de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e CaO como únicos componentes do sistema	30
Tabela 8 – Composição das matérias-primas, considerando os compostos com porcentagem maior ou igual a 1	33

CAPÍTULO 5

Tabela 9 – Análise por EDS do cristal e da matriz vítrea	45
Tabela 10 – Valores de T_p-T_p para as temperaturas de tratamento térmico	51

SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS

ATD		Análise Térmica Diferencial
DRX		Difração de Raios-X
EDS		Energy Dispersive Spectroscopy
FEA		Forno Elétrico a Arco
FRX		Fluorescência de Raios-X
HF		Ácido Fluorídrico
LabMat		Laboratório de Materiais
MEV		Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR		Norma Brasileira
RInox		Resíduo de Inox – subproduto da recuperação metálica em escória de aço inoxidável
T_c	[°C]	Temperatura de Cristalização
T_g	[°C]	Intervalo Térmico de Transição Vítea
T_L	[°C]	Temperatura Liquidus
T_n	[°C]	Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação
T_p	[°C]	Temperatura de Cristalização do Corpo de Prova Temperado
$T_{p'}$	[°C]	Temperatura de Cristalização dos Corpos de Prova Previamente Nucleados
T_w	[°C]	Temperatura de Amolecimento
TT		Tratamento Térmico

RESUMO

O subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis foi utilizado como matéria-prima para a produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Duas matérias-primas de baixo custo foram adicionadas ao subproduto para aumentar as proporções dos óxidos de silício e alumínio. O diagrama utilizado foi o pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ o plano 5% MgO. Foram utilizados 38% do subproduto na mistura de partida que foi fundida à 1500°C/2h. O vidro e o vitrocerâmico obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Dilatometria, Difractometria de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. As principais fases vitrocerâmicas identificadas foram anortita e diopsita. O vitrocerâmico apresentou tendência a cristalização volumétrica e superficial com cristais apresentando tamanho médio de 3 µm.

ABSTRACT

The by-product of the metallic recover in stainless steel slags was used as raw material for the production of glasses and glass-ceramic materials. Two raw materials of low cost were added to the by-product to increase the proportion of silicon and aluminum oxides. A diagram CaO-Al₂O₃-SiO₂ pseudo-ternary in the 5% MgO layer was used. The start mixture was added with 38% of the by-product and melted at 1500°C for 2 hours. The glass and the glass-ceramics obtained were characterized using the techniques of Differential Thermal Analysis, Dilatometry, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The main glass-ceramics phases identified were anortite and diopside. The glass-ceramic presented volumetric and superficial crystallization, with crystals of an average size of 3 µm.

1 – INTRODUÇÃO

Os benefícios proporcionados pelos novos produtos, como conforto, rapidez nas comunicações e tantas outras conquistas, levam a uma das maiores preocupações atuais, a geração e eliminação de resíduos em geral – e dos industriais em particular –, que continuam a acumular-se, fruto do desenvolvimento da civilização a que pertencemos.

No contexto de equilíbrio no consumo e na conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem de materiais exerce um papel importante na economia de jazidas escassas de matéria-prima bruta, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia, gerando um ritmo de produção de matéria-prima básica mais adequado ao ritmo de consumo de bens e de serviços pela sociedade.

A reciclagem de resíduos tem ocupado papel de grande destaque dentre pesquisas desenvolvidas nestes últimos anos, principalmente em nível internacional devido à possibilidade de solucionar problemas tanto de caráter econômico, tecnológico e consumo energético como de ordem ambiental.

Buscando solucionar o problema da redução da geração de resíduos em seus processos produtivos e a melhor maneira de reaproveitá-los evitando assim o armazenamento inadequado, as empresas têm investido em instituições de ensino e pesquisa para juntas solucionarem essa problemática.

Tomando como exemplo o setor siderúrgico, são inúmeros os resíduos gerados no fluxo produtivo. Da produção do ferro gusa à produção do aço, é gerado cerca de 75% do total de resíduos de uma usina, que correspondem às escórias de alto-forno (redução) e de aciaria (refino) (Ribeiro, 1998).

As primeiras (de alto-forno), há mais de um século vem sendo utilizadas na produção de cimento, constituindo sua aplicação predominante. As escórias de aciaria, devido à utilização de CaO nas etapas de refino do aço e permanência da mesma sem reagir ao final do processo, apresentam o inconveniente da expansão por umidade. De acordo com a aplicação a que se destinam, como por exemplo, pavimentação de rodovias ou como lastro ferroviário, essa característica inviabiliza sua utilização, uma vez que necessitam de um período de 3 a 12 meses para que ocorra a estabilização da cal evitando a sua desagregação.

As escórias de aciaria apresentam-se com teor considerável de Fe que é separado magneticamente e novamente incorporado no fluxo produtivo, seja como carga metálica nos altos-fornos, na produção de sinter ou mesmo nos processos de refino (Pereira, 1994). Após recuperação da fração metálica, as principais aplicações encontradas para o subproduto são a agroindústria, a indústria de construção civil e a indústria cimenteira.

1.1 - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa de aplicação ao subproduto da recuperação metálica. Desta forma, três aspectos de abrangência da reciclagem são atingidos: ambiental, econômico e tecnológico. O trabalho consiste da caracterização do subproduto, verificando a possibilidade de sua utilização como matéria-prima na produção de fritas cerâmicas. As fritas cerâmicas caracterizam-se por admitir em sua composição as mais variadas matérias-primas, desde que contenham um determinado óxido da sua constituição (Sánchez, 1997).

1.2 – Estrutura do trabalho

Os capítulos 2 e 3 dedicam-se a uma revisão bibliográfica dos principais assuntos que envolvem esse trabalho, ou seja, reciclagem, resíduos e escórias siderúrgicas, fritas cerâmicas, coeficiente de dilatação térmica e diagramas ternários.

No capítulo 4 está apresentada a metodologia adotada nos procedimentos experimentais, desde a preparação da matéria-prima para fusão, os tratamentos térmicos para nucleação até a caracterização do produto.

No capítulo 5 estão apresentados e discutidos os resultados obtidos na fusão. As transformações térmicas do vidro obtido e dos corpos de prova nucleados quanto às suas temperaturas de cristalização estão caracterizadas nos resultados de Análise Térmica Diferencial. A existência de separação de fases no vidro e a constituição mineralógica do vitrocerâmico são analisadas por difratometria de raios-X. A microestrutura foi observada em micrografias e espectros do vidro e do vitrocerâmico, obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a uma microsonda para análise química da área observada. Os coeficientes de dilatação térmica do vidro e do vitrocerâmico são analisados por dilatométrica.

Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões sobre a utilização do subproduto como matéria-prima na produção de vidro, vitrocerâmico e a possibilidade de sua utilização na produção de fritas cerâmicas. Ainda são sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar o presente trabalho.

2 – ESTADO DA ARTE DAS ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS

2.1 – Reciclagem

As atividades industriais produzem uma determinada quantidade de substâncias (resíduos) não inerentes aos objetivos da produção em si. Desta forma, sendo a emissão de efluentes (sólidos, líquidos ou gasosos), uma consequência do processo produtivo, o principal problema é a redução dos impactos ao meio ambiente pela redução das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o caminho a ser seguido é o da reciclagem (Kruger, 1995).

A reciclagem pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinados à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia (Estrella, 1996) e (Oliveira, M. B., 1998).

No contexto da reciclagem, é importante a correta definição de termos como: resíduo, rejeito e subproduto. O termo *resíduo* é utilizado para designar o que resta de um processo produtivo. Quando não existe aplicação para os mesmos, tem-se o que se chama *rejeito*. Mas, desde que já se conheça uma aplicação para esses resíduos, os mesmos passam a ser classificados como *subprodutos*. Embora caracterizados como subprodutos, são na realidade importantes matérias-primas para uma série de outras indústrias, atuando como fonte alternativa de receitas, ajudando também, na preservação do meio-ambiente.

Do ponto de vista ecológico, a reciclagem é uma forma de evitar os inconvenientes que a disposição ou estocagem de resíduos causa à comunidade e às empresas geradoras. Com restrições cada vez mais rigorosas, a disposição de resíduos chega em alguns casos, à proibição, como por exemplo por parte das comunidades, que não permitem, em geral, a construção de

aterros em suas vizinhanças. Também, a inexistência de terrenos disponíveis para construção de aterros dentro de um raio economicamente viável para as empresas, e a exigência por parte de órgãos de meio ambiente, de segurança crescente para permitir a instalação de aterros, encarecem sobremaneira a construção dos mesmos, tornando a disposição adequada de resíduos uma fonte de preocupações cada vez maior para as empresas (Chehebe, 1994).

Assim, a redução das quantidades descartadas passa a ser não mais uma solução para a geração de resíduos, mas, pura e simplesmente uma etapa de um processo de reciclagem.

2.1.1 - Resíduos siderúrgicos

Através de uma visão ecológica, a indústria siderúrgica pode ser definida como uma grande produtora de resíduos que também produz ferro gusa, aço, chapas metálicas e outros produtos (D'Abreu, 198-). Esse segmento industrial, durante os diversos estágios de produção de aço gera resíduos, tais como:

- gases de coqueria, alto-forno e aciaria a oxigênio;
- *resíduos sólidos industriais (escórias, pós, lamas, carepas e sucatas de geração interna);*
- efluentes líquidos;
- resíduos sólidos sociais (lixo e esgoto).

Muitos dos resíduos, tais como finos de pelotas e de sinter, moinha de coque ou sucata de aço, são recuperados com muita frequência. Algumas usinas recuperam diversos outros materiais, como pó do despoeiramento de coqueria, que podem ser adicionados na mistura de carvões ou na mistura a sinterizar. Esses materiais deixaram de ser considerados como rejeitos e fazem parte das “entradas” de rotina de diversos processos.

Apesar da adoção de novas tecnologias, menos poluentes e energeticamente mais eficazes, a geração e captação de uma grande variedade de resíduos deixa a siderurgia mundial com o ônus da gestão de milhões de toneladas anuais desses materiais.

A geração média de resíduos na indústria siderúrgica brasileira gira em torno dos 650 kg para cada tonelada de aço produzida. Considerando uma produção nacional de 26 milhões de ton./ano de aço, a geração total de resíduo chega a 16 milhões e 900 mil ton./ano (Silva, 1999). A Tabela 1 apresenta as gerações e as taxas de reciclagem de resíduos de uma usina siderúrgica (D'Abreu, 198-).

Tabela 1 – Gerações e taxas de reciclagem de resíduos em uma usina siderúrgica a coque (D'Abreu, 198-)

Resíduos	kg/t aço líquido	%	Proporção reciclada
Moinha de apagamento	14,1	2,0	0
Escória de alto-forno	309,1	44,3	100
Pó de alto-forno	11,6	1,7	100
Lama de alto-forno	4,2	0,6	0
Escória de dessulfuração	15,9	2,3	100
Escória de LD	121,1	17,3	100
Lama grossa de aciaria	7,8	1,1	60
Lama fina de aciaria	49,1	7,0	0
Carepa	25,2	3,6	100
Outros resíduos	140,0	20,1	85
Total	698,1	100,0	64,5

Pela tabela apresentada se observa que numa indústria siderúrgica são produzidos diversos resíduos, sendo que até o presente estado da arte, os que têm maiores aplicações são as escórias de alto-forno e aciaria. Elas representam mais de 50% do total de resíduos de uma usina, e são as responsáveis pela qualificação dos resíduos de usinas siderúrgicas como volumosos e de baixa toxidez (Kruger, 1995) e (Ribeiro, 1998). Para uma produção mundial de 700 Mt de aço/ano, estima-se que a geração mundial de escórias seja de 200 Mt/ano.

Trataremos a seguir das escórias siderúrgicas, pela sua representatividade no total de resíduos gerados, sem no entanto, desconsiderar a importância dos demais resíduos.

2.2 - Escória siderúrgica

Escória é o termo utilizado para definir o resíduo gerado na redução do minério de ferro para a obtenção de ferro gusa, ou o resíduo gerado no refino do ferro gusa para a produção do aço. Ocorre pela fusão ou refusão desses materiais juntamente com um fundente em temperaturas elevadas. Tem como uma das funções proteger o revestimento refratário do forno ou conversor.

2.2.1 - Escória de alto-forno

A geração mundial de escória dos altos-fornos, para uma produção anual de aço líquido da ordem de 700 milhões de ton., é de cerca de 120 Mt (Pereira, 1994).

As taxas de geração de escória dependem da composição química das matérias-primas, ou seja, a quantidade de escória gerada aumenta proporcionalmente em relação à quantidade de ganga existente no minério.

Consiste principalmente de sílica e alumina do minério e do coque, combinada com óxidos de cálcio e de magnésio dos fundentes. Apresenta como constituintes menores os óxidos de ferro, manganês e titânio, assim como compostos contendo enxofre, conforme é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composições químicas de algumas escórias de alto-forno

Composto (%)	* Escórias ACESITA		Escória COSIPA AF (coque)
	AF-I (c.v.)	AF-II (coque)	
CaO	38	43	42
SiO ₂	45	37	35
MgO	6	7	8
Al ₂ O ₃	8	11	12
FeO	0,3	0,2	-
MnO	1	0,6	1,1
TiO ₂	-	0,4	1,4
S (principalmente como CaS)	0,04	0,8	1,4

* AF-I (c.v.) – Alto-Forno I, tendo como combustível o carvão vegetal
AF-II (coque) – Alto-Forno II, tendo como combustível o coque

A qualidade do gusa produzido está diretamente relacionada com a estabilidade das características da escória formada, principalmente, de seu poder de incorporar compostos como CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO, P₂O₅, Na₂O e K₂O. Desta forma, é fundamental para a qualidade do ferro gusa produzido, que seja feito controle da escória, pela composição química, ponto de fusão e viscosidade.

A diferença entre as escórias dos altos-fornos a carvão vegetal e a coque está na basicidade, ou seja, a considerável porcentagem de sílica presente nas primeiras proporcionam-lhe o caráter ácido, ao contrário das escórias de alto-forno a coque que apresentam caráter básico.

As propriedades físicas da escória de alto-forno, como densidade, granulometria, propriedades estruturais, variam de acordo com a maneira com que a mesma é obtida: resfriada ao ar, expandida ou granulada.

Para ser resfriada ao ar, a escória líquida escoava para um poço adjacente ao alto-forno ou é despejada em um poço situado a alguma distância desse equipamento. A solidificação ocorre nas condições atmosféricas normais, e o resfriamento pode ser acelerado por aspersão de água. Após

resfriamento, a escória é britada e classificada granulometricamente. Apresenta alta resistência à abrasão que favorecem sua utilização na construção de rodovias.

Já a escória expandida é formada pelo tratamento com quantidades controladas de água. Esta forma de solidificação aumenta a natureza vesicular (formação de bolhas – poros) da escória, originando um material leve, que é em seguida moído e classificado granulometricamente. Apresenta as mesmas características de durabilidade da escória resfriada ao ar e é empregada na produção de concreto leve, de emprego estrutural, e como enchimento de pisos. As propriedades de isolamento térmico do concreto leve são excelentes, além de exibirem elevada resistência ao fogo. O concreto estrutural obtido, tem elevada resistência mecânica, grande durabilidade e baixa condutibilidade térmica.

A escória granulada é produzida por imersão rápida em água. Trata-se do processo mais rápido de resfriamento, resultando em pouca ou nenhuma cristalização. Devido a sua excelente hidraulicidade, é utilizada na produção de cimento, base de rodovias ou como agregado, em concreto. Pode ainda ser empregada como neutralizante no condicionamento de solos, pela ação efetiva de seus silicatos e alumino-silicatos de cálcio e de magnésio, além da pequena quantidade de boro, manganês, titânio e enxofre, que estimulam o crescimento das plantas (Pereira, 1994).

