

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

MARILENA VALADARES FOLGUERAS

**OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS SINTERIZADOS A PARTIR DA  
COMBINAÇÃO DE ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS E CINZAS VOLANTES**

Florianópolis

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MARILENA VALADARES FOLGUERAS**

**OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS SINTERIZADOS A PARTIR DA  
COMBINAÇÃO DE ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS E CINZAS VOLANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Orestes Estevam Alarcon

Florianópolis

2001

**MARILENA VALADARES FOLGUERAS**

# OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS SINTERIZADOS A PARTIR DA COMBINAÇÃO DE ESCÓRIA SIDERÚRGICAS E CINZAS VOLANTES

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Júlio Passos, Dr.  
Coordenador

Banca Examinadora:



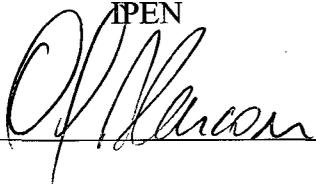
Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

CTC/Pg-Mat - UFSC



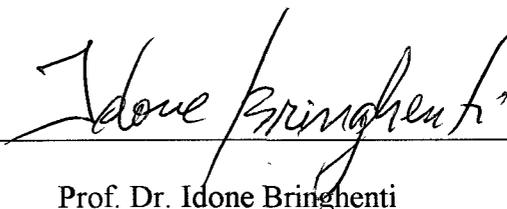
Prof. Dr. José Octávio Armando Paschoal

IPEN



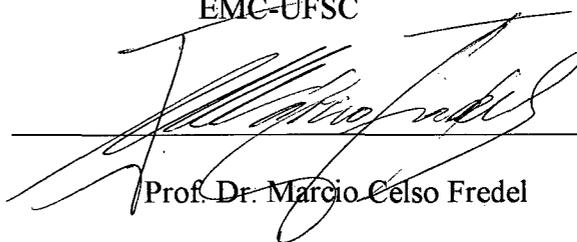
Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon

Orientador – EMC – UFSC



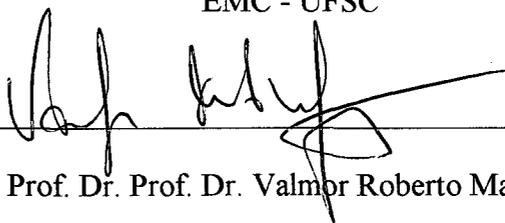
Prof. Dr. Idone Bringhenti

EMC-UFSC



Prof. Dr. Marcio Celso Fredel

EMC - UFSC



Prof. Dr. Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

IFSC – USP – São Carlos

## Ficha Catalográfica

FOLGUERAS, Marilena V.

Obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes.

. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2001.

xix, 143 p.

Tese: Doutorado em Engenharia Mecânica

Orientador: Orestes Estevam Alarcon

1. Reciclagem de resíduos 2. Vitrocerâmicos 3. Revestimentos Cerâmicos

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

Aos meus pais e aos professores que me mostraram o caminho da carreira acadêmica como uma forma digna de realização profissional

# Agradecimentos

Ao Professor Orestes Estevam Alarcon, pela proposição do tema de tese e por me apoiar na viabilização do trabalho.

Ao Professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pelo apoio técnico e incentivo para o desenvolvimento do projeto.

Aos Professores Pedro Bernardini, Marcio Fredel e Silvia, pelas sugestões apresentadas no momento do exame de qualificação.

A Universidade Federal de Uberlândia, na pessoa de Milton Mondelli, pela realização de ensaios de resistência ao risco do vitrocerâmico.

Ao GEMM, Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (UFSCar- DEMa), na pessoa de Ângela, pela realização de ensaios mecânicos.

À Universidade de Modena, pela realização das medidas de módulo de elasticidade.

Ao CTC – Criciúma, pela realização de ensaios de análise química e resistência à abrasão profunda.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Companhia Siderúrgica Paulista COSIPA e à GERASUL, pelo apoio ao trabalho através da doação e encaminhamento das principais matérias primas usadas nesta pesquisa, a escória de alto-forno e as cinzas volantes.

À ALCOA Alumínio AS, pela doação das matérias-primas utilizadas na confecção de cadinhos.

Ao Colorificio COLOROBIA Brasil, na pessoa do Sr. Vicente Cantavella e de sua equipe de trabalho, pela disponibilidade em permitir o uso das instalações da empresa para a produção de vidros.

À empresa ELIANE Revestimentos cerâmicos, na pessoa do Sr. Francisco Guimarães da Rosa e de sua equipe, pelo incentivo e apoio técnico que viabilizaram a conclusão de diversas etapas deste trabalho, incluindo o beneficiamento e caracterização das matérias primas e a preparação de corpos de prova adequados a realização de testes de ensaios mecânicos.

Ao meu pai, Professor Sérvulo Folgueras Dominguez, pelo apoio técnico e a minha mãe, Maura Valadares Folgueras, por me auxiliar na árdua atividade de revisão bibliográfica. A eles, também pelo apoio moral.

Aos meus colegas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, Maurício Gomes da Silva, A. Marco A. Militão de Lima e Prof. José de Anchieta Rodrigues que estiveram sempre disponíveis para me apoiar.

Às minhas grandes amigas Leny, e família, e Cristina, e famílias, pela amizade que surgiu durante a realização do mestrado e doutorado e que tenho certeza será eterna e incondicional.

À Lisiane e Cesarino pelo exemplo de dedicação ao trabalho, pela simplicidade alegria e amizade.

A João Paulo Marana Feijão, o FEIJÃO, bolsista de iniciação científica, que assumiu como seu o trabalho realizado, pelo empenho, esforço e eficiência na realização de cada tarefa.

Aos amigos do LabMat, pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<hr/>		
<b>2</b>	<b>Conceitos Básicos</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Vidros e vitrocerâmicos</b>	<b>6</b>
2.1.1	Definição de vidro	6
2.1.2	A temperatura de transição vítrea	8
2.1.3	Teoria Cinética para a formação de vidros	9
2.1.4	Os vitrocerâmicos	11
<b>2.2</b>	<b>Teoria de cristalização</b>	<b>12</b>
2.2.1	Nucleação	13
2.2.2	Crescimento de cristais	20
<b>2.3</b>	<b>Sinterização</b>	<b>22</b>
<hr/>		
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Produção de vitrocerâmicos</b>	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>Uso de resíduos industriais na obtenção de vitrocerâmicos</b>	<b>31</b>
3.2.1	A escória de alto-forno e o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$	31
3.2.2	Trabalhos desenvolvidos	35
3.2.3	Síntese	46
3.2.4	A cinza volante e o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$	47
3.2.5	Trabalhos desenvolvidos	48
3.2.6	Síntese	53
<hr/>		
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>Fluxogramas de trabalho</b>	<b>54</b>

<b>4.2</b>	<b>Caracterização e beneficiamento das matérias-primas</b>	<b>56</b>
4.2.1	Os Resíduos Industriais	56
4.2.2	Aditivos	56
<b>4.3</b>	<b>Formulação e obtenção do vidro</b>	<b>57</b>
4.3.1	A Espectroscopia Mössbauer	59
<b>4.4</b>	<b>Formulação de vidros com uso de aditivos</b>	<b>59</b>
<b>4.5</b>	<b>Estudo do comportamento de cristalização</b>	<b>61</b>
4.5.1	Análise térmica diferencial	61
4.5.2	Difratometria de raios-x	62
4.5.3	Comportamento de cristalização	63
<b>4.6</b>	<b>Estudo do comportamento de sinterização</b>	<b>63</b>
4.6.1	Difratometria de raios-x	64
<b>4.7</b>	<b>Obtenção de vidros e vitrocerâmicos com diferentes teores de ZnO</b>	<b>65</b>
<b>4.8</b>	<b>Adequação do processo de obtenção do vitrocerâmico para escala ampliada</b>	<b>66</b>
4.8.1	Estudo das variáveis do tratamento térmico de sinterização.	67
<b>4.9</b>	<b>Caracterização física e química do vitrocerâmico</b>	<b>67</b>
4.9.1	Resistência à fratura e Tenacidade à fratura	68
4.9.2	Módulo de Elasticidade	69
4.9.3	Resistência à abrasão profunda	69
4.9.4	Resistência ao risco	70
4.9.5	Resistência Química	71
4.9.6	Ensaio complementares	71
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>72</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das matérias-primas</b>	<b>72</b>
5.1.1	A escória de alto-forno	72
5.1.2	A cinza volante	75
<b>5.2</b>	<b>Formulação e obtenção do vidro</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização do vidro C<sub>70</sub> (sem agente nucleante)</b>	<b>82</b>
5.3.1	Composição química e mineralógica do vidro C <sub>70</sub>	82

5.3.2	Análise térmica diferencial	83
<b>5.4</b>	<b>Comportamento de cristalização do vidro C<sub>70</sub> (sem agente nucleante)</b>	<b>87</b>
5.4.1	Difratometria de raios-x	87
5.4.2	Cinética de cristalização	90
<b>5.5</b>	<b>Sinterização do vidro C<sub>70</sub> (Sem agente nucleante)</b>	<b>93</b>
5.5.1	Comportamento de cristalização	93
5.5.2	Comportamento de sinterização	96
<b>5.6</b>	<b>Síntese</b>	<b>99</b>
<b>5.7</b>	<b>Caracterização do vidro C<sub>70</sub> com uso de aditivos</b>	<b>100</b>
5.7.1	Composição química e mineralógica	102
5.7.2	Análise térmica diferencial	103
<b>5.8</b>	<b>Comportamento de cristalização do vidro C<sub>70</sub> com uso de aditivos</b>	<b>105</b>
5.8.1	Difratometria de raios-x	105
5.8.2	Cinética de cristalização	107
<b>5.9</b>	<b>Sinterização do vidro C<sub>70</sub>. A influência dos aditivos</b>	<b>111</b>
5.9.1	Comportamento de cristalização	111
5.9.2	Comportamento de sinterização	113
<b>5.10</b>	<b>Síntese</b>	<b>116</b>
<b>5.11</b>	<b>Estudo do uso de diferentes teores de ZnO</b>	<b>117</b>
<b>5.12</b>	<b>Produção em escala ampliada</b>	<b>118</b>
5.12.1	Fusão do vidro em forno a gás em processo intermitente	118
5.12.2	Comportamento de sinterização do vidro	120
<b>5.13</b>	<b>Caracterização do material obtido</b>	<b>128</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>132</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>137</b>

# LISTAS DE FIGURAS

- FIGURA 2.1** Variação volumétrica em função da temperatura durante o resfriamento: (a) lento, com a formação de sólido cristalino; (b) rápido, com a formação de estrutura vítrea (PAUL, 1982). ..... 7
- FIGURA 2.2** Curva de variação dimensional para vidros submetidos a diferentes condições de resfriamentos (VOGUEL, 1985). A - resfriamento lento, B – resfriamento intermediário e C – resfriamento rápido. .... 8
- FIGURA 2.3** Representação esquemática da curva TTT (DOREMUS, 1994a). ..... 10
- FIGURA 2.4** Variação das taxas de nucleação (N) e crescimento de cristais (u) em função da temperatura. .... 13
- FIGURA 2.5** Curva de variação da taxa de nucleação (N) em função da temperatura para vidro de disilicato de lítio ( O – vidro contendo 33,1%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; X – vidro contendo 35,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) (JAMES, 1985). ..... 17
- FIGURA 2.6** Modelo de semi-esfera para nucleação heterogênea..... 18
- FIGURA 2.7** Energia livre em função da posição atômica na interface líquido-sólido ..... 21
- FIGURA 2.8** Taxa de crescimento de cristal , em função da temperatura, para sílica fundida..... 22
- FIGURA 2.9** Variação da densidade em função da temperatura. Representação da influência dos diferentes mecanismos (GERMAN, 1996). ..... 24
- FIGURA 2.10** Variação da densidade em função do tempo. Representação da influência dos diferentes mecanismos (GERMAN, 1996). ..... 25
- FIGURA 2.11** Modelo de esferas para sinterização. .... 25
- FIGURA 3.1** Esquema das possibilidades de curvas de tratamento térmico. (A) curvas de tratamento térmico, (B) curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais. .... 29
- FIGURA 3.2** Diagrama de equilíbrio quaternário para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$  (CASTRO, 1989). ..... 33

<b>FIGURA 3.3</b> Diagrama pseudoternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ , com 15 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (CASTRO, 1989).....	34
<b>FIGURA 3.4</b> Diagramas triangulares correspondentes ao modelo de Ginsberg.....	35
<b>FIGURA 3.5</b> Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	48
<b>FIGURA 4.1</b> Esquema resumido das ações executadas durante o desenvolvimento do trabalho. ATD (Análise Térmica diferencial); DRX (Difração de Raios-X); MEV (Microscopia Eletrônica de varredura).....	55
<b>FIGURA 5.1</b> Difratoograma de raios-x da escória de alto-forno.....	73
<b>FIGURA 5.2</b> Curva de análise térmica diferencial (ADT) da escória de alto-forno.....	73
<b>FIGURA 5.3</b> Diagrama pseudoternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ a 15 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sistema CMAS (CASTRO, 1989).....	74
<b>FIGURA 5.4</b> Curva de análise térmica diferencial (ATD) das cinzas volantes.....	75
<b>FIGURA 5.5</b> Difratoograma de raios-x das cinzas volantes.....	76
<b>FIGURA 5.6</b> Curva de análise térmica diferencial (ATD) da mistura $\text{C}_{70}$ de escória e cinzas volantes.....	78
<b>FIGURA 5.7</b> Representação gráfica das composições $\text{C}_0$ , $\text{C}_{100}$ e $\text{C}_{70}$ no diagrama de Ginsberg.....	79
<b>FIGURA 5.8</b> Curva Mössbauer do vidro fundido a: (a) $1350^\circ\text{C}$ por 4 horas; (b) $1450^\circ\text{C}$ por 6 horas.....	80
<b>FIGURA 5.9</b> Micrografias (MEV) da interface cristal-vidro para vitrocerâmicos obtidos por tratamento térmico a $1100^\circ\text{C}$ por 1 hora. Os vidros de origem têm composição $\text{C}_{70}$ e foram obtidos por fusão a: (a) $1350^\circ\text{C}$ por 4 horas e (b) $1400^\circ\text{C}$ por 6 horas.....	82
<b>FIGURA 5.10</b> Curva de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição $\text{C}_{70}$ .....	84
<b>FIGURA 5.11</b> Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição $\text{C}_{70}$ com diferentes granulometrias (Fino $\text{D} < 5 \mu\text{m}$ ; Grosso $\text{D} > 40 \mu\text{m}$ ).....	85
<b>FIGURA 5.12</b> Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição $\text{C}_{70}$ , com diferentes taxas de aquecimento.....	86

- FIGURA 5.13** Difratoograma de raios-x do vitrocerâmico obtido por cristalização, a 1100 °C por duas horas, do vidro monolítico de C<sub>70</sub>..... 89
- FIGURA 5.14** Diagrama Pseudoternário do sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 5 % de MgO. (CASTRO, 1989) ..... 90
- FIGURA 5.15** Curva de variação da taxa de crescimento da camada cristalina em função da temperatura para o vidro C<sub>70</sub> ..... 91
- FIGURA 5.16** Micrografias representativas de vidros C<sub>70</sub> cristalizados a: (a) 960 °C/15 min; (b) 1140 °C/15 min; (c) 960 °C/60 minutos e (d) 1140 °C/60 min. .... 92
- FIGURA 5.17** Difratoograma de raios-x do vitrocerâmico obtidos pela sinterização do vidro de composição C<sub>70</sub> sinterizadas. Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. .... 94
- FIGURA 5.18** Variação da fração em peso cristalizada, para cada fase durante o tratamento térmico. Variação da cristalinidade dada pela somatória de todas as frações calculadas ..... 95
- FIGURA 5.19** Difratoograma de raios-x de vitrocerâmicos, sinterizados e monolíticos..... 96
- FIGURA 5.20** Comportamento de densificação do vitrocerâmico sinterizado de composição C<sub>70</sub>. (a) Curva de variação da densidade aparente em função da temperatura. (b) e (c) Imagens de MEV representativas da micrografia de vitrocerâmicos sinterizados a 960 °C..... 97
- FIGURA 5.21** Comportamento de densificação do vitrocerâmico sinterizado de composição C<sub>70</sub>. (a) Curva de variação da retração linear longitudinal. (b) Curva de variação da retração linear diametral. .... 98
- FIGURA 5.22** Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição C<sub>70</sub> com a introdução de diferentes aditivos. .... 103
- FIGURA 5.23** Difratoograma de raios-x de vitrocerâmicos monolíticos contendo diferentes aditivos, obtidos por tratamento térmico a 1100°C por 1 hora..... 106
- FIGURA 5.24** Curvas de variação da taxa de cristalização em função da temperatura para vidros C<sub>70</sub>, C<sub>70</sub>Zn, C<sub>70</sub>Zr e C<sub>70</sub>Ti..... 107

- FIGURA 5.25** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada..... 109
- FIGURA 5.26** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}Zn$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro ; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada..... 109
- FIGURA 5.27** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}Ti$ . (a) representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada..... 110
- FIGURA 5.28** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}Zr$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada..... 110
- FIGURA 5.29** Fração cristalizada de anortita, diopsita e gehlenita para os vidros, em função da temperatura: (a)  $C_{70}$  (b)  $C_{70}Ti$ , (c)  $C_{70}Zn$  e (d)  $C_{70}Zr$ . .... 112
- FIGURA 5.30** Variação da cristalinidade dada pela somatória de todas as frações calculadas, apresentadas na Figura 5.29..... 113
- FIGURA 5.31** Variação da densidade aparente em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição  $C_{70}$  com uso de aditivos. .... 114
- FIGURA 5.32** Variação dimensional em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição  $C_{70}$  com uso de aditivos. .... 114
- FIGURA 5.33** Variação da densidade aparente em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição  $C_{70}$  com adição de diferentes teores de ZnO (% em peso). .... 117
- FIGURA 5.34** Caracterização do vidro obtido em atmosfera redutora: (a) imagem de MEV do vidro; (b) imagem de MEV do vidro cristalizado a 1100 °C/1 hora; (c) espectro de microanálise EDS da inclusão. .... 119

- FIGURA 5.35** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO, utilizando-se granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu\text{m}$ ), média ( $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ) e fina ( $D_{50}=2 \mu\text{m}$ ). (a) curva de densificação, (b) sequencia das amostras sinterizadas..... 121
- FIGURA 5.36** Micrografias comparativas de vitrocerâmicos sinterizados a  $870 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 min: (a) e (b) granulometria fina ( $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ) ; (c) e (d) granulometria grosseira. utilizando-se granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu\text{m}$ )..... 122
- FIGURA 5.37** Difrátogramas de raios-x do vitrocerâmico sinterizado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos, utilizando-se vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO e granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu\text{m}$ ), média ( $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ) e fina ( $D_{50}=2 \mu\text{m}$ )..... 123
- FIGURA 5.38** Difrátogramas de raios-x do vitrocerâmico sinterizado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos, utilizando-se vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO e diferentes taxas de aquecimento..... 123
- FIGURA 5.39** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO considerando-se diferentes taxas de aquecimento. .... 124
- FIGURA 5.40** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO em função do tempo. Taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ..... 125
- FIGURA 5.41** Sequência de sinterização do vidro  $C_{70}$ , taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . (a)  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $870 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  ..... 126
- FIGURA 5.42** Esquema do processo de densificação e cristalização do pó de vidro (WATANABE, 1985). ..... 127
- FIGURA 5.43** Curva TTT do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO. .... 128
- FIGURA 5.44** Corpos de prova preparados para os ensaios físicos e químicos. .... 129

# LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 3.1</b> Análise química de diferentes escórias de alto-forno. ....	32
<b>TABELA 3.2</b> Composição dos principais resíduos utilizados para produção de vitrocerâmicos e composição de um vitrocerâmico comercial .....	36
<b>TABELA 3.3</b> Composição da escória e do vidro obtido por Mukhamedzhanova e Irsashodzhaeva, e utilizado na produção de vitrocerâmico (MUKHAMEDZHANOVA, 1995). ....	37
<b>TABELA 3.4</b> Composição da escória utilizada por Tang et al. para a produção de vitrocerâmico (TANG, 1995).....	38
<b>TABELA 3.5</b> Composição da escória utilizada por Wang et al. (WANG,M.C.,1992), para a produção de vitrocerâmico.....	41
<b>TABELA 3.6</b> Composição da escória utilizada por Fredericci (FREDERICCI,1997), para a produção de vitrocerâmico.....	42
<b>TABELA 3.7</b> Composição da escória utilizada por Agarwal e Speyer (AGARWAL, 1991a), para a produção de vitrocerâmico.....	43
<b>TABELA 3.8</b> Composição da escória utilizada (OVEÇOGLU, 1998). ....	45
<b>TABELA 3.9</b> Composição da cinza volante utilizada por Cioffi (CIOFFI, 1993).....	49
<b>TABELA 3.10</b> Composição da cinza volante utilizada por Cumpston (CUMPSTON, 1992).....	50
<b>TABELA 3.11</b> Composição da cinza volante utilizada por Eileen et al. (EILEEN, 1984).....	50
<b>TABELA 3.12</b> Composição da cinza volante utilizada por Neves (NEVES, 1997).....	51
<b>TABELA 3.13</b> Composição das cinzas volantes utilizada por Barbieri (BARBIERI, 1997), e intervalo de composição dos vidros obtidos. ....	52
<b>TABELA 4.1</b> Composição química das matérias-primas recebidas, antes e após as etapas de beneficiamento.....	57
<b>TABELA 4.2</b> Composições preparadas a partir de escórias de alto-forno e cinzas volantes.....	58

<b>TABELA 4.3</b> Combinações de tempo, temperatura e composição utilizados para o modelamento experimental.....	58
<b>TABELA 4.4</b> Composições do vidro C <sub>70</sub> com o uso de aditivos. ....	60
<b>TABELA 5.1</b> Composição química do vidro C <sub>70</sub> . Valores medido experimentalmente e calculados. ....	83
<b>TABELA 5.2</b> Parâmetros determinados a partir das curvas de ATD da Figura 5.12.....	86
<b>TABELA 5.3</b> Composição química dos vidros C <sub>70</sub> , C <sub>70</sub> Zn, C <sub>70</sub> Zr e C <sub>70</sub> Ti.....	102
<b>TABELA 5.4</b> Valores obtidos a partir de ensaios de ATD para o vidro C <sub>70</sub> com adição de nucleantes. Taxa de aquecimento 10 °C/min.....	104
<b>TABELA 5.5</b> Valores obtidos a partir de ensaios de ATD para o vidro C <sub>70</sub> com adição de nucleantes. Taxa de aquecimento variável.....	104
<b>TABELA 5.6</b> Valores de parâmetros obtidos da Figura 5.24.....	108
<b>TABELA 5.7</b> Valores de densidade e retração linear obtidos a partir das Figura 5.31 e 5.32.....	115
<b>TABELA 5.8</b> Propriedades do vitrocerâmico em estudo. Temperatura de sinterização de 950 °C e 1100 °C. Valores comparativos de Marmore, Granito, Neoparies e Porcelanato. ....	131

# LISTA DE SÍMBOLOS

- $\phi$  - Ângulo de molhamento entre sólido e embrião  
 $\lambda$  - Comprimento de onda  
 $\rho$  - diâmetro do pescoço  
 $\nu$  - frequência de salto atômico  
 $\beta$  - Taxa de aquecimento  
 $\eta$  - Viscosidade  
 $\Delta E'$  - Barreira energética ao movimento atômico  
 $\sigma_f$  - Tensão de ruptura  
 $\Delta G_D$  - Energia de ativação do processo de difusão  
 $\Delta G_{sup}$  - variação superficial de energia livre  
 $\Delta G_v$  - variação de energia livre por unidade de volume  
 $\Delta G_{vol}$  - variação volumétrica de energia livre  
 $\Delta G_x$  - Energia livre de cristalização  
 $\Delta L$  - Variação dimensional linear  
 $\nu_{lx}$  - frequência de salto atômico líquido-sólido  
 $\gamma$  - Tensão superficial  
 $\gamma_{el}$  - energia de interface líquido-embrião  
 $\gamma_{se}$  - energia de interface sólido-embrião  
 $\gamma_{sl}$  - energia de interface sólido-líquido  
 $\nu_{xl}$  - frequência de salto atômico sólido-líquido  
A - Constante de proporcionalidade  
a - tamanho de partícula  
B - largura do corpo de prova  
c - tamanho do entalhe para medida de tenacidade a fratura  
D - Diâmetro do disco utilizado em ensaio de abrasão profunda  
E - Módulo de elasticidade  
F - Carga de ruptura

- $F_n$  - Força normal
- $G$  – Módulo de elasticidade tangencial
- $H$  – altura do corpo de prova
- $H_r$  – resistência ao risco
- $k$  – constante de Boltzmann.
- $K_{Ic}$  – Tenacidade a fratura
- $K_s$  – constante de proporcionalidade
- $L$  – Profundidade do sulco em ensaio de abrasão profunda
- $L_o$  – Comprimento inicial do corpo de prova
- $N$  – Taxa de nucleação
- $N_{het}$  – taxa de nucleação heterogênea
- $N_{hom}$  – taxa de nucleação homogênea
- $N_v$  – número de núcleos por unidade de volume
- $R$  – constante dos gases ideais
- $r$  – Raio do embrião
- $r^*$  - Raio crítico
- $s$  – largura do disco utilizado em ensaio de abrasão profunda
- $S_i$  – Distância entre apoios
- $T$  - temperatura
- $t$  – tempo
- $T_c$  – Temperatura de cristalização
- $T_f$  – Temperatura de fusão
- $T_g$  – Temperatura de transição vítrea
- $u$  – Taxa de crescimento de cristais
- $W_{het}$  - Trabalho, ou energia total de nucleação heterogênea
- $W_{het}^*$  - Trabalho, ou energia total crítica de nucleação heterogênea
- $W_{hom}$  – Trabalho, ou energia total de nucleação homogênea
- $W_{hom}^*$  - Trabalho, ou energia total crítica de nucleação homogênea
- $X$  – Fração, em peso, de fase cristalina (%)
- $x$  – raio de curvatura

# RESUMO

Neste trabalho, vidros e vitrocerâmicos sinterizados foram obtidos a partir da combinação de escórias de alto-forno e cinzas volantes, provenientes da combustão do carvão em termoelétricas. Os vidros foram fundidos em temperaturas entre 1200 °C e 1400 °C e os tratamentos térmicos para cristalização utilizaram ciclos curtos (60 minutos). Os vidros obtidos, com e sem o uso de aditivos ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) foram caracterizados através de: análise térmica diferencial (ATD), para determinar as temperaturas características de vidros; difratometria de raios-x (DRX), para a identificação das fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico; microscopia eletrônica de varredura (MEV), para definir o mecanismo de cristalização. O comportamento de sinterização foi acompanhado através de: construção de diagramas da variação da densidade aparente e retração linear em função da temperatura; MEV, para caracterizar microestruturalmente o vitrocerâmico; DRX, para quantificar o volume de fase vítrea residual. Uma composição selecionada com base nos resultados obtidos, utilizando-se  $ZnO$  como aditivo, foi empregada para a produção de vidro em escala ampliada (25 Kg). O vidro, em forma de frita, foi empregado para: o estudo de variáveis de processo associadas ao tratamento térmico de cristalização/sinterização; a construção de curvas TTT; o estudo do comportamento físico-químico do vitrocerâmico sinterizado. O trabalho mostrou a importância do controle dos processos de sinterização e cristalização, utilizando-se técnicas de ATD e DRX. O vitrocerâmico sinterizado obtido apresentou porosidade residual inferior a 8%, cristalinidade superior a 60% e a resistência mecânica atingiu 125 MPa.. O comportamento mecânico do vitrocerâmico desenvolvido neste trabalho está compatível com o de vitrocerâmicos comerciais e grês porcelanato.