Pelo exposto, a escória de alto-forno pode ser considerada um resíduo para o qual existe uma solução de reciclagem de caráter definitivo e satisfatório. Sua faixa de composição corresponde à do cimento, e, quando resfriada bruscamente, tem propriedades hidráulicas. Isso favoreceu a utilização da escória de alto-forno na produção de cimento, o que vem ocorrendo há mais de um século, constituindo a aplicação predominante. Aplicações menores para esta escória são como isolante térmico, internamente, e como componente da mistura parcial da sinterização (Kruger, 1995).

2.2.2 - Escória de aciaria

A conversão de gusa em aço, envolve a remoção de várias impurezas e o controle da composição final. O refino ocorre com o emprego da cal, sob condições oxidantes, de tal maneira que carbono, silício, manganês, enxofre e fósforo oxidam-se, formando gases ou passando para a escória. Uma grande quantidade de sucata de qualidade na carga do conversor é utilizada para diminuir a geração de escória. O contrário ocorre quando a proporção de gusa é elevada (Pereira, 1994). A Tabela 3 apresenta a composição química de algumas escórias de aciaria.

Tabela 3 – Composição química típica de escórias de refino oxidante (FEA), refino redutor (F.P) e escórias de aciaria à oxigênio (LD)

Composição Química	FEA(%)	FP(%)	LD(%)
CaO	33	50	35
SiO ₂	17	22	15
MgO	10	10	6
MnO	5	2	4
Al ₂ O ₃	6	6	4
FeO	30	2	8

FEA: Forno Elétrico a Arco; FP: Forno Panela; LD: Lins Donawitz

A escória de aciaria é normalmente vazada em panelas e descarregada em locais onde pode solidificar em forma cristalina. Vem acompanhada por um elevado teor de ferro, o qual é separado magneticamente. A fração recuperada (30% da geração de escória) é empregada na sinterização, no alto-forno e nos processos de refino - aciaria (Pereira, 1994).

Sua estocagem é feita em pátios sob forma de pilhas, a “céu aberto”, por alguns meses, e submetida a todas as formas de condições atmosféricas. Nessas condições, a cal, que participa do processo e permanece como matéria-prima não reagida, hidrata-se e é convertida com o dióxido de carbono do ar em bicarbonato. A hidratação causa expansão e desagregação da escória (Pereira (1994) e (D’Abreu, 198-)).

Essa característica da escória de aciaria – expansão por umidade -, torna sua utilização inviável, em aplicações como pavimentação rodoviária, ou como lastro ferroviário. Isso porque, é necessário um período que varia de 3 a 12 meses para estabilização da cal. No processo de estabilização, toda a cal livre se transforma em hidróxido de cálcio, e, uma vez que toda a cal livre tenha reagido, fica garantida a estabilização do agregado da escória (D'Abreu, 198-).

As características das escórias (densidade, granulometria, propriedades estruturais) variam de acordo como é feito o resfriamento. A escória fundida ao sair do forno à temperatura de 1500°C pode ser submetida a diferentes processos de resfriamento. Esses processos são normalmente utilizados para as escórias de alto-forno (Geyer, 1996) e (Geyer, 1997), conforme mencionado no item anterior.

As escórias de aciaria têm como destinação mais comum a de agregado na construção civil, na pavimentação de estradas de rodagem e como lastro de ferrovias, sendo que para estas duas últimas ela deve passar antes pelo período de estabilização.

Sua utilização como fertilizante tem caído, devido à redução do fósforo carregado no conversor, tanto pelo emprego de minérios de baixo fósforo quanto pelo incremento da desfosforação do gusa.

Como corretivo de solo, ela tem sido usada, após moagem da escória resfriada ao tempo. Neste caso, sendo a taxa de incorporação ao solo lenta, é usada, preferencialmente, em culturas de ciclo longo (Kruger, 1995).

As aplicações apresentadas referem-se às escórias do conversor LD. As escórias de aciaria elétrica têm características químicas semelhantes, sendo adequadas para utilização como leito de estradas de rodagem e de ferro. Entretanto, devido às características da operação, que torna a granulação problemática, grande parte é descartada. Devido a problemas ambientais, devem ser descartadas em local adequado, com recobrimento do solo em um filme impermeável, permitindo que o lixiviado seja coletado e tratado.

Na Figura 1, são mostrados os aspectos potenciais do uso da escória de aciaria e as utilizações já existentes.

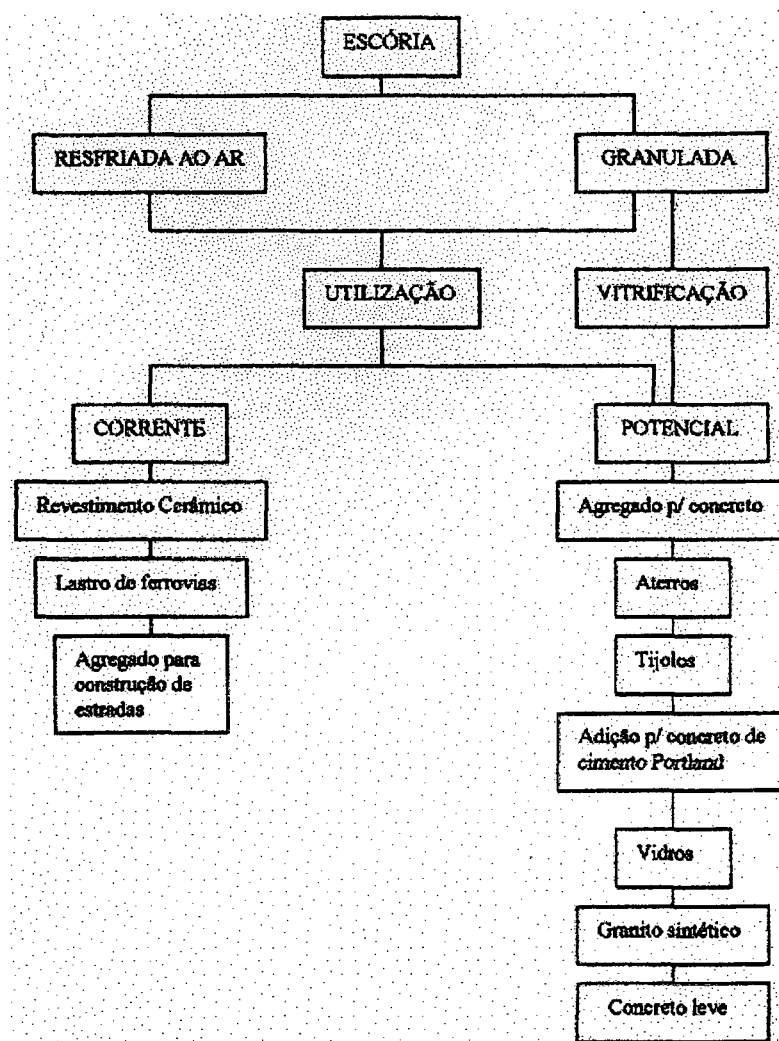


Figura 1 – Usos correntes e potenciais da escória de aciaria (Geyer, 1996).

Considerando uma média mundial de 120 kg/t de aço líquido e uma produção anual de 700 Mt de aço, a geração de escória de aciaria a nível mundial é de 85 Mt por ano (Pereira, 1994).

2.2.3 - Subproduto da recuperação metálica em escórias

O objetivo da recuperação metálica é aproveitar ao máximo os metais contidos na escória visando sua reutilização na produção de aço, reduzindo o custo das matérias-primas e evitando a exploração de recursos naturais. Do processo de recuperação metálica obtém-se como subproduto uma massa de óxidos, não poluente e com aplicação econômica.

Dependendo do equipamento utilizado na fabricação do aço, a escória, por apresentar densidade menor sobrenada o banho metálico, podendo ser vazada primeiro (FEA), ou depois do metal (LD). O vazamento é feito em potes e a escória é transportada imediatamente para a área de resfriamento e manuseio. Nesse local, a escória é descarregada em baias, onde por um período de aproximadamente 8 horas é submetida a um resfriamento com água e então se desintegra. Após o resfriamento, ela é retirada das baias e é processada através de coleta manual da fração metálica graúda (acima de 120 mm). O restante é enviado para processamento para recuperação dos finos.

A recuperação metálica é realizada por processo gravimétrico, proporcionado pela diferença de gravidade específica entre a fração metálica e a massa de óxidos da escória. Neste processo, até 99% do metal contido na escória pode ser recuperado. O concentrado recuperado é reutilizado no processo de fusão e refino de aços especiais, como inoxidável ou aço-ligas, dependendo do teor dos metais de maior valor, como níquel e cromo. Por se tratar de um processo à úmido, a massa de escória, “isenta” de metais é depositada em um tanque de decantação para recuperação da água. Quando esse tanque está cheio, a massa de escória, chamada “agregado” devido a nova aplicação obtida após o processamento, é retirada e estocada em pilhas para drenagem.

O agregado com tamanho de partícula de 0 a 8 mm apresenta pH básico, em torno de 12, permitindo sua utilização como corretivo de solos, agente neutralizador de águas ácidas,

cobertura diária de depósitos de lixo municipal, além das aplicações na construção civil, como aterro, bases de estrada, matéria-prima de blocos de concreto. A sua utilização como fertilizante está condicionada a sua classificação como Resíduo Inerte - Classe III, conforme limites definidos na NBR-10004 (i.v.).

3 – FRITAS CERÂMICAS

3.1 – Fritas cerâmicas

As fritas cerâmicas são materiais de natureza vítrea, particulados, obtidos pela fusão de matérias-primas em temperaturas elevadas. Ao final do processo de fusão, a massa fundida é submetida a um resfriamento brusco em água ou ar, originando a frita propriamente dita.

Os vidros, materiais que dão origem às fritas, são líquidos que foram resfriados abaixo do seu ponto de fusão, sem no entanto, sofrer cristalização. Embora apresentem-se sólidos à temperatura ambiente, os vidros não mostram a estrutura cristalina característica dos sólidos (Van Vlack, 1973).

Navarro (1985), apresenta diversas definições de vidro, assim como outros autores, mas três particularidades comumente mencionadas auxiliam na definição: (1) formam-se a partir de um líquido super-resfriado altamente viscoso; (2) apresentam um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que o diferencia da ordenação de longo alcance dos materiais cristalinos; e, (3) não apresentam uma temperatura de fusão definida, conhecida como “temperatura de liquidus”, mas sim um intervalo de temperatura, que compreende a formação do líquido super-resfriado e o material vítreo, conhecido como “intervalo de transição vítrea”.

O estado vítreo é melhor compreendido quando se considera o vidro como um sólido que reteve as características geométricas a nível molecular do líquido do qual teve origem, mas cuja estrutura ficou congelada devido à perda de mobilidade atômica de seus constituintes.

As principais razões para a utilização de fritas são as seguintes:

⇒ converter os componentes solúveis em água (carbonatos alcalinos, nitratos, boratos), presentes nas matérias-primas que serão utilizados para obter os recobrimentos cerâmicos em um vidro

insolúvel mediante a fusão com outros componentes. Se materiais solúveis são utilizados na preparação de esmaltes, os mesmos são carregados para o interior do corpo cerâmico durante o estágio de aplicação. O esmalte ficará debilitado em relação a esses constituintes e problemas futuros ocorrem durante a secagem, quando os sais solúveis tendem a migrar de volta à superfície.

⇒ A homogeneidade de composição, pois as matérias-primas que são transformadas em fritas fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima mais baixos que as matérias-primas que não foram submetidas a este processo, conferindo uma textura superficial mais lisa e brilhante ao vidrado;

⇒ a utilização de matérias-primas fritadas reduz a temperatura e/ou tempo de queima dos vidrados, pois possibilita o emprego de composições com quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 mais elevados. Isso permite obter vidrados com propriedades mecânicas e químicas superiores;

⇒ reduz a tendência a sedimentação e/ou segregação que apresentam as suspensões de matérias-primas utilizadas para obter vidrados, as quais contêm materiais de tamanho de partículas e densidades muito diferentes (Sánchez, 1997);

⇒ compostos tóxicos podem ser convertidos em compostos inertes quando usados como membro da frita, uma vez que no fluxo viscoso o íon desse elemento se liga a outros formando uma rede mais resistente a ataques químicos.

As operações envolvidas na produção de fritas são basicamente: mistura, fusão e resfriamento, Figura 2. As várias matérias-primas utilizadas na composição da frita são colocadas nos silos de estocagem após controle de qualidade. A dosagem normalmente é efetuada de forma automática e a mistura dos vários componentes é feita a seco. Essa massa é introduzida e submetida a fusão em temperatura em torno de 1500°C por uma hora. A massa fundida é vertida num reservatório contendo água, onde resfria bruscamente. Esse tipo de

resfriamento produz fritas de partículas angulares, adequadas para o processo de moagem subsequente (Schabbach, 1999).

O tempo e a temperatura de queima são dependentes do tipo de frita a ser produzido, mas a temperatura não deve ser tão alta ao ponto de perder grandes quantidades de óxidos voláteis. Ao contrário da fabricação de vidro, não é necessário eliminar todas as bolhas de gás da massa vítrea. O tempo de queima pode ser então reduzido ao ponto no qual o fundido tenha reagido a um grau aceitável. Quando o grau de homogeneização requerido for alcançado, é feito o descarregamento do forno (Schabbach, 1999).

Matérias-primas

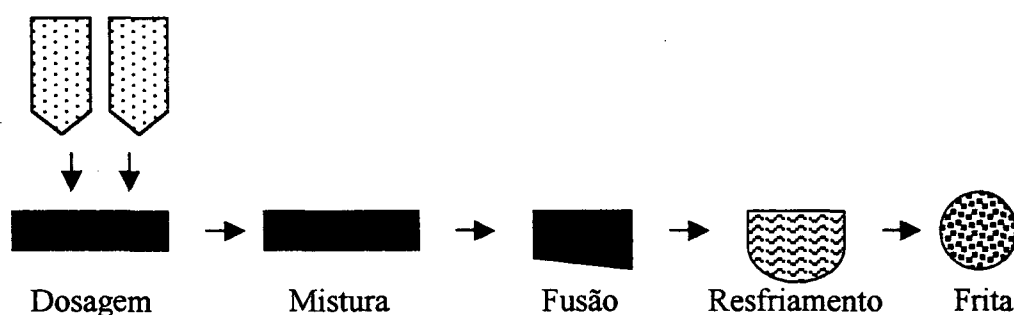


Figura 2 - Diagrama do processo de fabricação de fritas cerâmicas

Na fabricação de fritas cerâmicas são utilizadas as mais variadas matérias-primas. Qualquer matéria-prima que contenha um determinado óxido (ou óxidos) componente da frita pode ser empregada no processo de fabricação. Entretanto, na seleção das matérias-primas que entrarão na composição da frita, são utilizados critérios como: custos da formulação, disponibilidade, continuidade da qualidade e na alimentação da matéria-prima, bem como suas características físicas e químicas.

Do ponto de vista da composição, cada matéria-prima deve cumprir requisitos como constância na composição química e uma quantidade mínima de impurezas, as quais deterioram

a qualidade da frita obtida (por exemplo, compostos de ferro e outros óxidos corantes como Co, Ni, Cu, Cr) (Sánchez, 1997) e (Maynard, 1980).

As matérias-primas utilizadas na fabricação de fritas são produtos químicos refinados e minerais. Ultimamente os resíduos industriais também têm sido utilizados para essa finalidade, por se constituírem matéria-prima de baixo custo e fonte de diversos óxidos. Esses dois últimos produtos (minerais e resíduos industriais) tendem a ser mais variáveis e podem conter impurezas. Esse fato deve ser levado em consideração ao introduzi-los na composição da frita.