# ABSTRACT

In this work, blast furnace slag and fly ash from coal combustion in thermo electrical were used as main raw materials to obtain glasses and glass-ceramics. Temperatures between 1200 and 1400 °C were used for the glasses melting. Heat treatments of crystallization were performed in short cycles (60 minutes). In order to determinate the glass transition and crystallization temperatures, differential thermal analysis (DTA) for glasses samples, with and without additives ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), was used. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystalline phases developed during the heat treatment and scanning electron microscopy (SEM) was used for the investigation of the crystallization mechanism. In order to evaluate the sintering behavior in the glass samples, the following techniques were carried out: a) apparent density shrinkage versus temperature; b) SEM, to microstructural characterization; c) XRD, to identify crystalline phase and quantify the residual vitreous phase. The best glass composition obtained in laboratory, using  $ZnO$  as additive, it was selected to be produced in enlarged scale (25 Kg). The investigation of the process variables associated to the heat treatments (crystallization/sintering); construction of the temperature-time-transformation (TTT) diagram and the study of physical-chemical behavior of the sintered glass-ceramics were performed with the powder of glass. The main conclusion of this work is the importance of controlling of crystallization and sinterization processes, by XRD and thermal techniques, to design sintering glass-ceramics. The characteristics of the sintered glass-ceramic obtained are: 8% porosity, crystallinity higher than 60% and mechanical behavior similar to commercial glass-ceramics and ware tiles.

# Introdução

## PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Em um mundo industrializado, o desenvolvimento de novas tecnologias, de processos e de produtos pode ser freado por inúmeros fatores. Dentre eles, tem sido dado grande destaque, nos últimos anos, àqueles relacionados à compatibilização entre a necessidade de produção e a busca da preservação do meio ambiente.

Esta preocupação gerou diversos movimentos populares que lutam contra a degradação do meio ambiente e atuam como formadores de opinião pública. O reflexo desta ação foi concentrado na criação de normas ambientais (ISO 14000); no desenvolvimento de processos produtivos com redução do volume de resíduos gerados (o conceito de tecnologia de produção limpa); na busca de matérias-primas alternativas, com menor custo e maior disponibilidade; na utilização de resíduos industriais em substituição a matérias-primas naturais, ou para o desenvolvimento de novos produtos com base nestes resíduos.

Neste contexto, qualquer empresa que queira permanecer no mercado mundial tem o dever e a necessidade de investir esforços na busca da integração entre custo de produção, qualidade do produto e proteção ao ambiente.

A concretização do objetivo da utilização dos resíduos envolve a integração de diferentes setores industriais e de órgãos de pesquisa. Um exemplo importante é o da indústria da construção civil que utiliza, de forma eficiente, resíduos originados na indústria de produção de aços e nas usinas termoelétricas, para a composição de cimentos, procurando não apenas o uso de resíduos, mas também o desenvolvimento de produtos com características específicas.

O ramo da construção civil abre outros campos de atuação para o uso de resíduos, através das indústrias cerâmicas. Estas empresas podem viabilizar o uso de resíduos de mineração, de termoelétricas e escórias, seja para a produção de tijolos ou telhas, seja para a produção de revestimentos cerâmicos com características similares ao grês porcelanato.

A utilização dos resíduos pelas indústrias cerâmicas e vidreiras, para a produção de revestimentos, pode ser viabilizada pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por um resíduo, mantendo-se o processo de produção igual ao convencionalmente utilizado, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas. Outra alternativa, que permite o reaproveitamento de resíduos de silicatos com elevada eficiência, é a produção de materiais vitrocerâmicos.

Os materiais vitrocerâmicos são definidos como sólidos policristalinos, com a presença de fase amorfa residual, obtidos a partir da cristalização controlada de vidros (McMILLAN, 1964). Inicialmente foram projetados para a produção de cerâmicas técnicas, em função da possibilidade de se obter materiais de elevada resistência química, resistência à abrasão e excelente comportamento termo-mecânico. O potencial destes materiais é justificado, também, pela diversidade de desempenho que pode ser obtido para uma mesma propriedade. Um exemplo clássico é a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicos que apresentam coeficiente de expansão térmico similar ao de metais, próximo a zero, ou mesmo negativo (STRANAD, 1986a)

A possibilidade de produção de revestimentos cerâmicos, fundamentados no conceito de vitrocerâmicos, foi comprovada com o advento de um produto comercialmente conhecido por NEOPARIES. Nesta mesma direção, foi estudada a alternativa de reaproveitar resíduos industriais para a produção destes revestimentos. O resultado foi o desenvolvimento de vitrocerâmicos, como o SLAGSITAL e o SLAGCERAM (STRANAD, 1986b)

A obtenção de materiais vitrocerâmicos envolve duas etapas de igual importância. A primeira consiste na produção do vidro e depende do controle da composição das matérias-primas a serem utilizadas, uma vez que esta composição define parâmetros importantes, como a temperatura de fusão, a viscosidade do vidro fundido, a facilidade de produzir um material amorfo e as fases que poderão ser cristalizadas posteriormente. A formulação do vidro envolve a combinação de dois ou mais constituintes majoritários, além do uso de aditivos que atuem como refinadores ou como agentes nucleantes para a cristalização. O tratamento térmico para fusão ocorre no intervalo entre 1000 e 1700 °C, sendo mantida esta temperatura o tempo suficiente para o refino e a homogeneização do material fundido. E após a fusão, o material pode ser conformado, utilizando-se os métodos convencionais de moldagem de vidros, ou resfriado em água para a produção de fritas, empregadas para a obtenção de vitrocerâmicos por sinterização.

A segunda etapa na produção de vitrocerâmicos consiste em submeter o vidro a um tratamento térmico no qual será promovida a cristalização controlada, que resultará em uma microestrutura monofásica ou polifásica. Este efeito é conhecido como devitrificação.

O fenômeno da devitrificação envolve as etapas de nucleação e crescimento de cristais. A nucleação consiste na formação de embriões que se tornarão posteriormente núcleos, e tem início em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). O crescimento de cristais, que corresponde ao crescimento dos núcleos formados, ocorre em um intervalo de temperatura superior, e é caracterizado pela existência de uma temperatura de máxima taxa de cristalização.

O controle da devitrificação tem como ponto de partida a definição das temperaturas características, determinadas a partir da curva de análise térmica diferencial que também permite a determinação da energia de ativação para a cristalização. O controle da cristalização também pode ser alcançado através do estudo de cinética de cristalização, que envolve a construção das curvas de velocidade de nucleação e velocidade de crescimento de cristais, em função da temperatura. O estudo é complementado pela determinação do mecanismo de cristalização predominante, que pode ser volumétrico ou superficial. A cristalização superficial é predominante na maioria dos vidros, em especial quando produzidos a partir de resíduos industriais, que são ricos em impurezas.

O controle da cristalização permite a otimização das propriedades do vitrocerâmico obtido, já que através deste é possível definir a fase cristalina formada, o volume total de fase cristalina e a morfologia dos cristais. A identificação da fase cristalina é obtida através da difratometria de raios-x, no entanto a quantidade de cada fase pode ser determinada pela medida da variação da densidade, do coeficiente de expansão térmica, ou através do uso de métodos que envolvem a difratometria de raios-x. Neste último caso, tem sido dado destaque ao método proposto por Chung (CHUNG, 1974). O estudo da cristalinidade pode ser complementado pela construção de curvas TTT, com o auxílio da difratometria de raios-x, onde é representada a variação da cristalinidade em função das variáveis tempo e temperatura. A análise da morfologia dos cristais é baseada no estudo microestrutural, através de técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Para o desenvolvimento de vitrocerâmicos através da sinterização de vidros, devem ser considerados como pontos fundamentais o estudo do comportamento de sinterização e os efeitos da interação entre os fenômenos de cristalização e sinterização, visto que podem atuar de maneira competitiva. Este estudo tem como base a construção de curvas de sinterização, na qual se procura avaliar o efeito das condições de tratamento térmico sobre a densidade relativa (porosidade) e,

também, sobre a cristalinidade do vitrocerâmico, procurando-se, sempre, adequar as condições de processo às necessárias para a otimização das propriedades do vitrocerâmico.

No caso específico de vitrocerâmicos para uso como revestimento, as principais características que devem ser consideradas e desejadas são: baixa absorção de água; elevada resistência à abrasão, à fratura, e à corrosão por produtos químicos.

## **RESUMO DO MÉTODO**

Neste trabalho foi verificada a possibilidade de obtenção de vidros e vitrocerâmicos a partir da combinação de cinzas volantes e escórias de alto-forno. O comportamento durante a cristalização e sinterização do vidro foi estudado através da combinação de análise térmica diferencial, difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

Foi analisada a importância da adequação das condições de processo para a produção do vidro em escala ampliada, utilizando-se equipamentos com características semelhantes às utilizadas industrialmente.

O comportamento de sinterização do vidro foi pesquisado através da construção de curvas de sinterização, para determinar o intervalo apropriado de temperatura de sinterização. Os resultados obtidos pelo estudo da influência de parâmetros, como a granulometria do pó, a taxa de aquecimento, o tempo e a temperatura, foram correlacionados com a caracterização por difratometria de raios-x e microestrutural.

Finalmente, o vitrocerâmico obtido por sinterização foi caracterizado quanto ao seu comportamento físico e químico, através da determinação da resistência química, resistência a fratura, resistência à abrasão, expansão térmica e módulo de elasticidade.

## **OBJETIVOS**

O trabalho tem como principal meta a comprovação da viabilidade de obtenção de vidros e vitrocerâmicos a partir da combinação de diferentes resíduos, utilizando-se temperaturas de fusão entre 1300 e 1400° C e ciclos de tratamento térmico de cristalização e sinterização curtos, tendo sempre em vista a redução de custos do processo. Para atingir este objetivo maior, foram definidas quatro metas específicas:

- a) obtenção de vidros a partir da combinação de resíduos industriais na forma de escórias de alto-forno e cinzas volantes. Como critérios de aceitação de uma formulação

- adequada foram selecionados: i) baixa temperatura de fusão, inferior a 1400°C; ii) pequeno efeito de interação entre o material fundido e os refratários utilizados; iii) a boa homogeneidade do vidro resultante;
- b) caracterização do comportamento durante a cristalização do vidro obtido, buscando-se avaliar a influência do uso de aditivos que possam atuar favoravelmente tanto na cristalização, como na sinterização do vidro;
  - c) obtenção do vidro e do vitrocerâmico em escala ampliada, com o objetivo de avaliar a influência de variáveis de processo sobre o comportamento de cristalização e sinterização;
  - d) caracterização do comportamento físico-químico dos materiais vitrocerâmicos obtidos.

## **ESTRUTURA DO TRABALHO**

O trabalho é apresentado em 6 capítulos.

No segundo, são abordados os conceitos teóricos relacionados a vidros e vitrocerâmicos. Inicialmente, são consideradas as definições de vidros e vitrocerâmicos e os conceitos relativos ao comportamento de cristalização. Esse capítulo é finalizado com uma breve análise do fenômeno de sinterização por fase líquida que é o mecanismo fundamental para a sinterização de vidros.

No terceiro, são compilados os principais resultados da literatura, referentes ao uso de resíduos industriais, em especial, escórias de alto-forno e cinzas volantes, na composição de vidros e vitrocerâmicos.

No quarto, é apresentada a metodologia envolvida no estudo experimental desenvolvido. Neste capítulo foram incluídas as descrições dos métodos empregados em análise quantitativa de fases por difração de raios-x e na determinação de energia de ativação por análise térmica diferencial.

No quinto, os resultados obtidos ao longo do trabalho foram organizados e analisados.

Finalmente, no sexto, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

# Conceitos Básicos

## 2.1 Vidros e vitrocerâmicos

### 2.1.1 Definição de vidro

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos, resfriados em condições que impediram a cristalização (PAUL, 1982). Esta definição é válida para vidros de silicatos, que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um número expressivo de vidros não óxidos e/ou produzidos por técnicas que não envolvem a fusão direta.

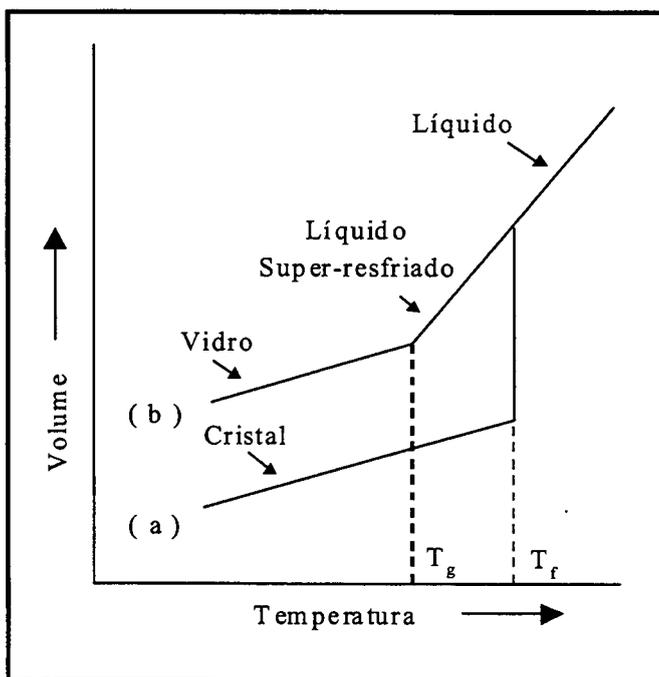
Como forma de identificar os vidros procurou-se uma definição com base em propriedades comuns. Neste sentido, foi observado que os vidros não possuem ordenamento periódico de longo alcance; não apresentam temperatura de fusão definida; em geral serem isotrópicos; e não apresentam planos de clivagem definidos, ao contrário do que ocorre com os materiais cristalinos (VARSHNEYA, 1994a).

Apesar da validade destas e de outras definições para vidros, a forma mais difundida, e tecnologicamente utilizada, para caracterizar os materiais vítreos envolve o conceito de temperatura de transição vítrea, definida a partir do comportamento das propriedades de segunda ordem, frente a variações de temperatura. Esta temperatura de transição vítrea pode ser determinada quando se analisa a variação volumétrica em função da temperatura (Figura 2.1).

Durante o resfriamento lento e controlado de um material fundido ocorre uma contração volumétrica acentuada até ser atingida a temperatura, definida como temperatura de fusão ( $T_f$ ), na qual estão presentes no sistema, em equilíbrio, tanto líquido quanto sólido. Neste ponto, como a formação da fase sólida cristalina envolve a liberação de calor, a temperatura externa permanecerá

constante em  $T_f$  até que todo o líquido seja convertido em sólido. Esta conversão líquido-sólido cristalino é acompanhada de uma contração volumétrica significativa.

No resfriamento rápido não há tempo para ocorrer a cristalização, através da nucleação e crescimento de cristais. Assim, mesmo em temperaturas inferiores a  $T_f$ , existe um material com estrutura não ordenada, que pode ser denominado de líquido super-resfriado. Com a continuidade do resfriamento este líquido super-resfriado apresenta um aumento de viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade atômica, até atingir o ponto em que o material passa a ser considerado como um sólido não cristalino ou material vítreo. Desta forma, é definido o intervalo de transição vítrea, que pode ser representado pela temperatura de transição vítrea  $T_g$ .



**FIGURA 2.1** Variação volumétrica em função da temperatura durante o resfriamento: (a) lento, com a formação de sólido cristalino; (b) rápido, com a formação de estrutura vítrea (PAUL, 1982).

A cristalização total do material acontecerá sempre que houver um volume considerável de núcleos de cristalização e que a taxa de crescimento destes núcleos seja elevada, o que depende da velocidade de resfriamento, uma vez que neste processo estão envolvidos mecanismos de difusão.

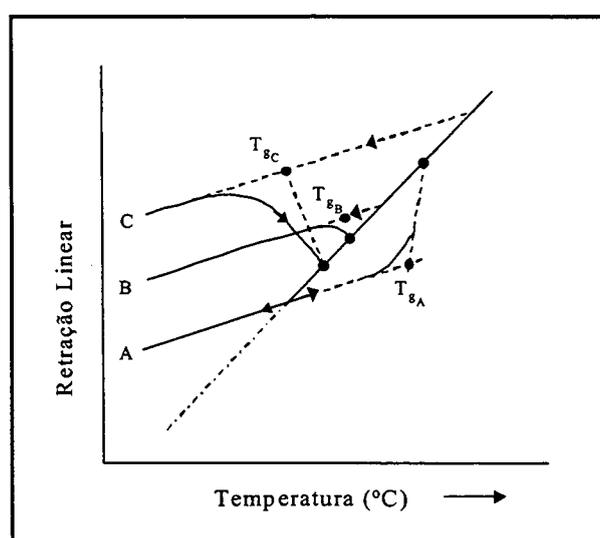
Sendo assim, para definir se um material pode ser obtido na forma vítrea, é importante conhecer a velocidade crítica de resfriamento, determinada a partir da cinética para formação de vidros.

### 2.1.2 A temperatura de transição vítrea

Assim como a temperatura de fusão,  $T_f$ , caracteriza um material cristalino, a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , caracteriza um vidro. Na sua definição, dois pontos devem ser levados em consideração:

- $T_g$  é uma temperatura representativa da faixa de transição vítrea;
- $T_g$  não é definida somente em função do material, mas também do processamento térmico a que foi submetido.

A importância do processamento térmico, ou história térmica, pode ser confirmada quando valores de  $T_g$ , obtidos a partir de amostras de um mesmo material, submetidos a diferentes taxas de resfriamento, são comparados. Salmang e Roetger (VOGEL, 1985) mostraram este efeito através da variação dimensional de vidros, em função da temperatura (Figura 2.2).



**FIGURA 2.2** Curva de variação dimensional para vidros submetidos a diferentes condições de resfriamentos (VOGUEL, 1985). A - resfriamento lento, B - resfriamento intermediário e C - resfriamento rápido.

A curva **A** corresponde a um vidro que foi resfriado lentamente, sendo um material que possui volume ligeiramente maior que o volume do cristal correspondente. No caso da curva **B**, que corresponde à condição de resfriamento intermediário, não houve tempo para o arranjo da estrutura, produzindo um material com maior volume. O aquecimento deste material promoverá inicialmente uma retração resultante da acomodação da estrutura. Finalmente, a curva **C** corresponde à situação extrema na qual o resfriamento, promovido a elevada taxa, resulta em um vidro de volume muito maior que a do cristal correspondente. Neste caso, o aquecimento envolve uma grande retração resultante da acomodação da estrutura.

Além da diferença volumétrica, deve ser destacada a diferença de temperatura de transição vítrea apresentada pelos três vidros, sendo menor a temperatura de transição vítrea, quanto maior a taxa de resfriamento.

### 2.1.3 Teoria Cinética para a formação de vidros

Segundo a teoria cinética, que considera os vidros como uma fase amorfa na qual cristais podem ser formados, o fato de um determinado líquido formar um vidro durante o resfriamento é um problema estritamente cinético que envolve, por um lado, a taxa de nucleação ( $N$ ) e a taxa de crescimento de cristais ( $u$ ), e por outro, a velocidade com que a energia térmica armazenada no líquido pode ser eliminada.

A capacidade de um líquido formar uma estrutura amorfa pode estar relacionada com fatores, como taxa de resfriamento, número de núcleos cristalinos, além de diversas propriedades dos materiais, como tensão superficial nas interfaces líquido-cristal e entropia de fusão. A taxa de resfriamento necessária para evitar qualquer cristalização é uma questão a ser resolvida através do conceito cinético.

Uhlmann (PAUL, 1982) procurou responder esta questão usando o conceito da relação entre tempo, temperatura e porcentagem de transformação. Esta relação foi representada através de um diagrama denominado TTT, que permite definir a taxa de resfriamento crítica, ou a mínima taxa de resfriamento necessária para a formação de estrutura vítrea, com  $X$  % de fração cristalina, sendo  $X$ , dado por:

$$X \propto \frac{1}{3} \pi N_v u^3 t^4 \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde:

$N_v$  = número de núcleos por unidade de volume ;

$u$  = taxa de crescimento de cristais (taxa de aumento da interface líquido-cristal por unidade de área).

$t$  = tempo

A taxa de resfriamento necessária para evitar uma cristalização superior a X % pode ser obtida da Equação 1.1 ou de um diagrama TTT, como o representado na Figura 2.3, onde é traçada uma curva que representa a relação entre tempo e temperatura para se atingir o volume X de cristais. A posição do “nariz” da curva define o maior tempo que pode ser utilizado no resfriamento para se evitar a cristalização. Para cada valor de X pode ser construída uma curva distinta, sendo tanto maior o tempo crítico, quanto maior o valor de X, ou volume de cristalização permitido.

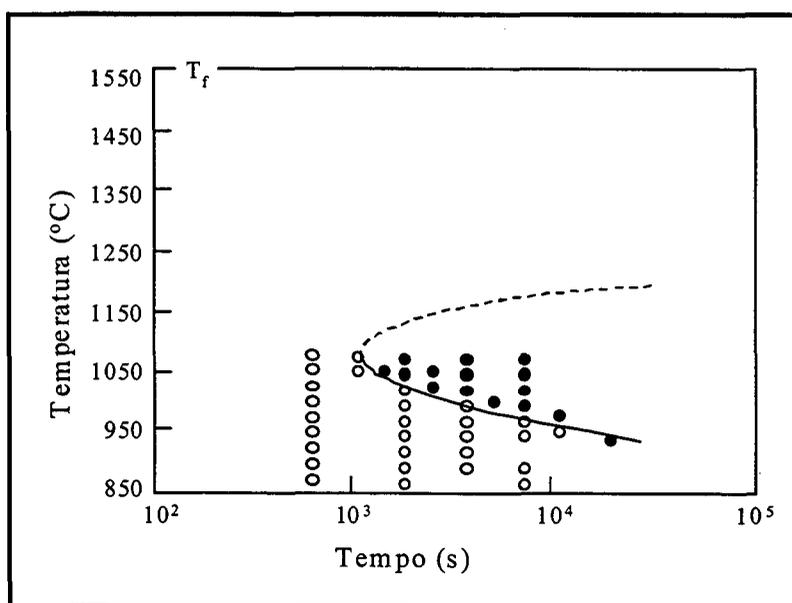


FIGURA 2.3 Representação esquemática da curva TTT (DOREMUS, 1994a).

#### 2.1.4 Os vitrocerâmicos

Em vidros comerciais, procura-se evitar a cristalização em todas as etapas do processo, uma vez que a presença de cristais em vidros, que surgem principalmente nos últimos estágios do tratamento térmico ou durante a etapa de conformação, tem influência sobre a viscosidade, prejudicando o processo de conformação. O crescimento destes mesmos cristais, de forma desordenada, podem levar a danos, como perda de transparência e geração de tensões resultantes da diferença de retração entre cristal e vidro, gerando defeitos nas peças.

Mas a cristalização nem sempre é considerada indesejada. Diversos pesquisadores visualizaram a possibilidade de produzir cerâmicas com características especiais, utilizando o vidro como matéria-prima e a cristalização controlada como método de produção. Estes materiais, conhecidos como vitrocerâmicos, são definidos como sólidos policristalinos, obtidos através da cristalização controlada de vidros (Mc MILLAN, 1964). Esta cristalização ocorre pelo favorecimento dos processos de nucleação e crescimento de cristais, durante o resfriamento do material fundido ou durante o tratamento térmico do vidro já resfriado.

Os materiais produzidos desta forma são caracterizados por microestruturas refinadas, orientação aleatória, com a possibilidade de presença de fase vítrea em maior ou menor quantidade, mas sem a presença de porosidade. Esta microestrutura diferenciada sugere que os vitrocerâmicos possuem propriedades específicas.

Já na década de 50, foi comprovada a possibilidade de produzir cerâmicas policristalinas a partir da devitrificação (cristalização) controlada de vidros. Foi verificado, também, que a qualidade do material obtido depende das matérias-primas utilizadas, e das condições de tratamento térmico, responsáveis pela definição das características microestruturais finais do produto.

O controle destas variáveis permitiu a produção de diferentes materiais, cujo potencial de aplicação é justificado, em grande parte, pela diversidade de comportamentos que podem ser obtidos para uma mesma propriedade. Um exemplo clássico é a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicos que apresentam comportamento de expansão térmica semelhante ao de metais, próximo a zero, ou negativo (STRNAD, 1986a).