Na formulação de uma frita, a ação de determinados componentes no resultado final de suas propriedades físico-químicas deve ser levada em consideração. Os principais constituintes das fritas são agrupados de acordo com seu mecanismo de ação, a saber:

- vitrificantes: SiO_2 , B_2O_3
- fundentes: Na_2O , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O
- estabilizantes: CaO , BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO
- opacificantes: ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2
- devitrificantes: ZnO , CaO , BaO , MgO , TiO_2

Esses óxidos podem ainda ser classificados como formadores, modificadores de rede e também intermediários.

(i) Os formadores são responsáveis pela formação do retículo, como Si e B, caracterizados pela habilidade de se ligarem aos átomos de oxigênio, originando uma estrutura estável e de alta viscosidade. São capazes de existir no estado vítreo independentes e em combinação com outros óxidos.

(ii) Os modificadores como NaO , CaO , K_2O , MgO , Al_2O_3 , possuem normalmente raio iônico maior do que os formadores de rede, razão pela qual rompem a estrutura vítrea diminuindo a viscosidade.

(iii) Os óxidos intermediários como Al_2O_3 podem agir como formadores ou modificadores de rede, dependendo da quantidade empregada.

A Tabela 4 sumariza o exposto por Maynard citado em Schabbach (1999) sobre as funções e características dos principais óxidos constituintes das fritas.

Tabela 4 – Principais óxidos constituintes das fritas

Oxidos	Funções	Principais características
SiO_2	vitrificante	- principal constituinte na formação do vidro; - proporciona resistência química e elevada dureza; - diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.
B_2O_3	vitrificante, fundente	- forma vidro e atua como fundente; - diminui a viscosidade do vidro e dá melhor brilho.
PbO	fundente, estabilizante	- diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho; - proporciona coloração e auxilia na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica.
Na_2O	fundente	- elevada atividade química; forte fundente
K_2O	fundente	- elevada atividade química; forte fundente.
Al_2O_3	estabilizante	- aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade; - diminui o coeficiente de expansão térmica.
CaO	estabilizante, devitrificante	- aumenta a dureza e a resistência química; - reduz o coeficiente de expansão térmica; - atua como fundente em temperaturas superiores a 1100°C .
MgO	estabilizante, devitrificante	- possui as mesmas características do CaO , além de: - aumentar a viscosidade do vidro; reduzir a tensão superficial.
ZnO	estabilizante, devitrificante	- aumenta o brilho, a resistência química, a elasticidade; - diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidros
TiO_2	opacificante, devitrificante	- melhora a resistência química; - aumenta a resistência a abrasão; - em porcentagens elevadas matifica a superfície do vidro tornando-a dura e rugosa.
ZrO_2	opacificante	- opacificante mais usado industrialmente; - estabilizador de cores.

3.2 – Coeficiente de dilatação térmica

A dilatação que a maioria dos materiais sofre por ação do calor é uma consequência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Este aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de dilatação. Em geral, pode-se dizer que quanto mais fortes as ligações químicas e quanto menos fundentes no vidro, menor será o coeficiente de dilatação térmica. Esse coeficiente pode referir-se ao volume (coeficiente de dilatação volumétrica, γ), à superfície (coeficiente de dilatação superficial, β), ou a uma só dimensão (coeficiente de dilatação linear, α) (Amorós, 1997) e (Navarro, 1985).

Segundo Navarro (1985), pode-se dizer que, $\beta = 2\alpha$ e $\gamma = 3\alpha$. E que na prática, costuma-se para maior simplicidade, determinar experimentalmente o coeficiente de dilatação linear, e tomá-lo como referência para caracterizar os materiais sob este aspecto.

O coeficiente de dilatação térmica de um vidro (α) é determinado experimentalmente utilizando-se um dilatômetro na faixa de temperatura de 20 a 400°C, sendo seus valores freqüentemente situados entre 30 e 70.10⁻⁷C⁻¹. É geralmente calculado através de uma curva obtida da variação do comprimento do corpo em função da temperatura, com desvios somente atribuídos à presença de fases cristalinas, isto é, modificações da sílica no vidro. A temperaturas próximas da T_g , a inclinação da curva aumenta consideravelmente, produzindo um máximo e em seguida decresce devido à deformação do corpo de prova. A curva dilatométrica resultante indica a T_g e a temperatura de amolecimento (T_w), Figura 3.

O coeficiente de dilatação térmica do vidro determina se o mesmo e o substrato cerâmico serão compatíveis, isto é, permanecerão unidos sem que surjam defeitos. Sendo o gretamento e o empenamento os principais defeitos decorrentes da falta de acordo entre os

coeficientes de dilatações térmicas do vidro e do substrato cerâmico. Constitui-se uma exigência ao vidro que o mesmo permaneça unido ao substrato cerâmico sob todas as condições de uso (Amorós, 1996).

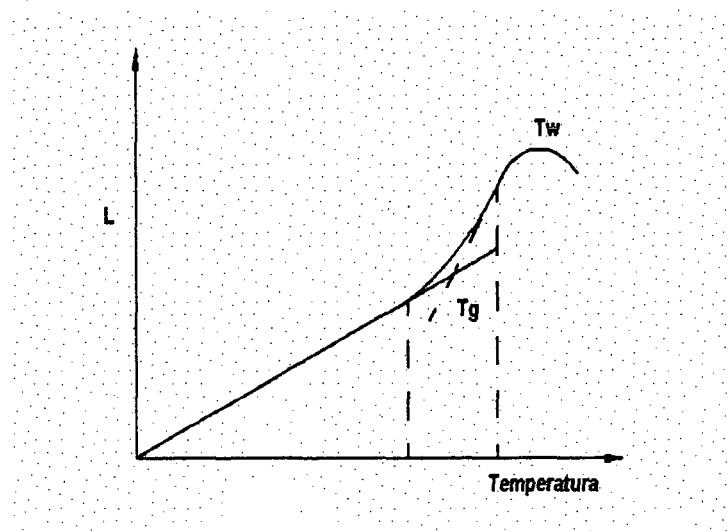


Figura 3 – Curva de dilatação térmica de um vidro.

Os vidrados são mais fortemente submetidos a tensões compressivas em comparação às forças trativas. Assim, se suas tensões compressivas são maiores que as tensões trativas, o esmalte será emparelhado no corpo permanecendo levemente em compressão após o resfriamento. Isto pode ser obtido desde que o coeficiente de dilatação térmica do vidro seja menor do que o do substrato cerâmico (Schabbach, 1999).

Pelo exposto por Schabbach (1999) de Maynard (1980), não se pode precisar o grau exato de compressão a que deve estar submetido o vidro para que haja um acordo entre o seu coeficiente de dilatação térmica e o do substrato cerâmico. No entanto, um substrato com coeficiente de dilatação térmica linear de $78.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ pode ser coberto por um vidro com um α (no mesmo intervalo de temperatura) de $64.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

3.3 - Cristalização de vidros

De um modo geral, a cristalização pode ser definida como o processo no qual se forma uma fase sólida estável, com ordenação geométrica regular, a partir de uma fase estruturalmente desordenada.

Como as substâncias vítreas se encontram congeladas em um estado de super resfriamento, abaixo de sua temperatura de “liquidus”, com um conteúdo energético maior que o correspondente a seu equilíbrio termodinâmico, estas podem evoluir, sob condições favoráveis e formar espécies cristalinas estáveis. A diminuição de energia, resultando na cristalização, recebe o nome de devitrificação, uma vez que se constitui um fenômeno que se opõe a natureza do vidro (Navarro, 1985).

As principais etapas que determinam o processo de cristalização de vidros são: a formação de germes cristalinos estáveis da nova fase em equilíbrio com o fundido – *nucleação*, e o *crescimento dos cristais*, ou desenvolvimento de cristais pela deposição de materiais sobre os núcleos primários formados.

De acordo com Mingarro (1993) e Navarro (1985), a nucleação pode ocorrer de acordo com dois tipos diferentes de mecanismos:

- ⇒ homogênea – se os núcleos se formam a partir dos próprios constituintes do material fundido e possuem a mesma composição química da fase cristalina que se desenvolve sobre eles;
- ⇒ heterogênea – quando os núcleos se formam sobre partículas já existentes de composição diferente a do material fundido, devido a impurezas, ou sobre interfaces correspondentes às superfícies que limitam o fundido.

A cristalização será dita volumétrica se ocorrer a partir de núcleos dispersos por todo o volume do vidro. Se a nucleação ocorrer em um limite de fase, entre a superfície do recipiente ou

ar e o vidro e então, proceder a cristalização da superfície para o interior da amostra (volume) ela será denominada cristalização superficial.

Em sistemas onde a nucleação homogênea da fase requerida não ocorre ou ocorre a baixas taxas, se faz necessária a utilização de agentes nucleantes (TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3), para conduzir ou acelerar a cristalização volumétrica a uma alta taxa de nucleação. Segundo Mingarro (1993), quando o vidro apresenta alta tendência à cristalização (como os formados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais), a utilização de agentes nucleantes é mais justificada para o refinamento da microestrutura do que para provocar a nucleação, já que suas composições e características estruturais são produzidas por mecanismo de nucleação homogênea.

3.4 - Determinação de fases a partir do diagrama ternário (formulação – cálculo ternário)

O estabelecimento da adequada composição da massa cerâmica (proporções adequadas das matérias-primas de partida) pode ser solucionado pelo estudo termodinâmico do problema.

Para se obter informações sobre as reações entre os óxidos que representam porcentagem majoritária, a ferramenta a ser utilizada é o diagrama de fases, que constitui um método claro e conciso de representar graficamente o estado de equilíbrio para uma dada composição e temperatura (Segadães, 198-).

Nos diagramas ternários, a estimativa de fases tem como base três componentes (genericamente A, B e C). Busca-se nesses diagramas, regiões de baixo ponto de fusão (região eutética). A estimativa do percentual de cada componente é simples quando a massa vítrea é obtida a partir de matérias-primas sintéticas (puras), conforme mostra a Figura 4.

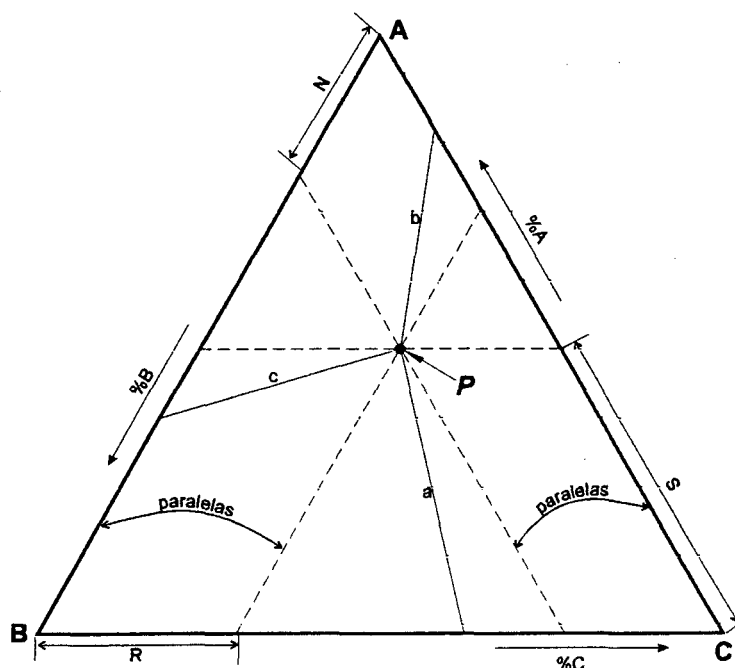


Figura 4 - Obtenção das porcentagens de um ponto P no diagrama ternário (Neves, 1997)

As linhas “a”, “b” e “c”, ligam pontos eutéticos dos diagramas binários “AB”, “BC” e “AC”, a um ponto eutético representado tridimensionalmente no diagrama ternário, onde coexistem os componentes “A”, “B”, “C” e a fase líquida.

Para um ponto P (preferencialmente próximo a um ponto eutético), mostrado no diagrama, pode-se calcular as porcentagens de cada componente pelas equações que seguem abaixo (regra da alavanca):

$$\%A = \frac{SC}{AC} \cdot 100$$

$$\%B = \frac{AN}{AB} \cdot 100$$

$$\%C = \frac{BR}{BC} \cdot 100$$

$$\%A + \%B + \%C = 100\%$$

No caso de subprodutos industriais e minerais, geralmente, a elevada quantidade de óxidos, na sua maioria com teores baixos (quando comparados com os componentes majoritários), torna difícil a interpretação termodinâmica. Para efeito de avaliação

termodinâmica, considera-se apenas os componentes majoritários desses subprodutos e minerais, ao estimar a fase vítrea final.

Ressalta-se que os componentes de baixo teor, “dissolvidos” em “A”, “B” e “C” (majoritários) podem induzir a regiões do diagrama ternário não esperadas. Outro fator que deve ser levado em consideração é a interação da massa vítrea com o cadinho utilizado para fusão, pois este, pode causar o mesmo efeito.

Na obtenção de materiais vitrocerâmicos, o sistema ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Figura 7, pode ser considerado como um dos mais importantes, onde o vidro inicial pode ser obtido a partir de escórias siderúrgicas. Tal importância se deve às principais fases obtidas neste sistema, ou seja, anortita – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, wollastonita – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e diopsita – $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Essas fases, em geral, apresentam como propriedades uma boa resistência mecânica e química, e uma excelente resistência à abrasão (Neves, 1997).

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As partes experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Laboratório de Materiais e Corrosão do Departamento de Engenharia Química, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina, e no Centro de Tecnologia em Cerâmica – Criciúma/SC.

Nos itens subsequentes são apresentados os procedimentos utilizados nas etapas de obtenção do vidro, vitrocerâmico, bem como as matérias-primas utilizadas na obtenção desses produtos. Ressalta-se ainda que, o material principal objeto de estudo deste trabalho, é uma escória de Forno Elétrico a Arco, que foi submetida a tratamento de recuperação metálica, e para justificar a reciclagem do subproduto, foram utilizadas matérias-primas de baixo custo e de fácil obtenção no acerto da sua composição.

4.1 – Caracterização das matérias-primas

O subproduto – agregado de escória de aço inoxidável, foi cedido pela Recmix da Pensilvânia, por intermédio da Bermix do Brasil, que executa a recuperação metálica nas escórias dos aços inoxidáveis e aços-liga da Companhia Aços Especiais Itabira – ACESITA, siderúrgica que está localizada em Timóteo, região leste do estado de Minas Gerais. A utilização do subproduto da Recmix da Pensilvânia se deve ao fato de que na época da realização dos experimentos, a planta de recuperação metálica em escórias da Bermix do Brasil ainda não se encontrava em operação. Vale

salientar que a Bermix do Brasil e a Recmix da Pensilvânia fazem parte de um grupo de empresas que opera no ramo de recuperação metálica em escórias.

Utilizou-se da técnica de FRX (X-ray Fluorescence) para a determinação da composição química quantitativa do subproduto – RInox. Ressalta-se que o resultado da análise química, Tabela 5, é apresentado na forma de óxidos, porém os elementos podem estar combinados de forma diferente, como é mostrado na Figura 5.

Tabela 5 - Composição nominal, em óxidos do RInox

Óxidos	%*
SiO ₂	27,75
Al ₂ O ₃	6,96
Fe ₂ O ₃	1,34
CaO	45,23
Na ₂ O	< 0,01
K ₂ O	0,11
MnO	1,41
TiO ₂	0,59
MgO	10,02
P ₂ O ₅	0,03
Cr ₂ O ₃	2,58
ZrO ₂	0,14
Perda ao Fogo	3,85

* percentual em massa

Na Figura 5 observa-se o difratograma de raios-X do RInox. Pela análise do difratograma, foram identificadas as seguintes fases: mervinita – Ca₃Mg(SiO₄)₂ (JCPDS – 35-0591), bredigita – Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈ (JCPDS – 36-0399), enstatita – (Mg, Fe)SiO₃ (JCPDS – 02-0520), gehlenita – Ca₂Al(Al, Si)₂O₇ (JCPDS – 25-0123), monticelita – CaMgSiO₄ (JCPDS – 11-0353), silicato de cálcio – Ca₂SiO₄ (JCPDS – 33-0303), óxido de potássio e cromo – K₂CrO₄ (JCPDS – 15-0359).

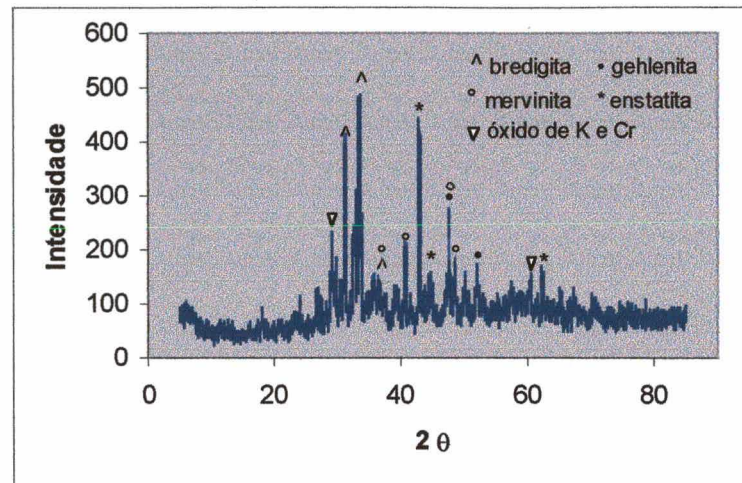


Figura 5 - Difractometria de raios-X do RInox

O resultado do ensaio de distribuição granulométrica pode ser observado na Figura 6. Verifica-se que 100% das partículas do subproduto encontram-se abaixo de 123 μm , apresentando tamanho médio de 11,67 μm .

Como pode ser observado na Tabela 5, o óxido de cálcio se apresenta em maior porcentagem. Além disso, como o objetivo era obter a fase anortita na cristalização, o diagrama mais adequado a ser utilizado para a determinação da formulação vítrea foi o $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Outro ponto a ser considerado é que, optou-se por adicionar à escória matérias-primas de baixo custo para acertar os percentuais de Al_2O_3 , SiO_2 e aumentar o teor de óxidos fundentes, como o K_2O e Na_2O . Sendo assim, utilizou-se um feldspato e uma areia para aumentar as porcentagens dos respectivos óxidos citados.

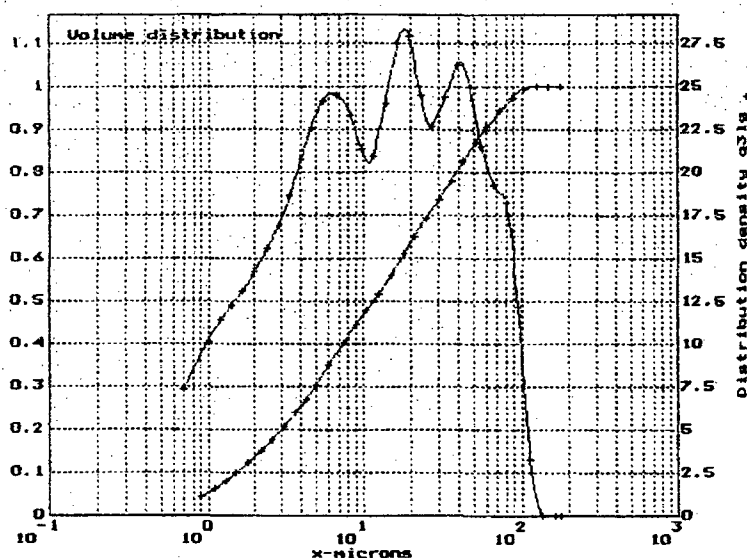


Figura 6 – Distribuição de diâmetro de partículas

A areia utilizada foi fornecida pela Mineração Nossa Senhora do Carmo Ltda. situada em Criciúma/SC, e o feldspato foi cedido pela Vectra Revestimentos Cerâmicos, localizada nessa mesma cidade. Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise química quantitativa do feldspato e da areia, determinados pela técnica de FRX.

Tabela 6 - Composição em óxidos do feldspato e da areia utilizados neste trabalho

Oxidos	Feldspato m (%)	Areia m (%)
SiO ₂	66,49	81,74
Al ₂ O ₃	18,90	7,51
Fe ₂ O ₃	0,04	1,73
CaO	0,08	1,35
Na ₂ O	3,07	0,30
K ₂ O	11,20	3,60
P.F.	-	2,44

4.2 – Determinação do percentual de matérias-primas

Partiu-se do diagrama ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para determinar as porcentagens dos componentes deste sistema, e assim, trabalhar numa região de menor temperatura de fusão, ou seja, próximo a um eutético, que permitisse obter a fase cristalina desejada, anortita.

Primeiramente, baseado nas análises químicas, considerou-se que os componentes do sistema ternário eram os únicos presentes nas matérias-primas, conforme Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 – Porcentagens de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO como únicos componentes do sistema

Óxidos	% nas Matérias-primas		
	RInox	Feldspato	Areia
SiO_2	34,71	77,80	90,22
Al_2O_3	8,71	22,10	8,29
CaO	56,58	0,10	1,49
% Total	100	100	100

Em seguida, baseado em estimativas para as porcentagens de matérias-primas, de acordo com os cálculos abaixo, determinou-se o ponto no diagrama, na região de domínio da anortita, como é mostrado na Figura 7.

As porcentagens das matérias-primas ficaram estabelecidas como sendo: 38% de RInox, 53% de feldspato e 9% de areia, conforme cálculos a seguir.

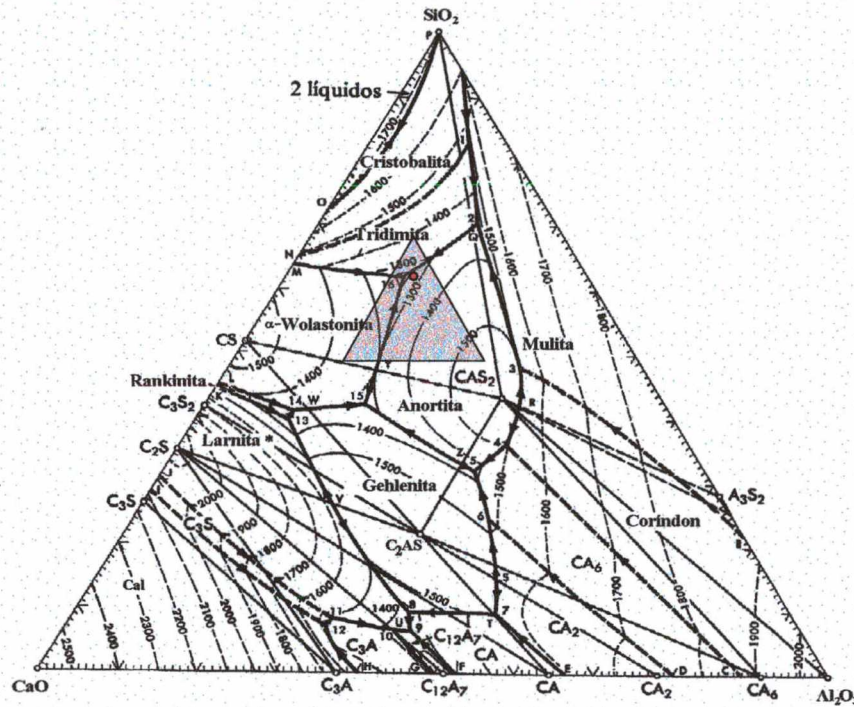


Figura 7 - Diagrama ternário identificando o ponto e a região de trabalho (Van Vlack, 1973)

➤ **RInox**

13,19% SiO₂ (34,71 x 0,38)

3,31% Al₂O₃ (8,71 x 0,38)

21,5% CaO (56,58 x 0,38)

➤ **Feldspato**

41,2% SiO₂ (77,8 x 0,53)

11,7% Al₂O₃ (22,1 x 0,53)

- CaO

➤ **Areia**

8,12% SiO₂ (90,22 x 0,09)

0,75% Al₂O₃ (8,29 x 0,09)

0,13% CaO (1,49 x 0,09)

Para essa mistura, o ponto determinado no diagrama apresentou a seguinte composição:

62,51% SiO₂ ; 15,76% Al₂O₃ ; 21,63% CaO

Porém, como as matérias-primas utilizadas não eram sintéticas (puras), os constituintes que apresentavam porcentagem maior ou igual a 1 foram considerados para a determinação da região de trabalho, conforme marcada no diagrama da Figura 7 e mostrado nos valores apresentados na Tabela 8.

A determinação das porcentagens de cada composto para as matérias-primas utilizadas na mistura foi feita pelo produto das porcentagens desses compostos, obtidos das Tabelas 5 e 6, pela porcentagem da correspondente matéria-prima na mistura. Considerando o caso do SiO₂ por exemplo:

$$R_{\text{Inox}}: 27,75\% \times 0,38 = 10,54\%$$

$$\text{Feldspato}: 66,49\% \times 0,53 = 35,24\%$$

$$\text{Areia}: 81,74\% \times 0,09 = 7,36\%$$

$$\Sigma \text{ na mistura}: 53,14\%$$

Essa consideração é feita porque, a presença de outros constituintes, mesmo em pequenas porcentagens pode levar a formação de fases que não estão em equilíbrio com o diagrama analisado.

Tabela 8 – Composição das matérias-primas, considerando os óxidos com porcentagem maior ou igual a 1.

Óxidos	Matérias-Primas			Σ na mistura (%)
	38% RInox	53% Feldspato	9% Areia	
SiO ₂	10,54	35,24	7,36	53,14 (53,89)
Al ₂ O ₃	2,64	10,02	0,68	13,34 (13,16)
CaO	17,19	0,04	0,12	17,35 (16,40)
MgO	3,81	-	-	3,81 (4,14)
Fe ₂ O ₃	0,51	-	0,16	0,67 (0,76)
MnO	0,54	-	-	0,54 (0,40)
Cr ₂ O ₃	0,98	-	-	0,98 (0,73)
Na ₂ O	-	1,63	-	1,63 (1,65)
K ₂ O	-	5,94	0,32	6,26 (6,61)
TiO ₂	-	-	-	(0,30)
P ₂ O ₅	-	-	-	(0,10)

Na Tabela 8, os valores apresentados entre parênteses correspondem aos resultados da análise química por FRX da mistura. O resultado mostra valores próximos dos valores calculados.

A formulação utilizada na obtenção do vidro para os estudos foi: **38% de RInox, 53% de Feldspato e 9% de Areia**. As frações foram pesadas em balança analítica e então homogeneizadas.

4.3 – Sequência de obtenção do vidro e do vitrocerâmico

4.3.1 – Obtenção do vidro

Como a ferramenta utilizada na obtenção da composição da mistura foi o diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂, e o ponto calculado mostrado no item 4.2 situava-se próximo ao eutético de temperatura de fusão 1170°C, foi realizada uma fusão à 1200°C.

Foi realizado um ensaio de ATD à taxa de aquecimento de 20°C/min para a determinação da temperatura de fusão da mistura. A partir desse resultado, foram realizadas outras duas fusões, nas temperaturas de 1450 e 1500°C. As fusões foram realizadas em cadinho de alumina, confeccionados no LabMat da Mecânica. O tempo de permanência do vidro na temperatura de fusão foi de 2 horas. O vidro foi vazado em uma placa de aço inoxidável e prensado com um acessório do mesmo material da placa.

4.3.2 – Corpos de prova para ATD e dilatométrica

Do material vítreo obtido, foram confeccionados corpos de prova para os ensaios de ATD, dilatométrica e para os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização.

Os corpos de prova foram cortados no ISOMET com disco diamantado de alta concentração. Os corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de ATD foram cortados nas dimensões 3 x 3 x 3 mm e com massa adequada ao porta-amostra (faixa de 28 a 32 mg). Para o ensaio de dilatométrica, os corpos de prova foram cortados nas dimensões 3 x 3 x 15 mm.

4.3.3 – Preparação de corpos de prova para microscopia

Os corpos de prova do vidro temperado e do vidro submetido a tratamento térmico foram embutidos em resina, lixados, polidos e então atacados com solução de HF 1% pelo tempo de 1

minuto afim de revelar os cristais. Por não serem condutores, os corpos de prova foram recobertos com uma fina camada de ouro para serem examinados no microscópio eletrônico de varredura.

4.3.4 – Verificação da tendência de cristalização

Com o objetivo de verificar o tipo de cristalização que poderia desenvolver, um corpo de prova do material vítreo foi submetido a um tratamento térmico (TT) à temperatura de 1000°C durante 1 hora, conforme ciclo térmico mostrado na Figura 8.

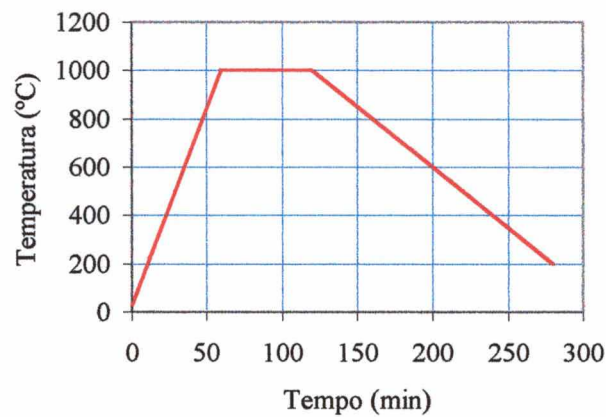


Figura 8 - Ciclo de tratamento térmico para verificação da cristalização desenvolvida

Posteriormente, um corpo de prova foi submetido a tratamentos térmicos de nucleação e cristalização, para as temperaturas de máxima taxa de nucleação (T_n) e cristalização (T_c) determinadas.

4.3.5 – Ensaio dilatométrico

Este ensaio foi realizado com dois objetivos. No primeiro ensaio, o objetivo era determinar a T_g do vidro temperado, para a partir desta, processar os tratamentos térmicos de nucleação. Este ensaio foi feito à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, até que a T_w fosse atingida, o que ocorreu à 750°C .

Na realização do segundo ensaio, o objetivo era determinar os coeficientes de dilatação térmica do vidro temperado e do vidro cristalizado, para então compará-los ao coeficiente de dilatação térmica de um suporte cerâmico.

4.3.6 – Ensaio de nucleação

Primeiramente, corpos de prova previamente preparados para ATD foram submetidos a tratamentos térmicos de nucleação em forno específico.

O tratamento iniciou com o primeiro corpo de prova sendo submetido à temperatura de 33°C acima da T_g , que foi determinada pela dilatometria como sendo 697°C . A taxa de aquecimento utilizada foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, num patamar de 60 minutos. Os demais corpos de prova foram tratados de 20 em 20°C sucessivamente crescentes à partir do primeiro, para a mesma taxa de aquecimento e mesmo tempo de tratamento.

Este ensaio teve como objetivo submeter os corpos de prova à tratamentos térmicos de nucleação em diferentes temperaturas, para posteriormente realizar ensaios de ATD e então obter

suas temperaturas de cristalização. Com os dados das temperaturas de cristalização traçar o gráfico para determinação da T_n .

4.3.7 – Tratamento de cristalização

Um corpo de prova do vidro temperado foi submetido ao tratamento de cristalização de acordo com o ciclo térmico mostrado na Figura 9 para obtenção do vitrocerâmico. A T_n e T_c utilizadas foram 850 e 1051°C, respectivamente. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min, num patamar de 60 min.