De forma geral, todas as tentativas para a classificação dos materiais vitrocerâmicos envolvem os sistemas de componentes (STRNAD, 1986b), as fases formadas ou as propriedades dos

vitrocerâmicos (PARTRIDGE, 1994a; PARTRIDGE, 1994b). Na prática, o que se nota é que estes três parâmetros estão sempre correlacionados.

Por um longo período, grande parte dos estudos para o desenvolvimento desses vitrocerâmicos foram direcionados para a busca de aditivos que pudessem atuar como agentes nucleantes, favorecendo assim a cristalização volumétrica e com isto garantindo a uniformidade microestrutural. Mas nas últimas décadas um novo direcionamento foi dado aos estudos relacionados ao desenvolvimento de vitrocerâmicos, visando à obtenção destes através da sinterização do vidro em forma de pó, o que permitiu o desenvolvimento de vitrocerâmicos com uniformidade microestrutural, mesmo para sistemas que apresentam cristalização predominantemente superficial.

Esta tendência gerou uma nova questão relacionada ao comportamento durante a sinterização para partículas de vidro e à interação entre os fenômenos de sinterização e de cristalização.

Sendo assim, para desenvolver vitrocerâmicos sinterizados, é fundamental compreender, acompanhar e controlar estes fenômenos que têm como base os conceitos da teoria de cristalização e da sinterização por fase líquida, que serão descritos a seguir.

## 2.2 Teoria de cristalização

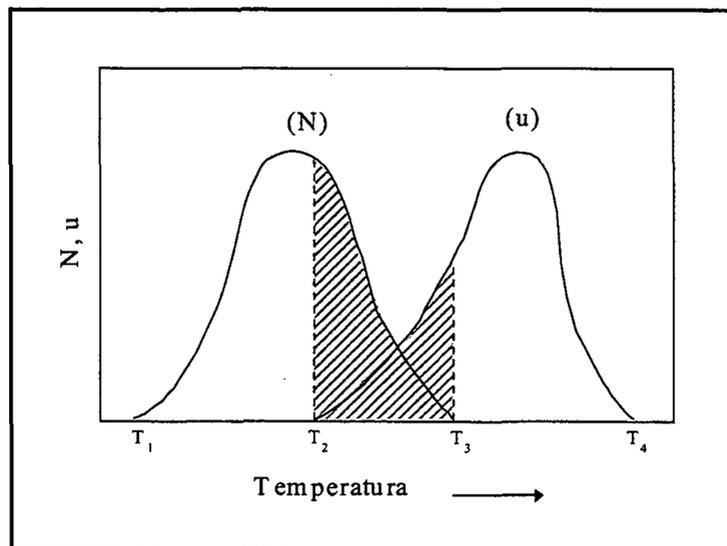
Define-se a cristalização como sendo o processo através do qual se forma uma fase sólida estável, com arranjo geométrico ordenado, a partir de fase metaestável estruturalmente desordenada.

É um fenômeno que pode ocorrer durante o resfriamento de um líquido, pela redução da energia do sistema, como resultado da queda de temperatura abaixo da temperatura liquidus, ou pela formação, de fases cristalinas a partir de líquidos super-resfriados, durante aquecimento em tratamento térmico.

A cristalização pode ser dividida em duas etapas: nucleação ou formação de embriões cristalinos e crescimento destes, pela deposição de material sobre os núcleos formados.

Para acompanhar estas duas etapas é importante determinar a taxa de nucleação ( $N$ ) como função da temperatura; a taxa de crescimento de cristal ( $u$ ), em função da temperatura; a relação entre ambas, para determinar o volume de cristais formados em cada combinação de tempo e temperatura. Estas informações permitem a definição da melhor condição de tratamento térmico em função do tipo de material a ser produzido (VARSHNEYA, 1994b).

Uma representação gráfica do comportamento das taxas de nucleação e crescimento de cristais pode ser vista na Figura 2.4. Deve-se destacar que ambas apresentam pontos de máxima intensidade que não são coincidentes, o que torna complexa a definição das condições do tratamento térmico de cristalização ideais para se obter a máxima cristalização, ou para se controlar o tamanho dos cristais formados. Alguns autores, analisando a relação entre a capacidade de cristalização com a distância entre as duas curvas, afirmaram que quanto maior a sobreposição destas curvas, maior a eficiência de cristalização, mas também maior a dificuldade em separar os dois fenômenos e em controlar o processo (GUTZOW, 1995).



**FIGURA 2.4** Variação das taxas de nucleação (N) e crescimento de cristais (u) em função da temperatura.

### 2.2.1 Nucleação

A nucleação, que consiste na formação de embriões que se tornarão posteriormente núcleos para o crescimento de cristal, pode ser classificada em nucleação homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea os embriões são formados a partir do próprio material fundido, ao passo que na heterogênea os embriões se formam sobre superfícies já existentes, como superfície de bolhas, interface vidro/impureza, ou mesmo a superfície das peças.

- **Nucleação homogênea**

A nucleação homogênea tem como base o efeito de vibrações atômicas, resultantes da presença de energia térmica, as quais propiciam o acúmulo de componentes de forma ordenada em um volume reduzido. Isto acontece de maneira aleatória, sem posição preferencial, com probabilidade igual de ocorrência em qualquer unidade de volume da fase desordenada de origem. Envolve a formação de uma fase  $\beta$  cristalina, estruturalmente homogênea e de composição estequiométrica igual à fase original.

A formulação do mecanismo de nucleação homogênea foi estudada por diversos pesquisadores, sendo utilizado o modelo denominado teoria clássica da nucleação, apresentado por Turnbull e Cohen (GUTZOW, 1995), uma representação simplificada do comportamento de nucleação. Esta é fundamentada na suposição de que o embrião é internamente homogêneo, possui a mesma estrutura de curto alcance e composição química da fase inicial, além de apresentar formato esférico.

A teoria clássica de nucleação homogênea assume que durante o processo de nucleação dois fatos devem ser considerados:

- a) A redução volumétrica de energia livre decorrente da ordenação da estrutura cristalina, matematicamente representada pela Equação 2.2:

$$\Delta G_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde:

$\Delta G_v$  = variação da energia livre por unidade de volume ( $V_m$ ) de líquido transformado em cristal = Energia livre de cristalização =  $\Delta G_v = \frac{\Delta G}{V_m}$ . (É importante observar que

$\Delta G$  apresenta valores negativos para temperaturas abaixo da temperatura de fusão  $T_f$ );

$r$  = raio do embrião formado.

- b) aumento da energia de superfície decorrente da diferença estrutural entre a fase inicial e a nova fase formada, conforme a Equação 2.3,

$$\Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^2 \gamma_{\text{el}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde:

$\gamma_{\text{el}}$  = energia de interface líquido – embrião por unidade de área.

Assim, o trabalho, ou energia total ( $W_{\text{hom}}$ ), envolvida na formação de germes é dado pela somatória do efeito dos dois fatores descritos acima.

$$\Delta G = W_{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{\text{el}} \quad \text{Eq.2.4}$$

Através da derivada da energia ( $dW/dr$ ), e igualando este termo a 0, pode-se determinar o valor do parâmetro denominado raio crítico ( $r^*$ )(eq. 2.5), que corresponde ao tamanho que o embrião deve atingir para que a sua probabilidade de sobrevivência seja de 50 %. Isto significa que abaixo deste valor a tendência é a de dissolução do embrião, porém acima deste valor a tendência é de continuidade do processo, com o crescimento de cristais. É importante destacar que este valor é afetado pela temperatura, que influi diretamente sobre os valores de  $\Delta G_v$  e  $\gamma_{\text{el}}$ , onde quanto maior a temperatura, maior o valor do raio crítico e mais difícil a formação do núcleo.

Associado ao raio crítico está o valor da variação de energia crítica ( $\Delta G^* = W_{\text{hom}}^*$ )(Equação 2.6) que corresponde ao trabalho necessário para a formação de um núcleo cristalino.

$$r^* = \frac{-2\gamma_{\text{el}}}{\Delta G_v} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$W_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{el}}^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\gamma_{\text{el}}^3 V_m^2}{\Delta G^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

A barreira energética para nucleação também pode ser expressa em função do grau de super-resfriamento, conforme a relação expressa na Equação 2.7 (VOGUEL, 1985b). Esta relação indica que quanto menor o super-resfriamento, maior a barreira energética para a nucleação, o que coincide

com o raciocínio aplicado ao raio crítico. Para valores de  $T$  (temperatura de resfriamento) elevados, próximos à temperatura de fusão ( $T_f$ ),  $W_{\text{hom}}^*$  tende a infinito.

$$W_{\text{hom}}^* = \frac{1}{(T_f - T)^2} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Para uma análise completa da nucleação, é importante determinar a taxa de nucleação ( $N_{\text{hom}}$ ), que é dada pelo número de núcleos formados por unidade de volume e unidade de tempo. Seu valor depende da probabilidade de agrupamento molecular e da energia de ativação do processo de difusão, dada pela equação 2.8:

$$N_{\text{hom}} = A \exp \left[ \frac{-(W_{\text{hom}}^* + \Delta G_D)}{kT} \right] \quad \text{Eq. 2.8}$$

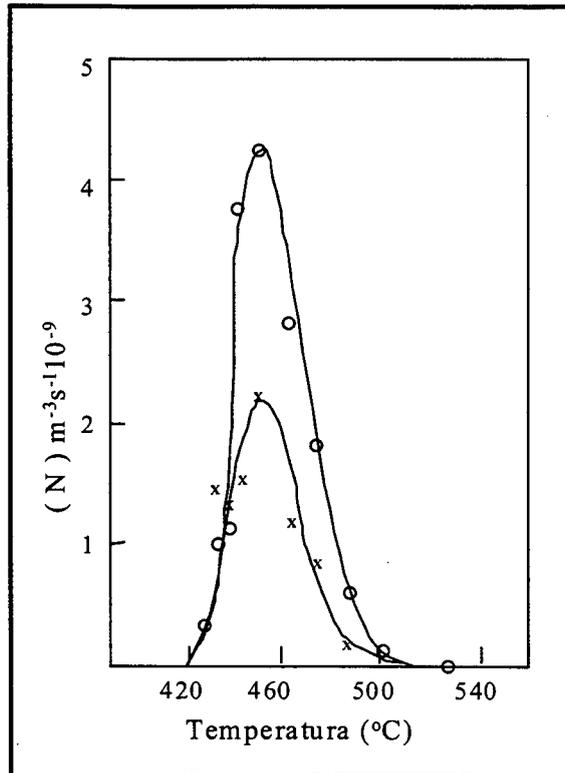
Onde:

$A$  = constante que tem o seu valor definido em função da energia livre de interface, do número de moléculas localizadas próximas à superfície do embrião, e do número de vezes por segundo que cada átomo tende a atravessar a interface líquido-embrião.

Nesta relação deve-se observar que o termo  $\exp(-W_{\text{hom}}^*/kT)$ , que está relacionado com a barreira energética que deve ser ultrapassada para a formação do núcleo, tende a zero quando a temperatura está próxima à temperatura de fusão, uma vez que a relação  $W^*/kT$  tende a valores elevados. Este termo predomina em altas temperaturas, reduzindo o valor da taxa de nucleação.

Também é possível verificar que o termo  $\exp(\Delta G_D/kT)$ , que representa a barreira cinética para o processo de nucleação, apresenta valores reduzidos em baixas temperaturas, uma vez que  $\Delta G_D$  é definido em função do coeficiente de difusão que aumenta com o aumento da temperatura. Este termo prevalece em baixas temperaturas, inibindo a formação de núcleos.

Estes dois efeitos são utilizados para explicar o formato da curva de taxa de nucleação em função da temperatura representada na Figura 2.5.

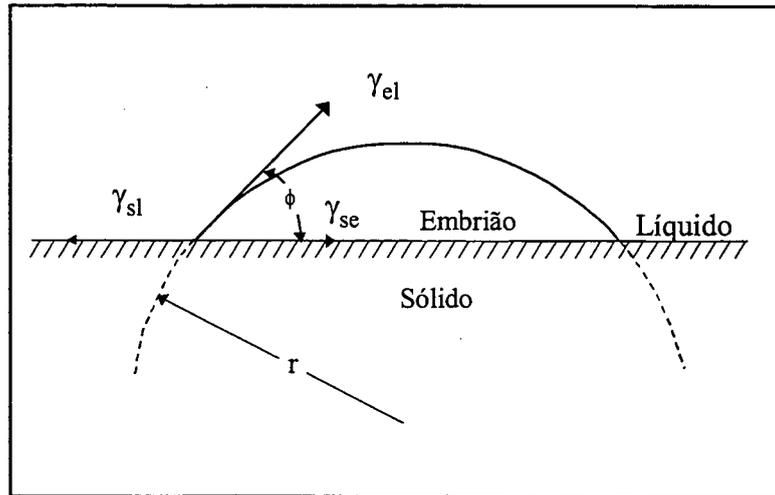


**FIGURA 2.5** Curva de variação da taxa de nucleação (N) em função da temperatura para vidro de disilicato de lítio ( O – vidro contendo 33,1% Li<sub>2</sub>O; X – vidro contendo 35,5% Li<sub>2</sub>O) (JAMES, 1985).