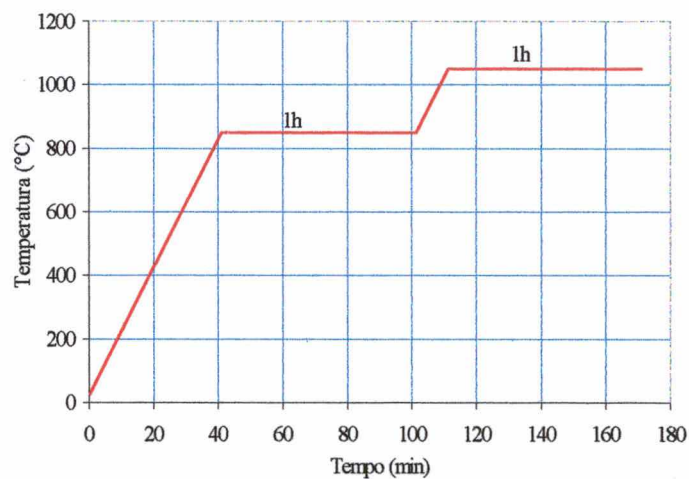


Figura 9 – Ciclo térmico de nucleação e cristalização ao qual o vidro foi submetido

5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 – Ensaio de fusibilidade

A formulação (resíduo, fundente e areia) utilizada na obtenção da massa vítrea está apresentada no item 4.2.. Uma vez que a região marcada no diagrama de fases, Figura 7, compreendia um eutético na temperatura de 1170°C, realizou-se inicialmente uma fusão a 1200°C. A realização da fusão a essa temperatura baseou-se também na composição (em óxidos) da mistura, Tabela 8, que apresenta 8,26% de óxidos fundentes (Na_2O e K_2O) além de 16,40% de CaO , óxido que segundo Maynard (1980) em temperaturas superiores a 1100°C atua como fundente. Porém, não houve fusão completa, provavelmente devido a soma das porcentagens de SiO_2 e Al_2O_3 (67,05%) que eleva a temperatura de fusão do sistema (Oliveira, A. P. N., 1998).

Pelo resultado de ATD, Figura 10, a temperatura de início de fusão da mistura é de aproximadamente 1226°C. Sendo assim, foi realizada uma fusão à 1450°C, objetivando homogeneidade e viscosidade suficiente para vazamento.

À temperatura de 1450°C, obteve-se uma massa vítrea, porém a alta viscosidade apresentada intensificada pelo resfriamento, impediu que a mesma atingisse a borda do cadinho no vazamento.

A viscosidade apresentada pela massa vítrea a 1450°C indicava que um pequeno acréscimo na temperatura proporcionaria viscosidade adequada para vazamento. Com base nessa hipótese, realizou-se uma fusão à 1500°C, onde, como era esperado, obteve-se massa vítrea homogênea e com viscosidade suficiente para vazamento.

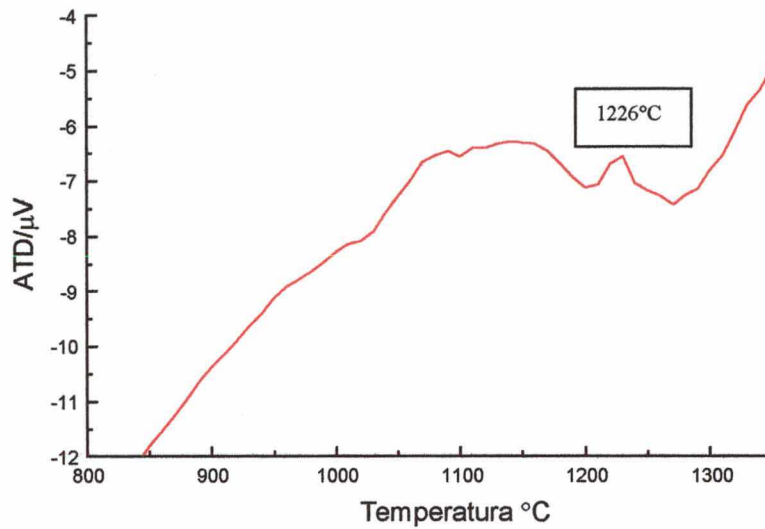


Figura 10 – Determinação da temperatura de início de fusão da mistura por ATD

O vidro obtido foi temperado sob resfriamento suficientemente rápido, de forma a impedir a mínima ordenação estrutural – formação de cristais. A natureza vítrea do corpo de prova pode ser observada no difratograma que é mostrado na Figura 11, em que se verifica ausência de picos definidos.

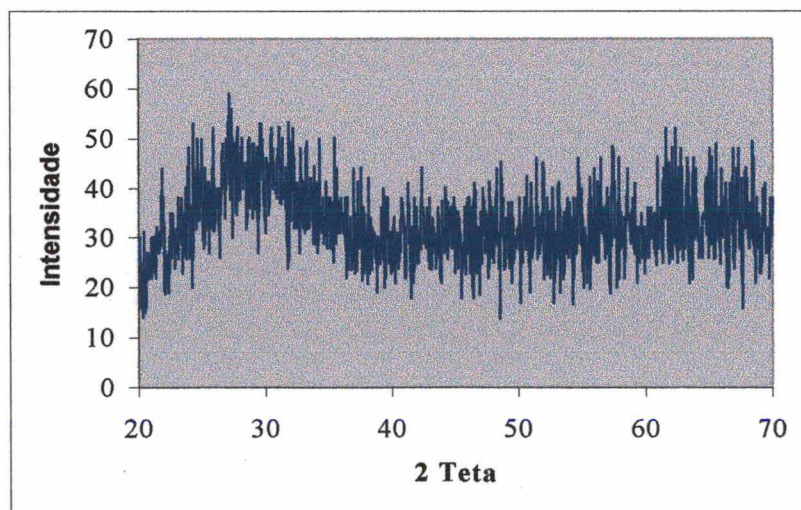


Figura 11 – Difractometria de raios-X do vidro obtido

5.2 – Análise microestrutural do vidro

Analisando a micrografia apresentada na Figura 12 (a), pode-se verificar o efeito do ataque do HF concentração 1% durante 1 min no vidro. Observa-se que o vidro apresenta pontos dispersos aleatoriamente, com tamanho e forma variados, nos quais foi verificada a ação efetiva do ácido. Esses pontos, de acordo com a análise por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) que é mostrada na Figura 12 (b), apresentam considerável porcentagem de óxidos de Cr, além de outros óxidos (Mg, Al, Ca, K), podendo se constituir uma fase rica em cromo que foi segregada do vidro base.

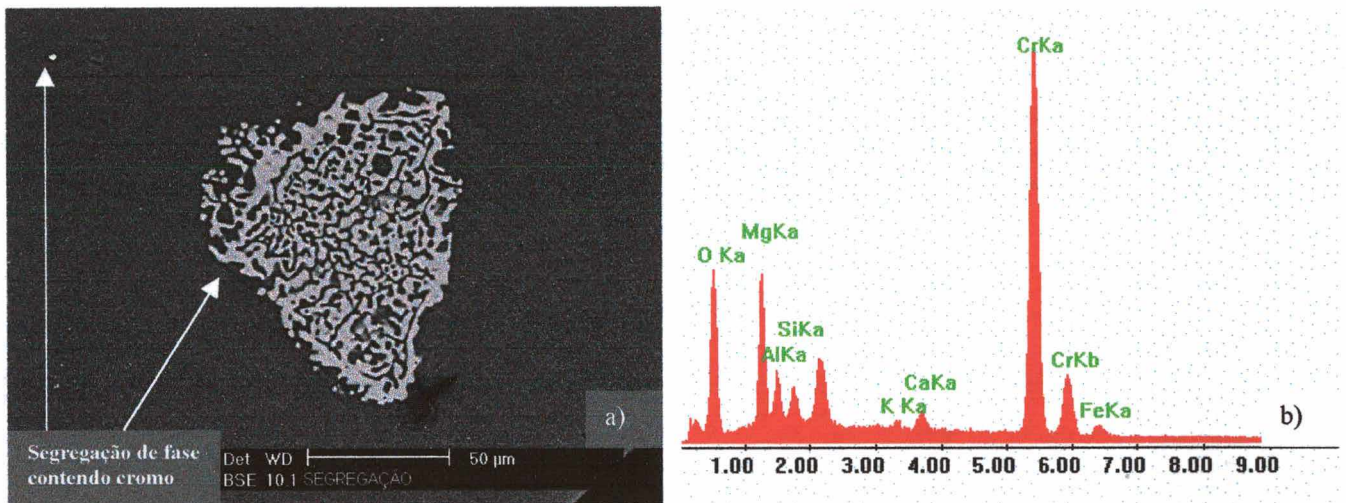


Figura 12 – Segregação de fase contendo cromo, (a) morfologia e (b) análise por EDS

Segundo Marghussian (1998), sob condições oxidantes, o cromo pode permanecer no vidro fundido em dois estados de valência Cr^{3+} e Cr^{6+} . O estado de valência Cr^{6+} representa um cátion com alta intensidade de campo e que para ocupar uma posição intersticial exerce grande efeito sobre os íons de oxigênio que o rodeiam, favorecendo a formação de uma fase amorfa rica em cromo, a qual pode se separar do vidro.

Segundo Paul, citado por Marghussian (1998), o aumento da porcentagem de álcalis (especialmente K_2O) pode favorecer a formação de maior estado de oxidação do cromo (Cr^{6+}) em vidros de silicatos. Porém, Marghussian (1998) comenta sobre outros experimentos nos quais a ausência de álcalis no sistema não foi suficiente para evitar a separação de fase.

Vale ressaltar que a fusão do vidro utilizado neste trabalho ocorreu em atmosfera oxidante, e que a composição da matéria-prima de partida apresentava 8,26% dos álcalis Na e K, sendo 6,61% equivalente ao K_2O .

Conforme mencionado anteriormente, existem controvérsias sobre a influência do K_2O na segregação de fases ricas em cromo. Desta forma, não se pode precisar outros motivos além das condições oxidantes do processo que possam ter favorecido a segregação da fase rica em cromo.

A análise do vidro por EDS apresentou de forma significativa os principais elementos constituintes na mistura, ou seja, SiO_2 (55,13%), Al_2O_3 (16,45%), CaO (14,87%), K_2O (5,78%), MgO (4,80%) e Na_2O (2,11%), conforme mostrado na Figura 13.

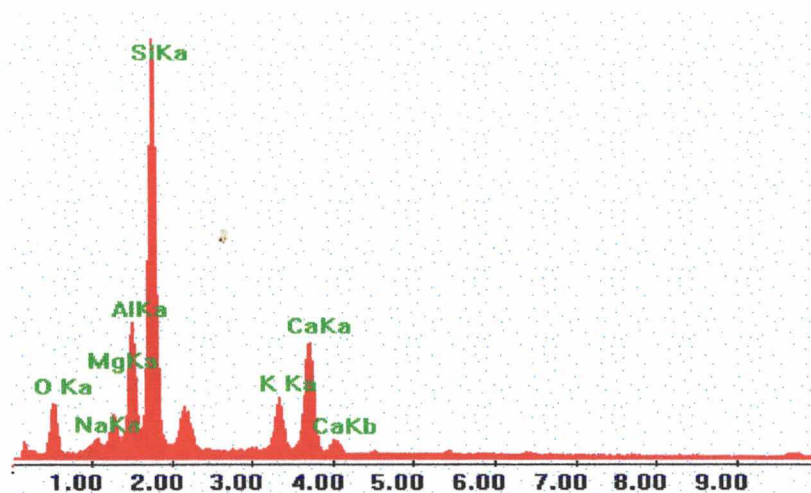


Figura 13 – Análise do vidro por EDS apresentando os principais constituintes da mistura

Pela micrografia apresentada na Figura 14, verifica-se que após cristalização do vidro, a fase segregada contendo cromo ainda pode ser observada, constituindo-se de um núcleo para o crescimento do cristal.

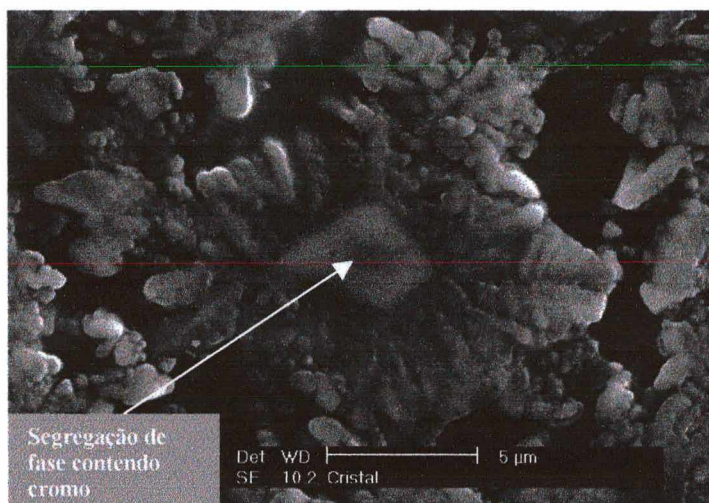


Figura 14 – Segregação de fase contendo cromo após cristalização

5.3 – Coeficiente de dilatação térmica do vidro

O resultado do ensaio de dilatação térmica realizado no vidro obtido do agregado de escória mostrou que o mesmo apresenta coeficiente de dilatação térmica de $85 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$.

Para aplicações cerâmicas em que os coeficientes de dilatação variam de 30 a $70 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ (fritas para a produção de vidrados) o valor do coeficiente de dilatação do vidro é considerado inadequado, uma vez que os vidrados cerâmicos devem apresentar coeficiente inferior ao do substrato cerâmico para que o mesmo se mantenha sob compressão, evitando defeitos do tipo gretamento.

No entanto, materiais vítreos com coeficiente dessa ordem ($85 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$) podem ser utilizados na produção de esmaltes para revestimento de chapas de ferro e chapas de ferro fundido ($F^\circ F^\circ$) resistentes ao ácido, que apresentam coeficiente de dilatação na faixa de 95 a $130 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ (Agosti, 19--).

5.4 – Investigação sobre a tendência de cristalização

Com o objetivo de analisar as fases e tipo de cristalização que poderiam desenvolver no vidro, o mesmo foi submetido a um tratamento térmico a 1000°C por 1 hora conforme é mostrado na Figura 15. Ao realizar este tratamento, não se dispunha de informações quanto à T_n e a T_c do vidro em questão. Porém após determinação da T_c por ATD, Figura 16, verificou-se que a mesma era de 1051°C , ou seja, próxima da temperatura utilizada no tratamento térmico. Sendo assim, a temperatura de tratamento utilizada foi suficiente para a cristalização das fases e para apresentar o tipo de cristalização (volumétrica ou superficial) que poderia se desenvolver no vidro.

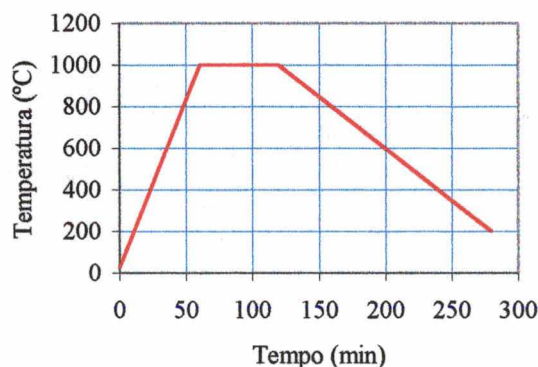


Figura 15 – Tratamento térmico para verificação da cristalização desenvolvida

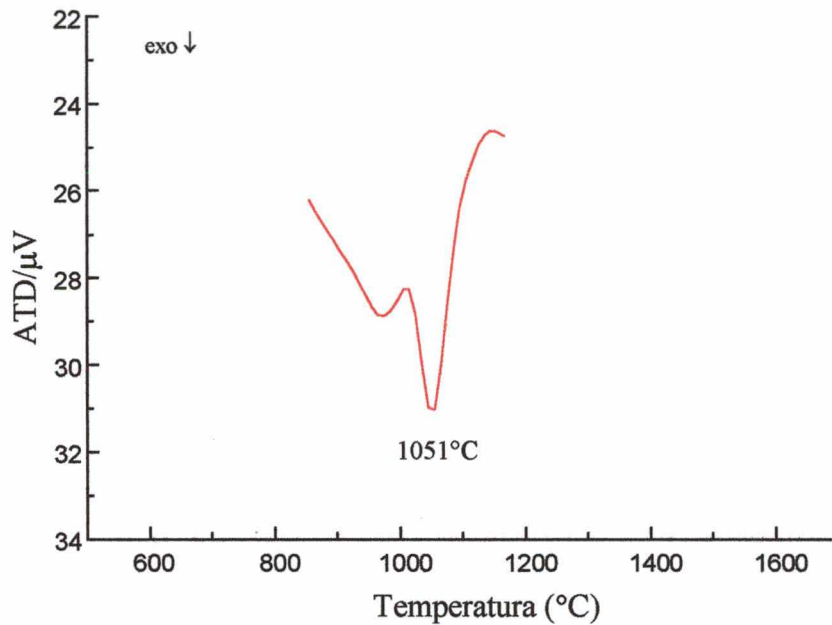


Figura 16 - Identificação da temperatura de cristalização por ATD do vidro temperado

Observando a micrografia apresentada na Figura 17 (a), pode-se verificar a presença de uma frente de cristalização (superficial) com espessura de aproximadamente 20 μm . Essa frente de cristalização foi observada em praticamente toda região superficial do corpo de prova analisado. Partindo da superfície em direção ao centro (da direita para a esquerda), verifica-se uma região de descontinuidade de cristais, ou seja, matriz vítrea isenta de cristais. Através da análise por EDS da matriz vítrea e do cristal, Tabela 9, observou-se igualdade de composição entre esses pontos, com pequena variação percentual em seus componentes. Pode-se dizer então que não ocorreu empobrecimento da composição da matriz com a formação dos cristais.

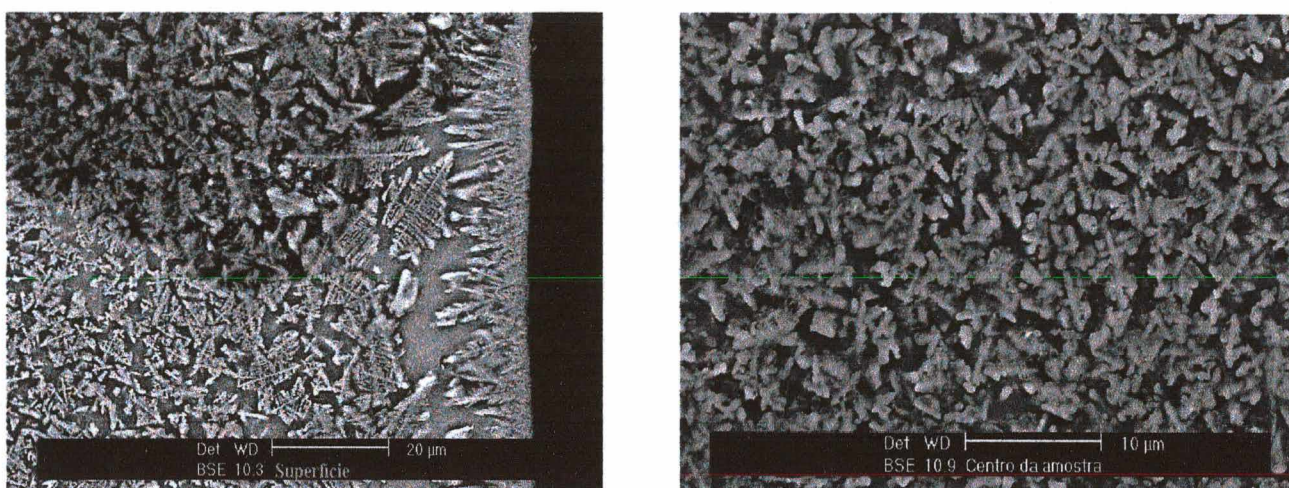


Figura 17 – Micrografias do vidro após cristalização - tendência a cristalização volumétrica e superficial, (a) superfície da amostra e (b) centro da amostra

Tabela 9 – Análise por EDS do cristal e da matriz vítrea

Elementos (%)	Cristal	Matriz
Na	0,74	0,99
Mg	2,58	0,83
Al	4,53	6,18
Si	14,09	16,47
K	1,28	2,49
Ca	7,67	6,82
Cr	0,37	0,25
Mn	0,30	0,26
Fe	0,56	0,33

Quanto à estrutura desenvolvida pelos cristais, verifica-se que é do tipo dendrítica e os cristais da superfície apresentam-se na forma colunar. Junto à superfície, o eixo do cristal orientado normalmente a ela desenvolve-se mais do que os outros, em consequência dos eixos laterais esbarrarem com aqueles emanados dos cristais vizinhos. Desta forma, os eixos com orientação normal a superfície desenvolvem-se livremente. Mais ao centro, longe da superfície e sem

obstáculos para seu crescimento, a forma dos cristais é mais ou menos equiaxial (Colpaert, 1959). Nesta região, os cristais são maiores e mais separados entre si. A medida do tamanho dos cristais foi feita tomando como base o eixo de maior comprimento, apresentando variação de 3 a 20 μm .

Na micrografia apresentada na Figura 17 (b), observa-se maior volume de cristais, distribuídos uniformemente, apresentando estrutura dendrítica do tipo equiaxial, e tamanho médio de 3 μm . A análise por EDS desta região não apresentou variação de composição em relação à análise da superfície. Segundo Davies (1970), a morfologia dendrítica apresentada pelos cristais, Figura 18, é característica de vitrocerâmicos obtidos a partir de escórias siderúrgicas do sistema estudado, para T_c acima de 950°C.

Pela análise das micrografias apresentadas na Figura 17, pode-se observar uma tendência à cristalização volumétrica e superficial. Porém, da mesma forma que no caso da segregação no vidro de uma fase contendo cromo, existem divergências quanto à atuação deste óxido na cristalização volumétrica de vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.

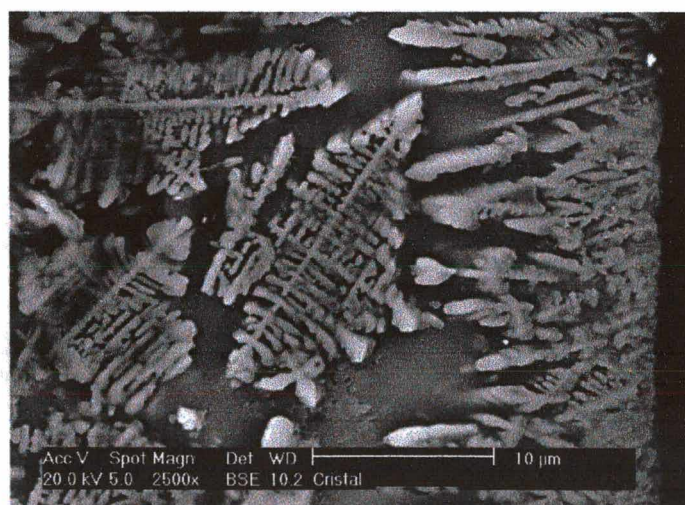


Figura 18 – Morfologia dendrítica desenvolvida pelos cristais (colunar e equiaxial)

Trunaev, citado por Marghussian (1998), utilizou o óxido de cromo como sendo o agente nucleante mais adequado para a cristalização de vidros baseados em escórias. E também, assim como Vogel citado por Neves (1997), Marghussian (1998) verificou que a combinação dos compostos Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 (mesmo em pequenas porcentagens) age como nucleante em vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ favorecendo a cristalização volumétrica.

Dos compostos estudados por Shelestak (1978) (P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , CaF_2 e Cr_2O_3) na cristalização volumétrica de vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, somente o Cr_2O_3 apresentou o efeito esperado. Ele ainda ressalta que a quantidade mínima deste óxido necessária para que se consiga a cristalização volumétrica é de 0,75%, abaixo da qual somente a cristalização superficial ocorre.

Portanto, para este trabalho pode-se considerar as observações desses autores, uma vez que na composição da matéria-prima da qual originou o vidro base, os compostos Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 estão presentes em porcentagens cuja combinação poderia levar à cristalização volumétrica, atentando para a porcentagem de Cr_2O_3 que era de 0,73%.

Vale ressaltar que existem autores como por exemplo Williamson citado em Marghussian (1998), que considera o óxido de cromo ineficiente na atuação como nucleante em vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.

A tendência do material em apresentar cristalização volumétrica e superficial proporciona maior flexibilidade quanto a sua aplicação. Desta forma, tem-se a possibilidade de optar por utilizá-lo em materiais ao quais é exigido resistência mecânica superficial (esmalte cerâmico), ou volumétrica (suportes).

5.4.1 – Análise por difratometria de raios-X do vitrocerâmico

O difratograma de raios-X do vitrocerâmico pode ser observado na Figura 19. As principais fases identificadas foram anortita ordenada – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (JCPDS - 41-1486), diopsita – $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (JCPDS - 41-1370) e diopsita - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (JCPDS – 19-0239). Também, foram identificadas as fases minoritárias: silicato de alumínio e cálcio – $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (JCPDS – 23-0105), silicato de alumínio e cálcio – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (JCPDS – 25-1456), silicato de alumínio e cálcio – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS – 05-0528), silicato de sódio e alumínio – NaAlSiO_4 (JCPDS – 33-1203), forsterita – MgSiO_4 (JCPDS – 34-0189), safirina – $\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_9\text{Si}_{1,5}\text{O}_{20}$ (JCPDS – 11-0598) e silimanita – Al_2SiO_5 (JCPDS – 10-0369).

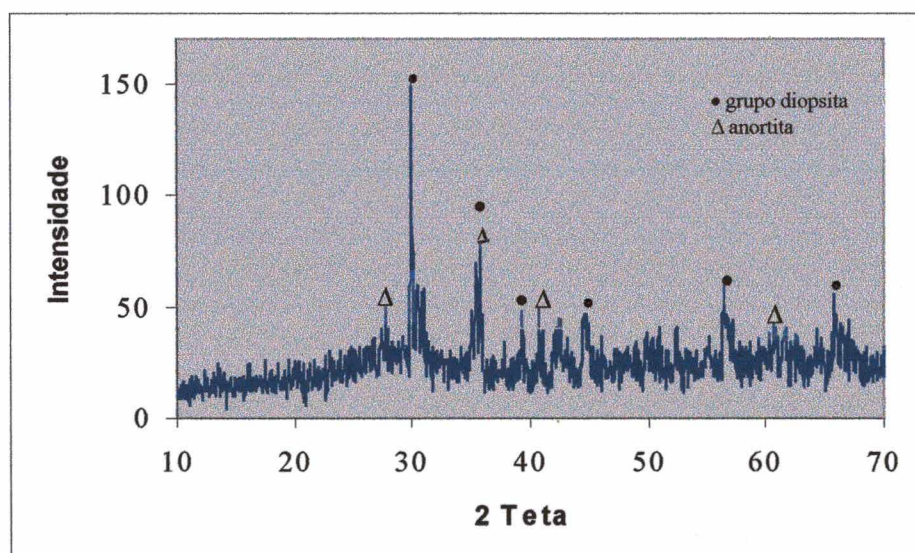


Figura 19 - Difratometria de raios-X do vitrocerâmico

A ocorrência da fase anortita já era esperada, conforme o diagrama mostrado na Figura 7. Como o diagrama analisado continha 100% dos compostos majoritários, a fase diopsita não era

prevista. Porém, diante do resultado da análise do difratograma, foi feito outro estudo de diagramas considerando a porcentagem de MgO na mistura, ou seja, 4,14%. O diagrama considerado nesse estudo foi o pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ no plano 5% de MgO. Figura 20.

Pela nova delimitação da região de trabalho, para a mesma composição analisada no diagrama da Figura 6, verificou-se que a delimitação compreendia uma pequena parte no campo do grupo dos piroxênios, o que pode justificar a identificação da fase diopsita na análise do difratograma. A diopsita é uma das séries comuns do grupo dos piroxênios.

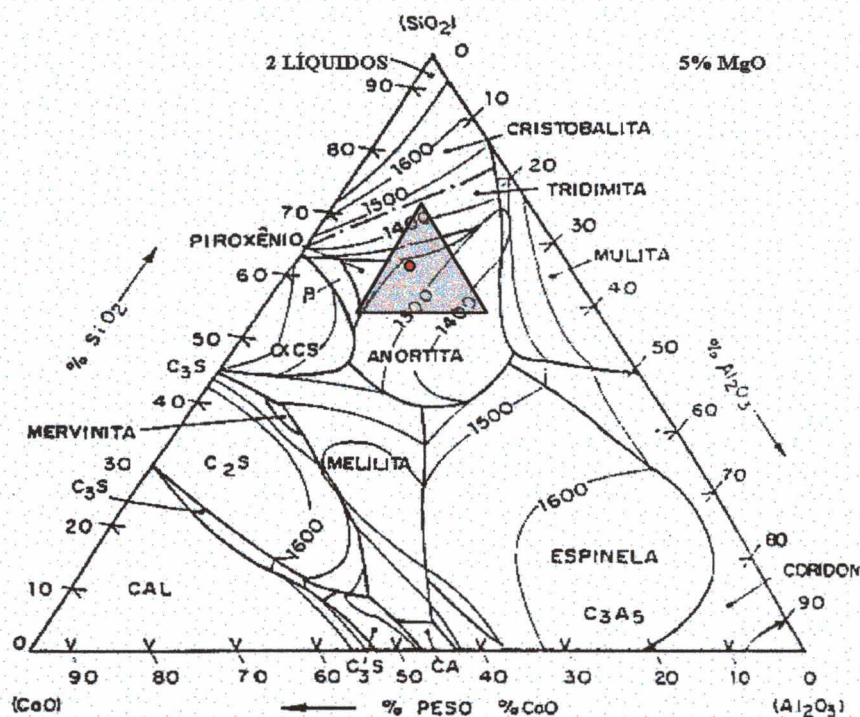


Figura 20 – Diagrama pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ no plano 5% de MgO (Folgueras)

Baseado na composição da matéria-prima de partida (Tabela 8) e de acordo com Marghussiam (1998), a combinação do Cr₂O₃ com o Mg, Al e Fe pode ter formado uma fase espinélica que agiu como nucleante para a cristalização da fase piroxênica diopsita.

5.5 – Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação

Pela ATD, a temperatura de cristalização do vidro temperado foi identificada como sendo de 1051°C, conforme mostrado na Figura 16.

Com o objetivo de confirmar a T_g do vidro temperado, o mesmo foi submetido a um ensaio dilatométrico. A temperatura de transição vítrea observada no ensaio foi de 697°C, assim como a T_w foi de 750°C, conforme é mostrado na Figura 21.