### • Nucleação heterogênea

A existência da nucleação heterogênea, pela presença de precipitados, incentivou o estudo do uso de agentes nucleantes, principalmente para promover a nucleação volumétrica, no qual o volume e distribuição dos precipitados vão definir a eficiência do processo de nucleação. Este conceito é bastante útil para a produção de materiais vitrocerâmicos.

O princípio da nucleação heterogênea considera que a formação de embriões em sítios de nucleação é favorecida pela redução da barreira termodinâmica de nucleação. Este efeito é resultante da ação de três componentes de tensão superficial, representadas na Figura 2.6, que apresenta o modelo de calota esférica, onde  $\gamma_{sl}$  é a tensão sólido/líquido,  $\gamma_{se}$ , a tensão sólido/embrião e  $\gamma_{el}$ , a tensão embrião/líquido.



**FIGURA 2.6** Modelo de semi-esfera para nucleação heterogênea

Com base neste modelo e utilizando-se os mesmos princípios adotados para a teoria de nucleação homogênea, tem-se que:

- a) A redução volumétrica de energia livre decorrente da ordenação da estrutura cristalina é dada por,

$$\frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi)\Delta G_v \quad \text{Eq. 2.9}$$

onde:

$\phi$  = ângulo de molhamento.

- b) O aumento da energia de superfície decorrente das diferenças estruturais entre líquido, embrião e sólido, segue a expressão,

$$\left[2\pi r^2(1 - \cos\phi)\right]\gamma_{el} + \left[\pi r^2(1 - \cos\phi)\right](\gamma_{se} - \gamma_{sl}) \quad \text{Eq.2.10}$$

Como resultado, o trabalho, ou energia total ( $W_{het}$ ), é representada pela relação:

$$\Delta G = W_{\text{het}} = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) \Delta G_v + \left[ 2\pi r^2 (1 - \cos \phi) \right] \gamma_{el} + \left[ \pi r^2 (1 - \cos \phi) \right] (\gamma_{se} - \gamma_{sl}) \quad \text{Eq. 2.11}$$

Assim, para a nucleação heterogênea ,

$$r^* = \frac{2\gamma_{el}}{\Delta G_v} \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{het}}^* &= \left[ \frac{16\pi\gamma_{el}^3}{3\Delta G^2} \right] \left[ \frac{(1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi)}{4} \right] = \\ &= W_{\text{hom}}^* \left[ \frac{(1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi)}{4} \right] = \\ &= W_{\text{hom}}^* f(\phi) \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Na análise da Equação 2.13, deve-se destacar que os trabalhos realizados na nucleação homogênea e heterogênea podem ser relacionados através do ângulo de molhamento:

- a) Se  $\phi = 0$ , tem-se uma condição de molhamento perfeito,  $W_{\text{het}}^* = 0$ . Neste caso não existe barreira termodinâmica para a nucleação, ou seja, para qualquer tamanho de embrião ocorrerá nucleação ( $r^* = 0$ ).
- b) Se  $0 < \phi < 180^\circ$ , o valor de  $W_{\text{het}}^* < W_{\text{hom}}^*$ . Resultados experimentais têm mostrado que para  $100^\circ < \phi < 180^\circ$ , verifica-se pouco, ou nenhum efeito da nucleação heterogênea sobre a taxa de nucleação, ao passo que para  $0 < \phi < 100^\circ$  verifica-se o aumento considerável da taxa de nucleação pelo efeito de nucleação heterogênea (STRNAD, 1986a).
- c) Se  $\phi = 180^\circ$ , tem-se uma condição de molhamento nula,  $W_{\text{het}}^* = W_{\text{hom}}^*$ . Nesta condição o sistema atua como se não existisse a interface, promovendo a nucleação homogênea.

O valor do ângulo de molhamento é fortemente influenciado pela energia de interface  $\gamma_{se}$ , que é função da similaridade entre as estruturas das fases envolvidas. Por isso, segundo alguns

autores, quanto mais próximos os parâmetros de rede do embrião e da fase nucleante, maior a tendência à nucleação heterogênea.

A eficiência de nucleação pode ser avaliada através da taxa de nucleação heterogênea, definida pela teoria cinética, por:

$$N_{\text{het}} = K_s \left( -\frac{\Delta G_D + W_{\text{het}}^*}{kT} \right) \quad \text{Eq.2.14}$$

onde:

$K_s$  = constante que está relacionada com o número de átomos da fase inicial, em contato com os átomos da heterogeneidade.

## 2.2.2 Crescimento de cristais

O crescimento de cristal é definido como a continuação do processo de nucleação. Inicia-se quando o embrião atinge o tamanho crítico e é constituído pela difusão de átomos para a interface líquido-núcleo. A eficiência deste crescimento depende da velocidade com que o processo de difusão ocorre.

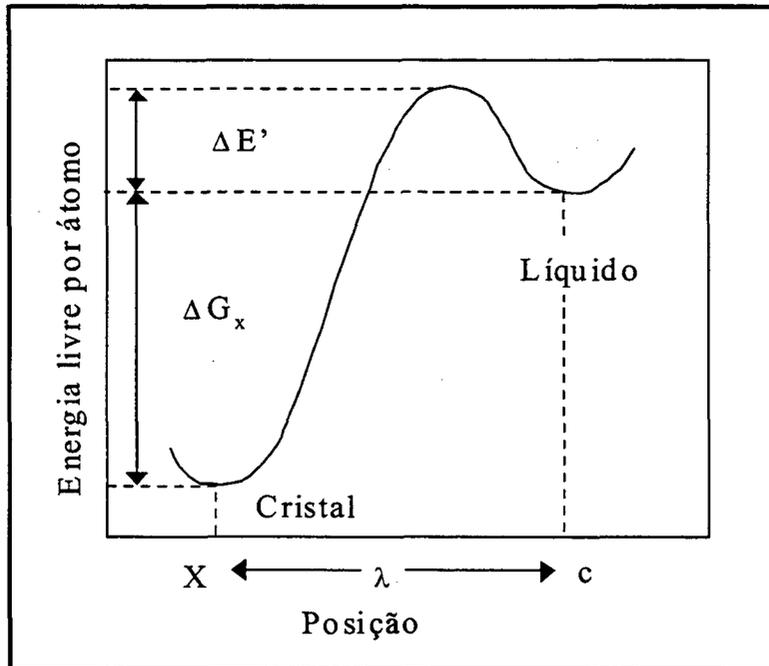
A cinética de crescimento de cristal foi descrita por Turnbull (VARSHNEYA,1994b), em estudo sobre a energia livre de átomos, situados próximos à interface. No modelo apresentado na Figura 2.7, as posições x e c representam as energias livres do cristal e do líquido, respectivamente. A diferença de energia livre  $\Delta G_x$  corresponde à energia livre de cristalização, e o diferencial  $\Delta E'$ , à barreira existente para o movimento do átomo.

A taxa de crescimento (u) é definida, em função da magnitude da barreira energética  $\Delta E'$  e de um fator probabilístico que representa a frequência de saltos atômicos, do líquido para o cristal, que ocorrem com sucesso, de acordo com a seguinte relação:

$$u = (v_{lx} - v_{xl}) = av \exp\left(-\frac{\Delta E'}{RT}\right) \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right) \right] \quad \text{Eq.2.15}$$

onde:

$v$  = frequência de saltos atômicos,  $v_{xl}$  = frequência de saltos do sólido para o líquido,  $v_{lx}$  = frequência de saltos do líquido para o sólido.

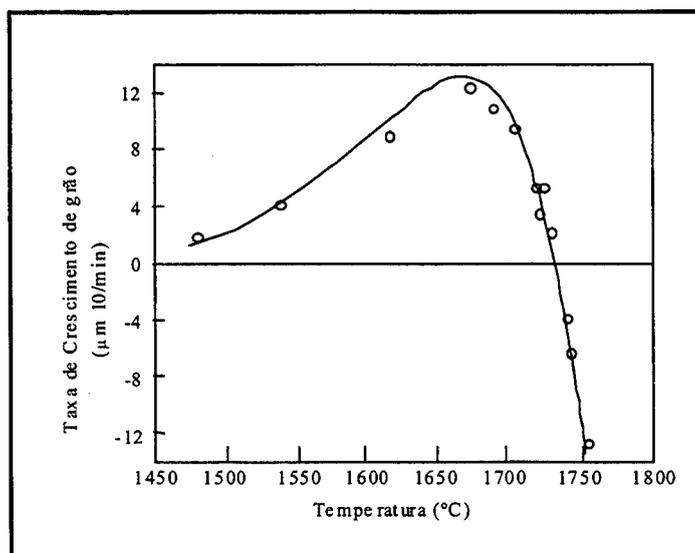


**FIGURA 2.7** Energia livre em função da posição atômica na interface líquido-sólido

Da análise do modelo matemático proposto, destacam-se:

- $\Delta E'$ , por convenção, é sempre positivo, mas a energia livre de cristalização  $\Delta G_x$  pode ser negativa;
- se  $T > T_f$ ,  $\Delta G_x$  é positivo, e o termo  $\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right]$  negativo. A taxa de crescimento é negativa, ou seja, existe uma tendência à dissolução dos cristais;
- para  $T = T_f$ ,  $\Delta G_x = 0$  e  $u = 0$ ;
- se  $T < T_f$ ,  $\Delta G_x$  é negativo e resulta em aumento de  $u$ ;
- para valores de temperatura muito baixos, o termo cinético  $\exp(-\Delta E'/RT)$  aproxima-se rapidamente de zero, resultando em redução acentuada da taxa de crescimento de cristal.

Os argumentos acima são utilizados para explicar o formato da curva da taxa de crescimento de cristais em função da temperatura, Figura 2.8. O comportamento descrito define uma temperatura de máxima taxa de crescimento de cristal, assim como foi mostrado anteriormente que existe uma temperatura de máxima taxa de nucleação. Na prática, as temperaturas de máxima velocidade de nucleação e de máxima velocidade de crescimento de cristal não são coincidentes, e a distância entre elas pode ser utilizada para explicar a maior ou menor facilidade que determinados materiais apresentam para a cristalização. Quanto mais distantes estas temperaturas, maior a dificuldade de cristalização e a facilidade de formação de vidros (GUTZOW, 1995).



**FIGURA 2.8** Taxa de crescimento de cristal , em função da temperatura, para sílica fundida. (DOREMUS,1994a).

## 2.3 Sinterização

A obtenção de vitrocerâmicos por sinterização envolve os procedimentos usuais da indústria cerâmica. Utiliza-se, inicialmente, a moagem para se obter o vidro em forma de pó, com uma distribuição granulométrica adequada ao processo de conformação. A peça conformada é submetida a um tratamento térmico em condições ajustadas para promover tanto a cristalização como a sinterização. A sinterização pode ser entendida como sendo as alterações que acontecem durante o

aquecimento do material compactado e que resultam na mudança no formato, tamanho e no número de poros, além do crescimento do tamanho de grãos. Estas alterações, em geral, têm como consequência o aumento da densidade e da resistência mecânica do material.

O uso da sinterização como rota para a obtenção de vitrocerâmicos ganhou espaço por permitir o uso de vidros que cristalizam por mecanismo de superfície e os de elevada estabilidade, que dificilmente cristalizam (RABINOVICH, 1985). No primeiro caso, a sinterização do pó elimina diferenças microestruturais grosseiras entre o interior e a superfície da peça. No segundo, o uso da matéria-prima em forma de pó proporciona um aumento na área superficial destes, favorecendo os mecanismos de cristalização superficial (VOGUEL, 1985).

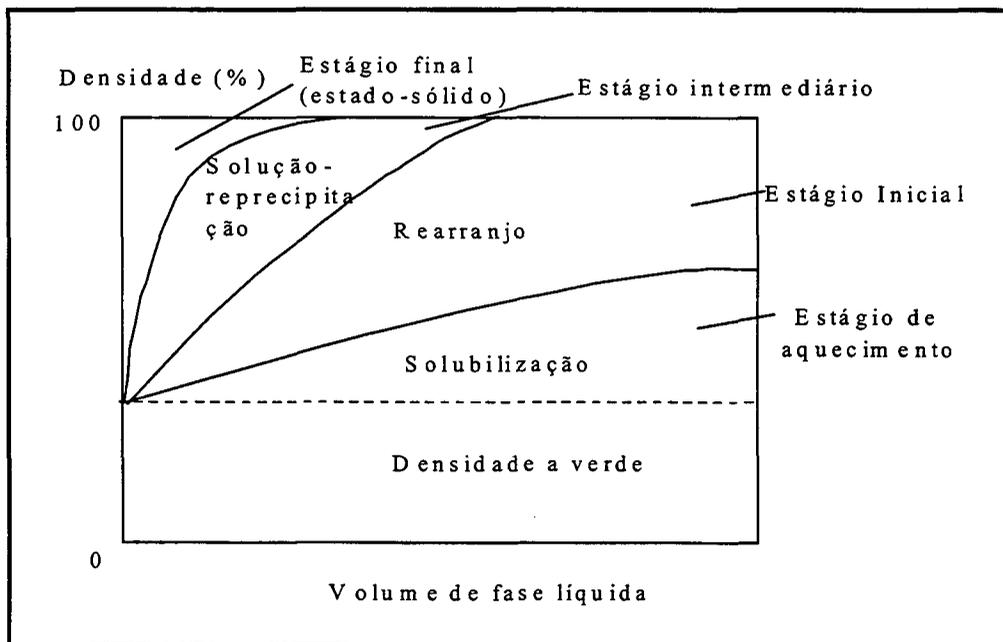
Para o controle da sinterização em vidros, deve-se inicialmente considerar os conceitos relacionados ao comportamento de sinterização por fase líquida viscosa. Posteriormente, devem ser consideradas as possíveis influências da formação de fases cristalinas sobre o comportamento de sinterização.

A sinterização por fase líquida viscosa tem início quando as partículas são aquecidas a uma temperatura em que tem início a fusão parcial e superficial destas. A partir deste ponto, três mecanismos podem ser identificados como sendo os responsáveis pela densificação da peça. São eles:

- a) Rearranjo de partículas, onde a densificação resulta do movimento das partículas como resultado da influência da presença de fase líquida. Este mecanismo é rápido e ocorre nos primeiros estágios da sinterização, podendo resultar em densificação de até 100 % (BARSOU, 1997). Envolve a formação da fase líquida e a redistribuição desta fase resultando no preenchimento dos poros e no rearranjo das partículas. Apresenta como principais parâmetros de controle, o volume de fase vítrea presente e a sua viscosidade, o tamanho dos poros iniciais e as características de superfície líquido-sólido (tensão superficial do líquido e ângulo de molhamento) (JEAN et al. 1992a).
- b) Solução e reprecipitação, onde a densificação é definida pelo transporte de massa através da solução na fase líquida e reprecipitação nos contornos de poros. Nesta etapa ocorre também a dissolução de partículas menores e a conseqüente reprecipitação em partículas maiores. Os principais parâmetros de controle são o volume de fase líquida presente, que define a distância entre partículas, e a relação entre as solubilidades sólido-líquido e líquido-sólido.

- c) Sinterização no estado sólido, que ocorre a partir do momento em que um esqueleto rígido é formado. A sinterização por fase líquida é fortemente reduzida e, conseqüentemente, a taxa de densificação também. O maior efeito é o crescimento de grãos, que pode resultar em perdas em relação a diversas propriedades, induzindo o uso de tratamentos térmicos curtos para evitar esta etapa (GERMAN, 1996).

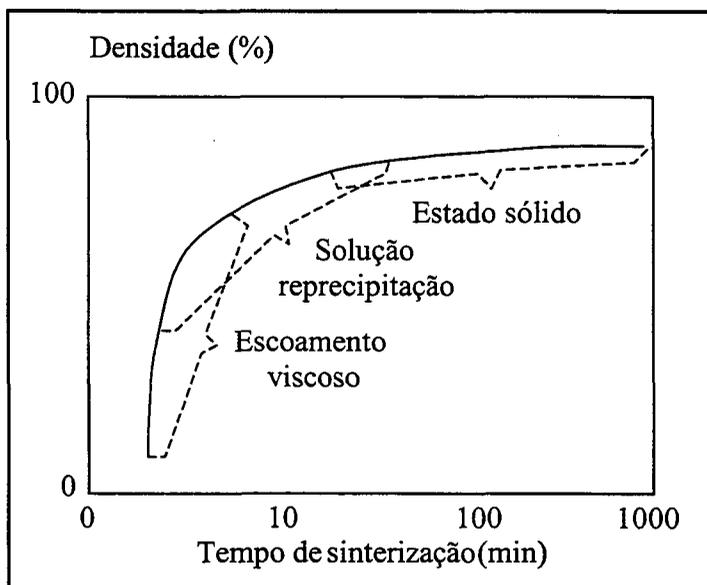
A influência de cada uma das três etapas, associada ao volume de fase líquida presente, sobre a densificação, pode ser graficamente representada (Figura 2.9). Para teores reduzidos de fase líquida predomina a sinterização no estado sólido, entretanto para teores elevados de fase líquida o efeito deste mecanismo é desprezível. Este comportamento deve ser considerado no planejamento de um tratamento térmico de sinterização.



**FIGURA 2.9** Variação da densidade em função da temperatura. Representação da influência dos diferentes mecanismos (GERMAN, 1996).

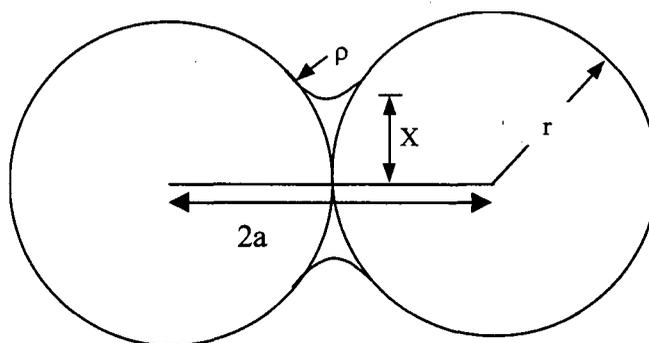
Estas três etapas podem ser representadas em um diagrama de variação da densidade em função do tempo de aquecimento (Figura 2.10). Esta representação gráfica permite verificar que nas

etapas iniciais do tratamento térmico de sinterização o comportamento é governado pela formação de fase líquida e rearranjo de partículas, ao passo que nas etapas finais predomina a sinterização no estado sólido.



**FIGURA 2.10** Variação da densidade em função do tempo. Representação da influência dos diferentes mecanismos (GERMAN, 1996).

Para descrever o comportamento de sinterização por fase líquida, em seu estágio inicial, foi utilizado como representação o conjunto formado por duas esferas em contato (Figura 2.11), no qual são definidos os parâmetros de raio de curvatura ( $x$ ) e diâmetro do “pescoço” ( $\rho$ ).



**FIGURA 2.11** Modelo de esferas para sinterização.

J. Frenkel (CHIANG, 1997) postulou que o aumento do ângulo de contato, responsável pela densificação, é proporcional à raiz quadrada do tempo, sendo a variação da relação  $x/a$ , dada por:

$$\frac{x}{a} = \left( \frac{3\gamma}{2\eta a} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Eq. 2.16}$$

onde:

$\eta$  é a viscosidade;

$\gamma$  é a tensão superficial.

$2a$  é a distância entre centros

Por sua vez, o efeito macroscópico da aproximação entre as esferas ou do aumento do ângulo de contato é dado pela retração da peça representada pela relação  $\Delta L/L_0$  (Eq.2.17), onde  $L_0$  é a dimensão inicial da peça.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta a} t \quad \text{Eq. 2.17}$$

Como o estágio inicial da sinterização de vidros é regido pela relação representada na equação 2.17, espera-se que a retração apresente um comportamento linear, diretamente proporcional à tensão superficial e inversamente proporcional ao tamanho de partícula e à viscosidade (CHIANG, 1997).

Para vidros de silicatos, a tensão superficial é pouco influenciada pela composição e é independente da temperatura, o que torna mais importante a influência dos parâmetros, tamanho de partícula e viscosidade (KINGERY, 1976) (GIESS, 1984).

Já o tamanho inicial de partícula, que pode ser alterado, define uma relação onde quanto menor o tamanho de partícula, maior a taxa de densificação. O que deve ser considerado no caso específico do estudo de vitrocerâmicos sinterizados é que a redução do tamanho de partícula influi diretamente sobre o comportamento de cristalização (JEAN, 1992b). Neste caso, reduzir o tamanho de partícula significa favorecer a cristalização superficial do vidro (KIM et al. 1989), podendo

resultar em um efeito inverso ao esperado inicialmente, com a redução da taxa de sinterização por fase líquida (CLARK, 1986).

Também deve ser considerado o efeito da viscosidade, que é fortemente influenciada pela temperatura, composição e, no caso de vidros, pelo volume de fase cristalina formada durante o aquecimento. O aumento da taxa de densificação pode ser alcançado pelo uso de aditivos que resultem na redução da viscosidade e na escolha de composições nas quais a cristalização ocorra após a densificação, ou que a taxa de cristalização seja reduzida (BUDD, 1993).

Em relação ao modelo de J. Frenkel, deve-se ressaltar que foram consideradas inicialmente partículas de formato esférico, e que, na prática, foi observado que partículas de formato irregular podem favorecer a sinterização devido à presença de ângulos de contato acentuados (CUTLER, 1970).

O segundo ponto a ser ponderado é que o modelo considera um comportamento de retração linear isotrópico. Na prática, são observados comportamentos diferenciados para a retração ao longo dos diferentes eixos da peça. Este comportamento anisotrópico foi associado a uma combinação de fatores que incluem, entre outros, o alinhamento das partículas, o formato das partículas, a distribuição do tamanho de partículas, o tamanho de partículas, o volume de fase líquida e a viscosidade desta fase.

O elevado número de variáveis, que influem diretamente sobre o comportamento anisotrópico, pode ser assumido como argumento para explicar a divergência em relação ao comportamento apresentado por diferentes autores, uma vez que o efeito não pode ser associado apenas ao alinhamento de partículas decorrentes da compactação uniaxial (GIESS, 1984; BOCCACCINI, 1992).

# Revisão Bibliográfica

## 3.1 Produção de vitrocerâmicos

A produção de vitrocerâmicos envolve a obtenção de um vidro homogêneo, de composição definida, a conformação para obtenção do formato desejado e a aplicação de um tratamento térmico para transformar o vidro em vitrocerâmico, com microestrutura predominantemente cristalina.

Quando o objetivo é a produção de materiais, sejam amorfos ou cristalinos, com composição definida, procura-se controlar as matérias-primas iniciais tanto quanto ao grau de pureza, como quanto à estabilidade da composição. A presença de impurezas na produção de vitrocerâmicos é um ponto crítico, pois estas interferem diretamente na nucleação e no crescimento de cristais, além de poderem influenciar na fase cristalina que será formada. Entretanto, em quantidades controladas, estas impurezas podem ser desejadas, uma vez que podem atuar como agentes nucleantes em sistemas nos quais a nucleação homogênea não é significativa, tornando interessante favorecer a nucleação heterogênea, seja por presença de inclusões ou por separação de fases. Os principais agentes nucleantes citados na literatura são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

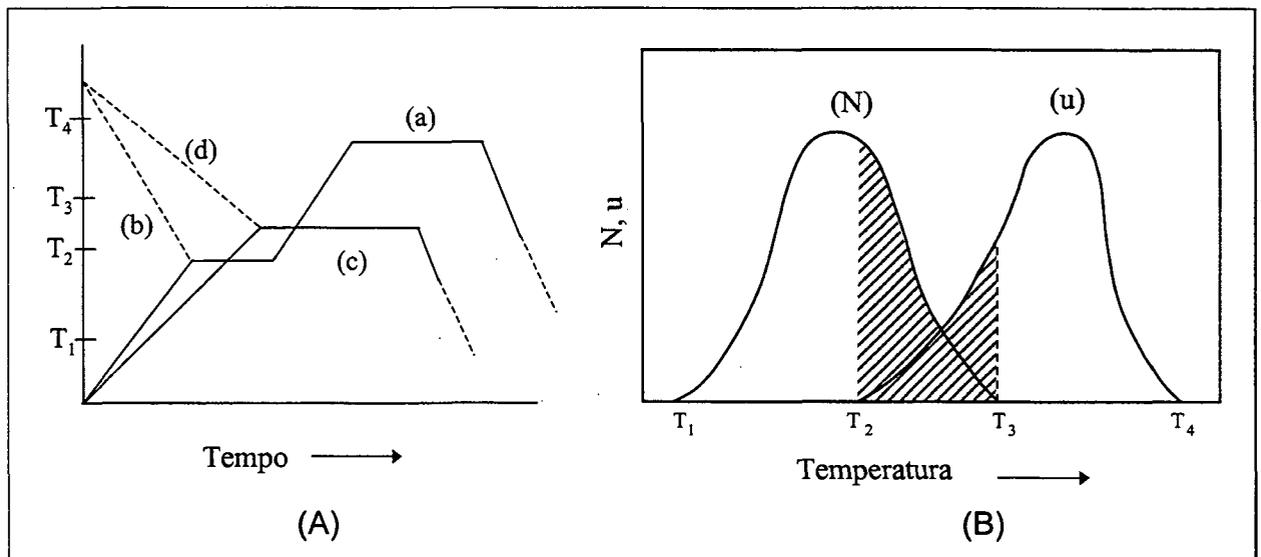
A seleção das matérias-primas também deve levar em consideração as etapas subsequentes do processo. Assim, deve-se formular uma composição que apresente ponto de fusão inferior a  $1400^\circ\text{C}$ , o que torna o processo economicamente viável.

Adições de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são utilizadas com a finalidade de reduzir a temperatura de fusão e a viscosidade. Estes óxidos podem atuar, também, como agentes de refino, e a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser controlada para evitar o aumento da temperatura de fusão.

A estabilidade da composição depende do controle da eliminação de voláteis durante a fusão e da introdução de material decorrente do desgaste do refratário utilizado. Este último é crítico para composições básicas, ricas em óxidos alcalinos e alcalinos terrosos.

As etapas seguintes da produção de vitrocerâmicos, fusão e conformação, seguem regras similares às utilizadas para produção de vidros, sendo importante o controle da nucleação e do crescimento de cristais, que podem acontecer espontaneamente durante o resfriamento.