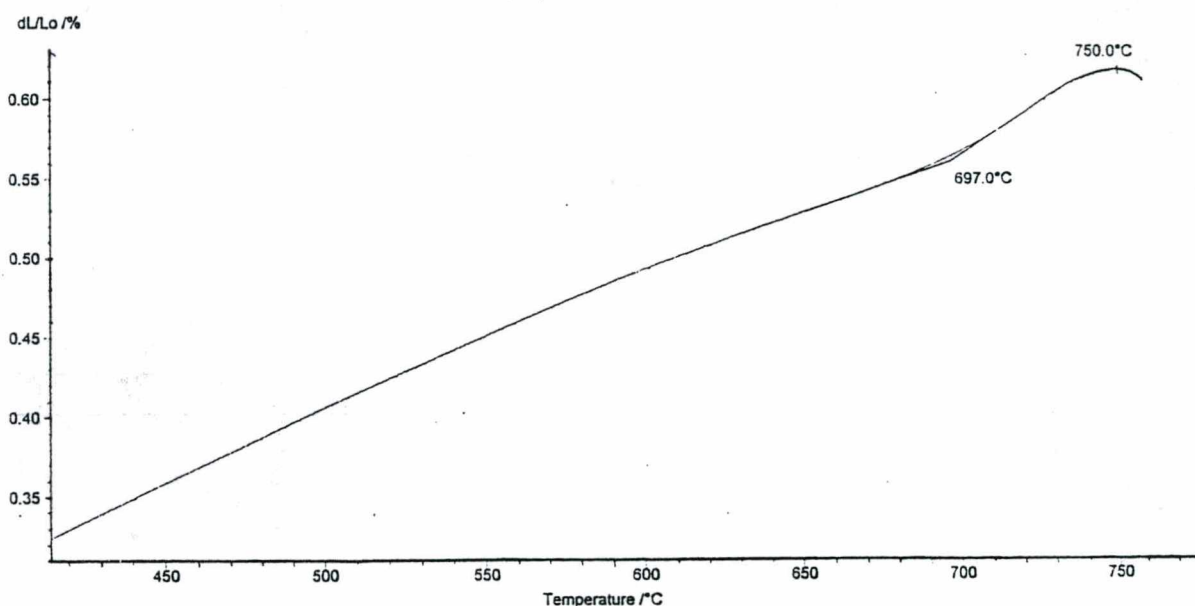


Figura 21 – Determinação da temperatura de transição vítrea por dilatometria

Para a determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação, 10 corpos de prova foram tratados. O primeiro à 33°C acima da T_g , ou seja, 730°C, e os demais foram tratados a temperaturas de 20 em 20°C sucessivos à partir do primeiro.

Os corpos de prova previamente nucleados foram ensaiados em ATD e determinada a temperatura de cristalização dos mesmos. O deslocamento da temperatura de cristalização,

observado pela redução da temperatura de cristalização com o aumento da temperatura de tratamento, representa formação de maior número de núcleos, como pode ser observado nas Figuras 22, 23, 24, 25 e 26 nos Anexos 1, 2, 3, 4 e 5.

Pelos resultados dos ensaios de ATD, somente à 770°C obteve-se valor de temperatura de cristalização significativo para traçar o gráfico da diferença da temperatura de cristalização do vidro temperado (T_p) e a temperatura de cristalização dos corpos de prova previamente nucleados ($T_{p'}$) - $T_p - T_{p'}$, versus temperaturas de tratamento, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de $T_p - T_{p'}$ para as temperaturas de tratamento térmico

Temperaturas de TT (°C)	T_p (°C)	$T_p - T_{p'}$ (°C)
730	1049,3	1,7
750	1053,9	-2,90
770	1035,0	16,00
790	1012,8	38,20
810	981,60	69,40
830	954,00	97,00
840	926,10	124,9
845	932,60	118,4
850	944,00	107,0
860	930,90	120,1
870	957,60	93,40

Isso pode ser explicado da seguinte forma, para temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea (T_g), que caracteriza um estado altamente viscoso, não se obtém mobilidade atômica suficiente para que ocorra a difusão de matéria e conseqüentemente a nucleação. Sendo assim, o gráfico foi traçado a partir da temperatura de tratamento de 770°C, como pode ser observado na Figura 27. Onde:

T_p = temperatura de cristalização do vidro temperado - 1051°C.

$T_{p'}$ = temperatura de cristalização dos corpos de prova previamente nucleados

Temperatura (abscissa) = temperaturas de tratamento térmico

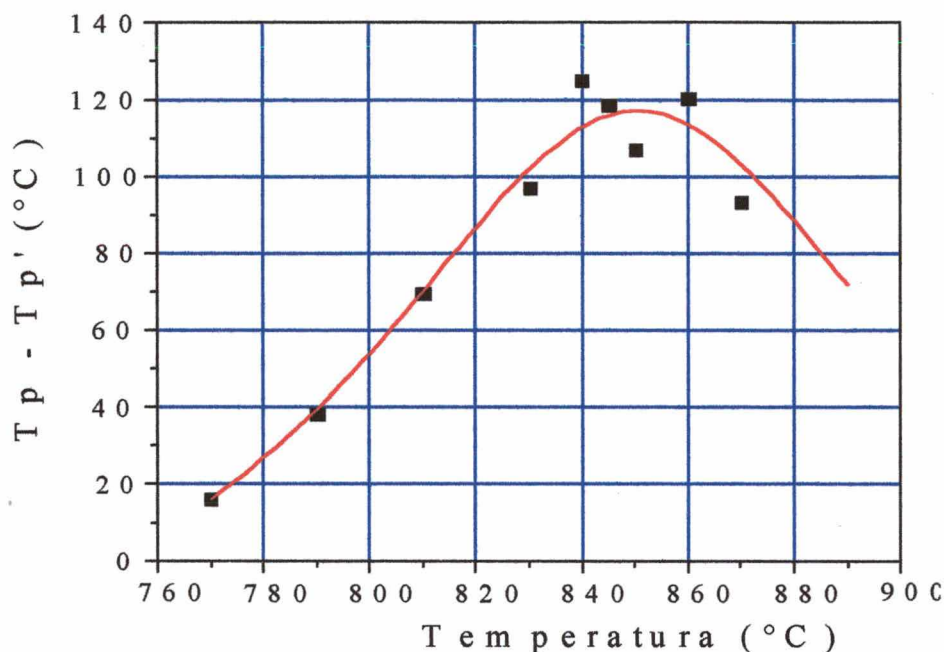


Figura 27 - Representação gráfica da temperatura de máxima taxa de nucleação

Foram realizados novos ensaios à 840, 845 e 860°C para melhor definir a T_n . Pelo gráfico, pode-se observar que a nucleação apresenta um máximo próximo a 850°C, temperatura que foi tomada como T_n . A partir dessa temperatura, os valores para $T_p - T_{p'}$ começam a decrescer em decorrência de uma menor formação de núcleos, que por sua vez, é uma consequência da tendência à estabilização do sistema. A partir da temperatura de máxima taxa de nucleação começa a se processar a cristalização.

5.6 – Vitrocerâmico obtido do agregado de escória

O vitrocerâmico obtido através do tratamento térmico mostrado na Figura 9 apresentou em sua constituição as fases majoritárias anortita e diopsita, confirmando as informações obtidas pelo tratamento discutido no item 5.4. Confirmou-se também, a tendência de cristalização volumétrica e superficial discutida nesse mesmo item.

5.6.1 – Coeficiente de dilatação do vitrocerâmico

O resultado do ensaio de dilatação térmica realizado no vitrocerâmico mostrou que o mesmo apresenta coeficiente de dilatação de $89.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Da mesma forma que para o vidro obtido, o coeficiente de dilatação do vitrocerâmico é inadequado para aplicações cerâmicas (fritas para produção de vidrados). Sua utilização seria conveniente em substratos que apresentem coeficiente de dilatação superior a $100.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$, como por exemplo, chapas de ferro e F°F° (Agosti, 19--).

6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 – Conclusões

Com o devido ajuste da composição química é possível obter materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir do subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis.

Vidro

- ↳ O vidro apresentou temperatura de início de fusão economicamente viável;
- ↳ o vidro apresentou tendência à segregação de uma fase amorfa rica em cromo, provavelmente devido às condições oxidantes impostas ao sistema;
- ↳ a coloração verde escuro apresentada pelo vidro se deve provavelmente a presença de Fe_2O_3 na mistura;
- ↳ o vidro resultante apresentou T_c em torno de 1051°C ;
- ↳ o coeficiente de dilatação térmica do vidro obtido a partir do subproduto, a princípio, mostrou-se inadequado para sua utilização na obtenção de fritas cerâmicas, com um substrato cerâmico;

↳ o coeficiente de dilatação apresentado pelo vidro sugere sua utilização como esmalte para materiais cujo coeficiente de dilatação térmica seja superior a $95.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$, como por exemplo chapas de ferro ou de ferro fundido.

Vitrocerâmico

↳ O vitrocerâmico apresenta tendência à cristalização do tipo volumétrica e superficial, com predominância da cristalização volumétrica, que pode ter sido favorecida pela combinação dos compostos Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 que são utilizados como agentes nucleantes;

↳ no centro do corpo de prova do vitrocerâmico observou-se maior volume de cristais, distribuídos uniformemente e com tamanho médio de $3\mu\text{m}$;

↳ as principais fases vitrocerâmicas identificadas foram anortita e diopsita.

↳ o coeficiente de dilatação térmica apresentado pelo vitrocerâmico foi de $89.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

6.2 – Sugestões para trabalhos futuros

↳ Realizar novas fusões utilizando porcentagens menores do subproduto. Uma vez que o subproduto pode apresentar variação composicional a cada remessa, recomenda-se utilizá-lo como

aditivo para corrigir a composição de uma massa em relação ao óxido de cálcio, que se apresenta em maior porcentagem. Essa consideração é feita principalmente se o subproduto for utilizado em materiais onde a composição química é um parâmetro que afeta as propriedades do produto.

↳ Estudar os efeitos do Cr_2O_3 nos vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, considerando fatores como composição da mistura, porcentagem de Cr_2O_3 na mistura, temperatura de fusão, permanência na temperatura de fusão e atmosfera do forno, verificando também sua influência na cristalização volumétrica.

↳ Controlar os fatores que favorecem a segregação da fase rica em cromo no vidro para sua utilização como vitrocerâmico, uma vez que estes materiais caracterizam-se por possuir microestrutura controlada.

↳ Avaliar as propriedades de resistência a abrasão, resistência química, bem como o coeficiente de restituição do vitrocerâmico ao ser utilizado como substrato cerâmico.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR-10004 – Resíduos Sólidos**. Set. 1987.

AGOSTI, G.. **Vidrados e Esmaltes**. Ferro Enamel do Brasil S.A., São Paulo. p. 24-34, 19--.

AMORÓS, J. L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J. V; et al.. Acordo Esmalte-Suporte (II): Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 02 (01/02), Jan./Abr. 1997, p. 8-16.

AMORÓS, J. L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; et al. Acordo Esmalte-Suporte (I): Falta de Acordo como Causa do Empenamento. **Cerâmica Industrial**, 01 (04/05), Ago./Dez. 1996, p. 6-13.

CHEHEBE, J. R. B.; YUAN, M. C.; CASELATO, L. M. T.. **Gestão Ambiental na Siderurgia Brasileira**. Metalurgia e Materiais, p. 868-882. Set. 1994.

COLPAERT, H. C.. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo. Edgard Blucher, 1959, 412 p.

D'ABREU, J. C.; CARNEIRO, F. A. V.. **Emprego de Escórias de Siderúrgicas Integradas na Engenharia Civil**, p. 537-551, 198-.

- DAVIES, M. M.; KERRISON, B.; GROSS, W. E.; et al. Slagceram: a Glass Ceramic from Blast-Furnace Slag. **Journal of The Iron and Steel Institute**. Apr. 1970. p. 348-370.
- ESTRELLA, S. P.. **Diagnóstico de Resíduos Sólidos Industriais em Santa Catarina**. Florianópolis, SC, Jul. 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. 181 p.
- FOLGUERAS, M. V. Autor e título desconhecidos.
- GEYER, R. T.; DAL MOLIM, D.; VILELA, A. C. F.. Possibilidades e Fatores Limitantes da Reutilização de Escórias de Aciaria na Construção Civil. **51º Congresso Anual da ABM**, Porto Alegre, RS, Ago. 1996, p. 305-314.
- GEYER, R. T.; GEYER, A.; DAL MOLIM D.; et al. Perspectivas de Reciclagem Resíduos da Indústria Siderúrgica como Material de Construção Civil. **I Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis**. Canela, RS, Nov. 1997, p. 3-8.
- I.V.. Informações verbais fornecidas pessoalmente pelo Sr. Fausto Tavares de Souza, Timóteo, 1999.
- KRUGER, P.v.. **Panorama Mundial do Aproveitamento de Resíduos na Siderurgia**. Metalurgia e Materiais, p. 116-119. Fev. 1995.
- MARGHUSSIAN, V. K.; ARJOMANDNIA, S.. Effect of Cr_2O_3 on Nucleation of $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-(R_2O, Fe_2O_3, TiO_2)$ Glass Ceramic. **Physics and Chemistry of Glasses**.

Vol. 39, nº 4, Ago. 1998, p. 246-251.

MAYNARD, D.C.. **Ceramic Glasses**. Londres: Union Brothers Limited, 1980. 97 p.

MINGARRO, J. V.. CALEJJAS, P.; RINCÓN, J. M.. **Materiales Vitrocerámicos: El Proceso Vitrocerâmico**. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 32 (1993) 3, 157-167.

NAVARRO, J. M. F.. **El Vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Ceramica Y Vidro. Madri, 1985. 663 p.

NEVES, E.. **Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos a partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral**. Florianópolis, SC, Fev. 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 73 p.

OLIVEIRA, A. P. N.; ALARCON, O. E.. **Vitro-cerâmicos: Características, Propriedades e Aplicações Industriais**. **Cerâmica Informação**, nº 1, Nov./Dez. 1998.

OLIVEIRA, M. B.. **O que é Reciclagem**. (Documento Eletrônico). Out. 1998.

http://www.unb.br/admin/corpdce/asper/recicla/o_que_e_reciclagem.html

PERACINO, C. V.; HINAT, J.. **Ecoladrilho: o Ladrilho Ecológico**. **Kéramica**, nº 225, Set./Out. 1997, p. 10-14.

PEREIRA, E. A. C.. **Aspectos Técnicos da Gestão de Resíduos nas Siderúrgicas Integradas a Coque**.

25º Seminário de Redução e Matérias-Primas em Siderurgia, Volta Redonda, RJ. Nov. 1994.

RIBEIRO, L. D.; NETO, F. A. O.. Técnicas de Processamento Mineral e Práticas Metalúrgicas Aplicadas ao Tratamento de Resíduos Sólidos Industriais. Artigos Técnicos. **TECBAHIA, Revista Baiana de Tecnologia**, v. 13, nº 3, Set./Dez. 1998, p. 146-152.

SÁNCHEZ, E.. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 2 (3/4) Mai./Ago. 1997, p. 32-40.

SCHABBACH, L. M.. **Formulação de Fritas Cerâmicas Utilizando Delineamento de Misturas**. Florianópolis, SC, Mar. 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. 102 p.

SEGADÃES, A. M.. **Diagramas de Fases – Teoria e Aplicação em Cerâmica**. São Paulo, Edgar Blucher Ltda. 184 p.

SHELESTAK, L. J.; CHAVEZ, R. A.; MACKENZIE, J. D.. Glasses and Glass-Ceramics from Naturally Occurring CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Materials (II) Crystallization Behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, nº 27, 1978, p. 83-97.

SILVA, M. J.. **O Lixo que Vira Aço**. *Metalurgia e Materiais*, v. 55, nº 486, p. 144-150. Abr./1999.

TRUNAEV, V. E.. **Stekloi Keramika**, 1984, (9), p. 4.

VAN VLACK, H.. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973, 318 p.

VOGEL, W.. Crystallization of Glasses. **Chemistry of glass**. 1985

WILLIAMSON, J.. **Min. Mag.**, 1970, 37, p. 759.

8 – ANEXOS

Anexo 1

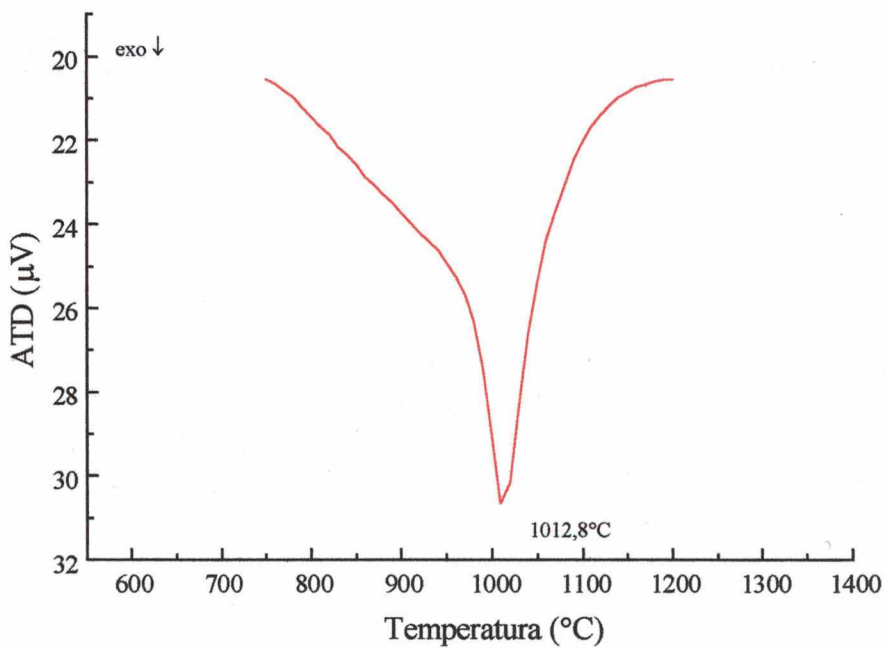
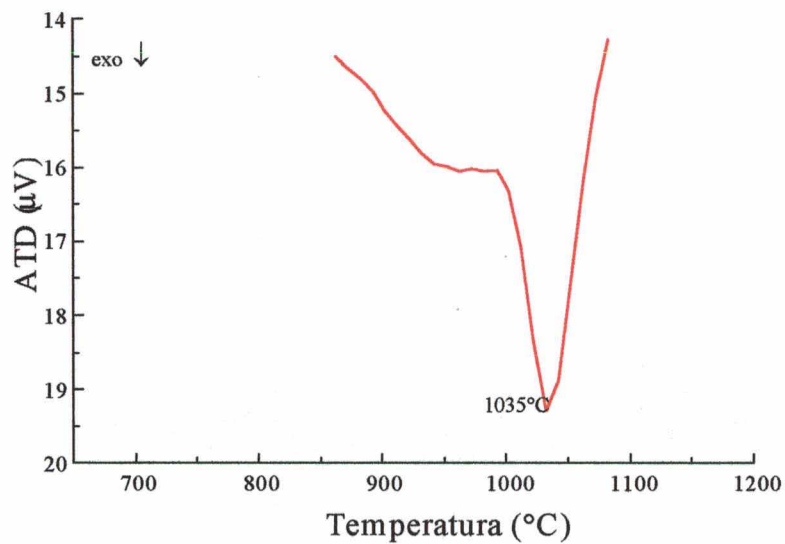


Figura 22 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados a 770 e 790°C

Anexo 2

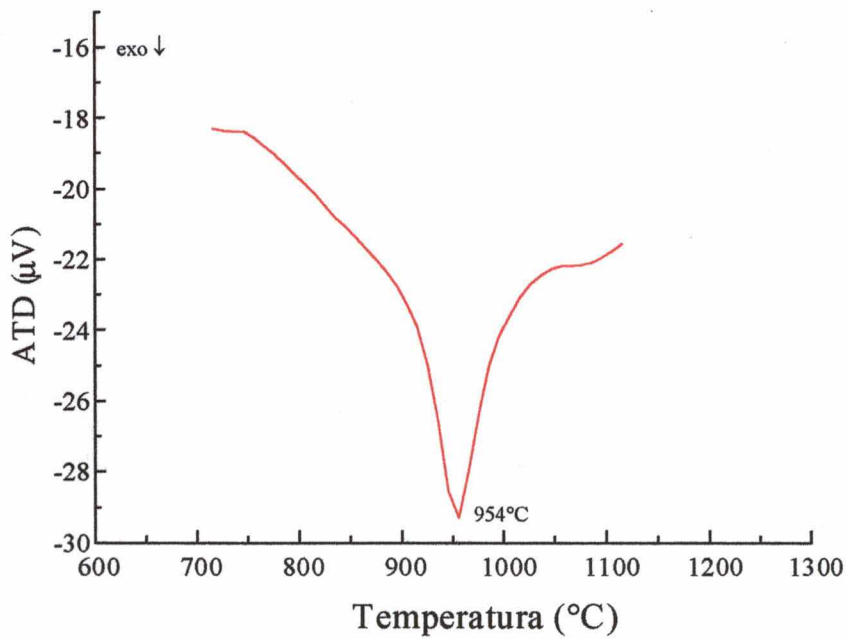
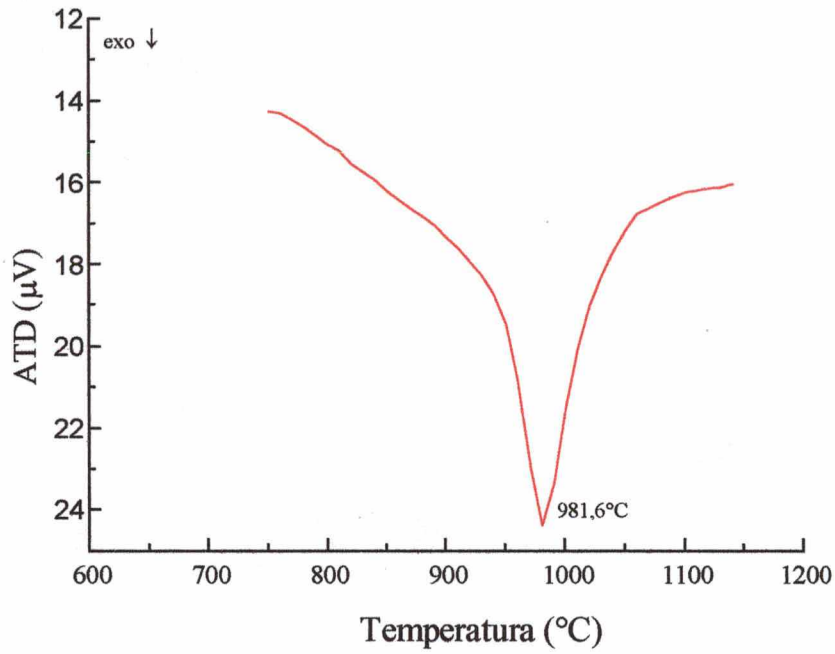


Figura 23 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados a 810 e 830°C

Anexo 3

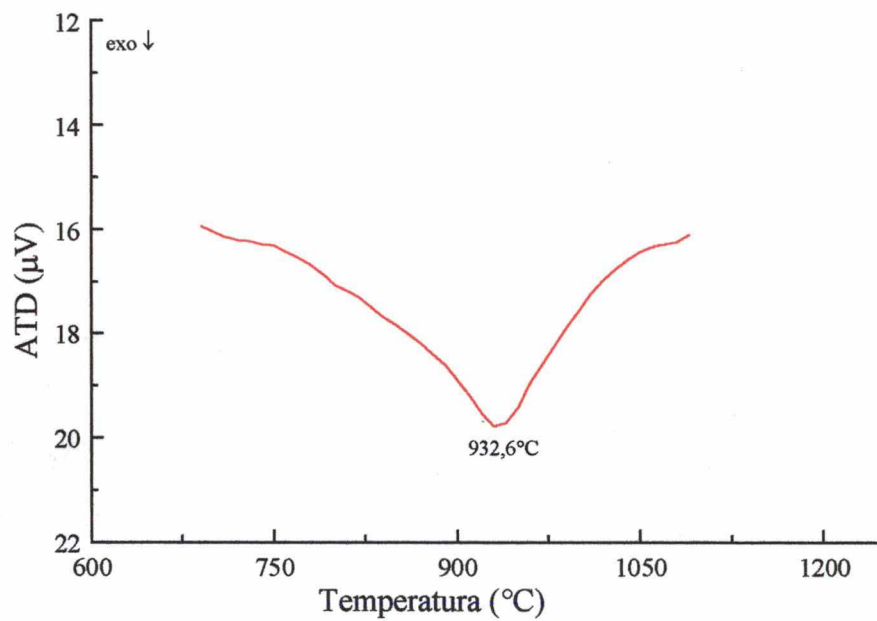
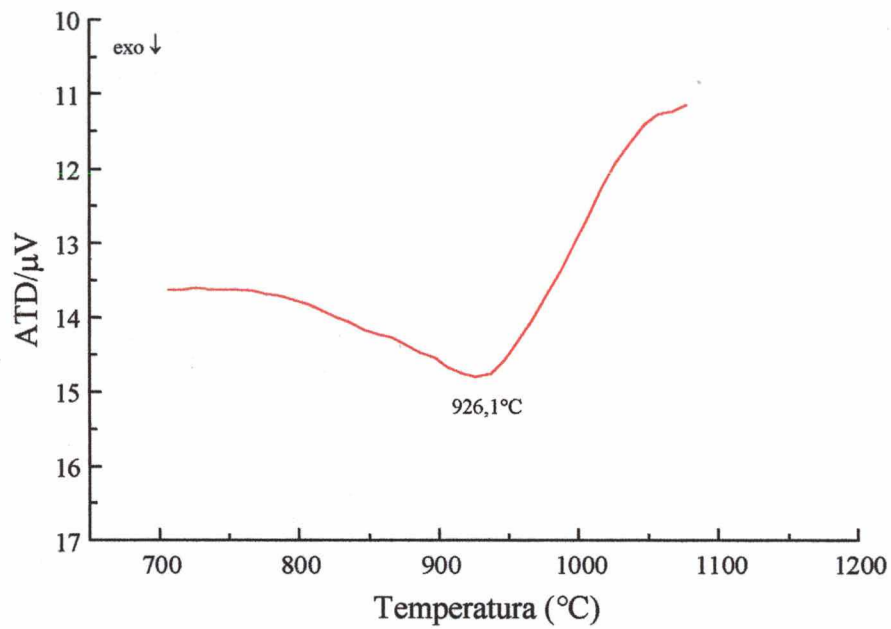


Figura 24 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados a 840 e 845°C

Anexo 4

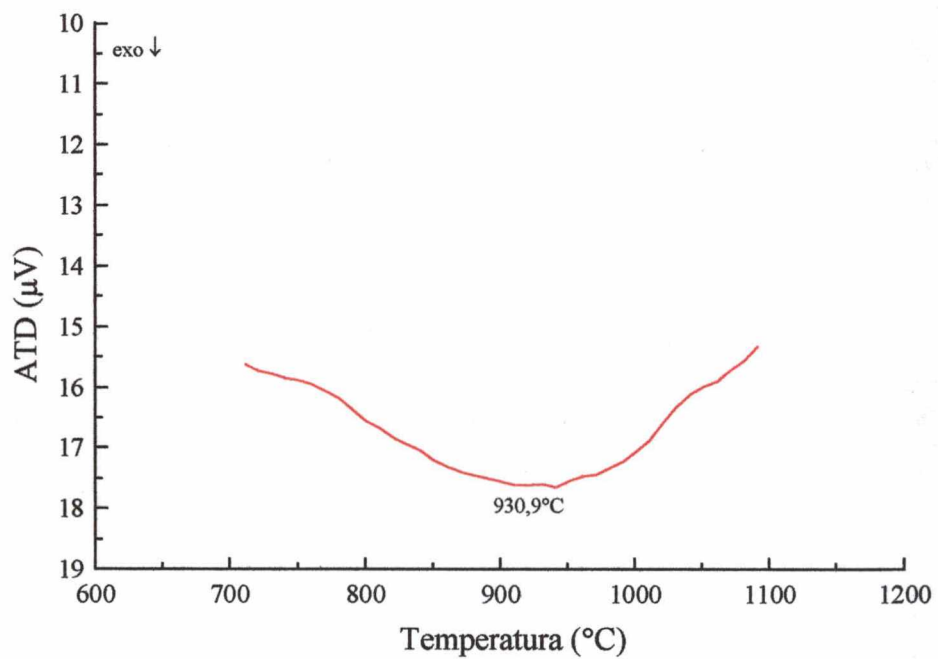
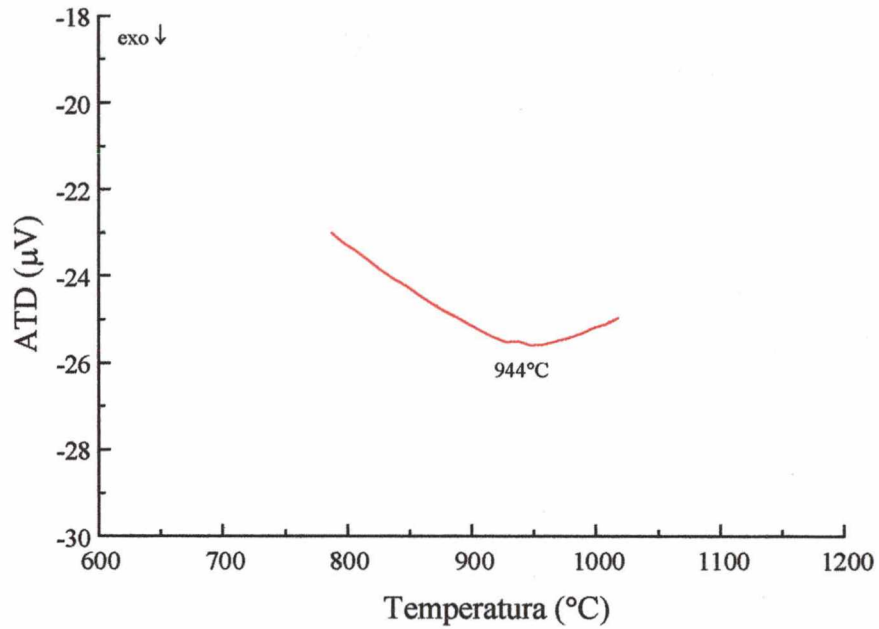


Figura 25 – Temperaturas de cristalização identificadas por ATD dos corpos de prova previamente nucleados a 850 e 860°C

Anexo 5

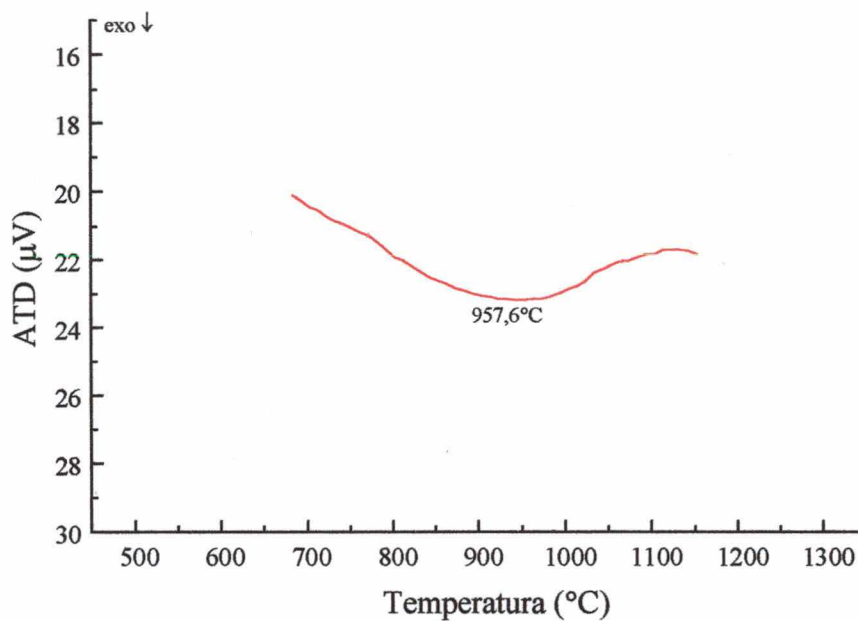


Figura 26 – Temperatura de cristalização identificada por ATD do corpo de prova previamente nucleado a 870 $^{\circ}\text{C}$