O controle da cristalização, considerado como última etapa, é exclusivo da produção de vitrocerâmicos, e tem como finalidade promover a cristalização do vidro, procurando sempre evitar deformações, trincas e outros danos às peças conformadas. Strnad (STRNAD, 1986a) e Manfredini (MANFREDINI, T., 1999) apresentaram quatro tipos principais de tratamentos térmicos, representados na Figura 3.1a



**FIGURA 3.1** Esquema das possibilidades de curvas de tratamento térmico. (A) curvas de tratamento térmico, (B) curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais.

- a) **Tratamento térmico em duas etapas, partindo do material resfriado (curva a).** Pode ser utilizada quando nucleação e crescimento de cristais ocorrem em faixas de temperatura diferenciadas, ou seja, quando  $T_3 - T_2$  (Figura 3.1a) é pequeno ou negativo. Durante o tratamento térmico, o material é inicialmente aquecido a uma temperatura entre  $T_1$  e  $T_2$  para a nucleação. Posteriormente é aquecido até a temperatura de cristalização, entre  $T_3$  e  $T_4$ . Finalmente o produto é resfriado até a temperatura ambiente.

Neste tratamento, devem ser consideradas como variáveis as temperaturas de nucleação e crescimento de cristais, os tempos de permanência em cada uma das temperaturas, e as taxas de aquecimento e resfriamento. Estes parâmetros são escolhidos de acordo com as características microestruturais desejadas, com a necessidade do controle de tensões geradas por transformações de fases, e com a possibilidade de deformações decorrentes da redução da viscosidade.

- b) **Tratamento térmico em duas etapas, partindo do material aquecido (curva b).** Utilizado quando a cristalização ocorre logo após a conformação, mas ainda sendo necessário o uso de dois patamares. Este procedimento apresenta como desvantagem a possibilidade de formação de estruturas grosseiras, uma vez que a nucleação não é favorecida, formando-se poucos núcleos.
- c) **Tratamento térmico em uma etapa (curva c).** Este procedimento é utilizado quando a nucleação e a cristalização acontecem simultaneamente, ou quando a nucleação tem início durante o resfriamento ou durante o aquecimento até a temperatura de cristalização. No caso de nucleação e cristalização simultânea, as curvas de taxa de nucleação e taxa de cristalização se sobrepõem no intervalo  $T_2$ - $T_3$ .  
Este procedimento pode ser utilizado mesmo que não ocorra sobreposição das curvas, desde que a nucleação seja espontânea, durante o resfriamento ou aquecimento até a temperatura de cristalização, e que a taxa de nucleação seja elevada.
- d) **Tratamento térmico em uma etapa, partindo do material aquecido. (curva d).** O vidro é resfriado diretamente da temperatura de conformação para a temperatura de cristalização. Nesta condição, a peça deve ser mantida no molde durante a cristalização até que adquira resistência suficiente.

Com a introdução do conceito de obtenção de vitrocerâmicos por sinterização, foi gerada a necessidade de novas etapas, a moagem e a conformação de pós, as quais seguem princípios similares aos utilizados em processos cerâmicos. Por sua vez, tornou-se fundamental considerar o intervalo de sinterização no controle da cristalização. Durante o tratamento térmico de cristalização, após a temperatura de transição vítrea, dá-se a densificação através de mecanismos de fluxo viscoso, seguido nas etapas finais por mecanismos de difusão, característicos de pós cristalinos.

Segundo Siligardi (SILIGARDI, 1999), quando o pó de vidro é aquecido, inicialmente existe a tendência de arredondamento das partículas, seguido da formação de fase líquida viscosa, responsável pela densificação. Este efeito tem início em temperatura ligeiramente superior à temperatura de transição vítrea, e a maior ou menor densificação alcançada depende do volume de fase líquida e da sua viscosidade.

Os dados obtidos por análise térmica diferencial e os valores de retração linear em função da temperatura (determinados em microscópio de câmara quente) mostraram que esta relação entre temperatura de transição vítrea e densificação depende do comportamento do vidro durante a cristalização. Para sistemas nos quais a formação de núcleos cristalinos ocorre em baixas temperaturas, observa-se um atraso no início da densificação decorrente do aumento da viscosidade da fase líquida formada, mostrando a importância da interação entre os dois mecanismos e indicando a necessidade de definir o intervalo de temperatura em que cada um dos fenômenos se inicia.

### **3.2 Uso de resíduos industriais na obtenção de vitrocerâmicos**

Diferentes tipos de resíduos, sejam eles industriais ou domésticos vêm sendo utilizados em estudos que visam a obtenção de vidros e vitrocerâmicos. Nesta etapa do trabalho será dada ênfase ao uso de escórias de alto forno e cinzas volantes.

#### **3.2.1 A escória de alto-forno e o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$**

A escória de alto-forno, que é um subproduto da produção do aço, é constituída basicamente por silicatos e alumino-silicatos e tem como principal função a eliminação de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , presentes nas matérias-primas utilizadas para produção de ferro gusa. Noventa e cinco por cento de sua composição, representada na Tabela 3.1, é constituída por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ . Os dois primeiros óxidos são componentes fundamentais para a indústria vidreira por serem formadores e modificadores de vidros.

Esta escória é produzida durante a fusão do aço e permanece como material flutuante na superfície do metal. A escória, após ser separada do metal, pode ser resfriada lentamente ao ar; rapidamente, utilizando-se jatos de água ou ar, produzindo a escória granulada ou peletizada; ou em um resfriamento intermediário, resultando na escória expandida. De todos estes produtos, a escória granulada é a mais difundida. No Brasil, 95 % da escória é apresentada nesta forma (IBS, 1998).

A escória, mesmo após a separação, contém resíduos metálicos que devem ser extraídos. Portanto, é fundamental uma etapa de beneficiamento para a remoção do metal através de sistemas de magnetos. Esta remoção evita o surgimento de dificuldades no uso da escória em outros processos, além de permitir o reaproveitamento do metal na composição de ligas.

A qualidade do metal produzido está diretamente relacionada com a estabilidade das características da escória utilizada, sendo essencial para a indústria siderúrgica o controle da composição química, do ponto de fusão, da viscosidade e da densidade da escória. Este controle garante que a escória possua propriedades que se mantêm constantes, permitindo que este resíduo seja percebido sob uma ótica econômica como um subproduto a ser utilizado principalmente na indústria vidreira. Deve ser destacada, também, a vantagem da similaridade entre as escórias de alto-forno provenientes de diferentes indústrias, o que permite a substituição entre elas (Tabela 3.1).

**TABELA 3.1** Análise química de diferentes escórias de alto-forno.

Componente	(% em peso)				
	Italiana*	Reino Unido*	Brasil 1*	COSIPA***	CSN**
SiO <sub>2</sub>	36,55	34,50	33 – 35	31	35,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,13	14,00	15	14,5	11,5
CaO	44,44	40,00	40 – 44	41	43,7
MgO	6,17	8,00	6 – 8,5	9,1	5,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18	0,60	0,32	0,3	0,4
Na <sub>2</sub> O	0,55	0,20	2	1,0	0,2
K <sub>2</sub> O	0,26	0,30		0,4	0,5
SO <sub>3</sub>	0,09	1,00	<0,2		1,0
MnO			<1,0	1,1	0,6
TiO <sub>2</sub>				0,7	0,7
Umidade	8	8	<12		
% vítrea	90	>90	95		

\* [www.ecotrade.net/](http://www.ecotrade.net/)

\*\* (FREDERICCI, C., 1997)

\*\*\* Composição da matéria-prima a ser utilizada neste trabalho

No Brasil, o interesse no estudo destes materiais pode ser facilmente justificado, uma vez que indústrias siderúrgicas, como a Usina Siderúrgica de Minas Gerais (USIMINAS), a Companhia Siderúrgica de Tubarão, a Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) e a Companhia Siderúrgica Nacional são responsáveis pela produção de 5.300 Mt /ano de escória (IBS, 1998). O produto gerado em forma de escória de alto-forno é atualmente consumido, principalmente, na produção de cimentos, pavimentação de estradas e condicionamento de solos.

A produção de vitrocerâmicos a partir de escórias siderúrgicas ainda não encontrou espaço no país, mas já vem sendo desenvolvida desde a década de 60 em países, como Rússia e Reino Unido.

O estudo da produção de vitrocerâmicos a partir de escórias tem como ferramenta básica o diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ , representado na Figura 3.2.

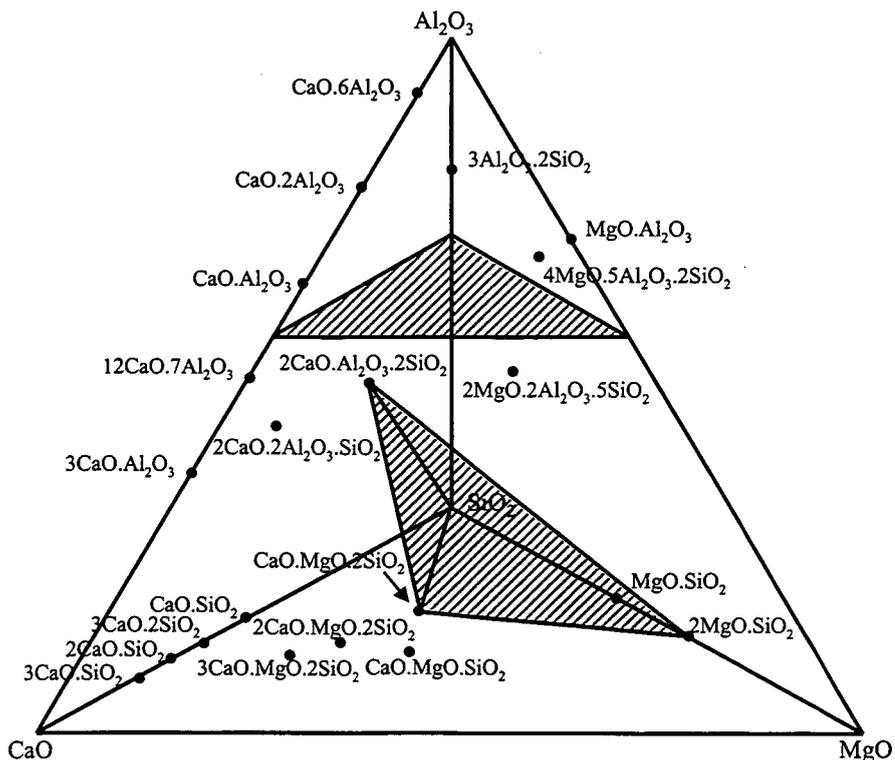
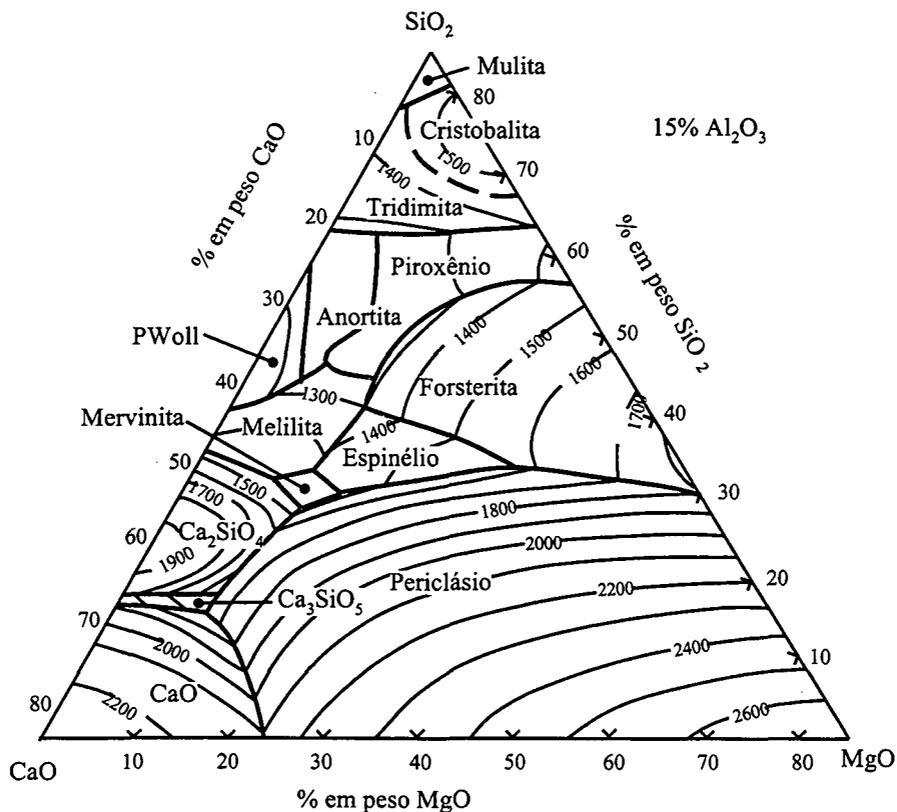


FIGURA 3.2 Diagrama de equilíbrio quaternário para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  (CASTRO, 1989).

A interpretação de diagramas quaternários é bastante complexa, o que incentivou a representação de formas simplificadas pelo uso de cortes, como o apresentado na Figura 3.3 que corresponde ao corte onde a composição mantém constante o teor de alumina em 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

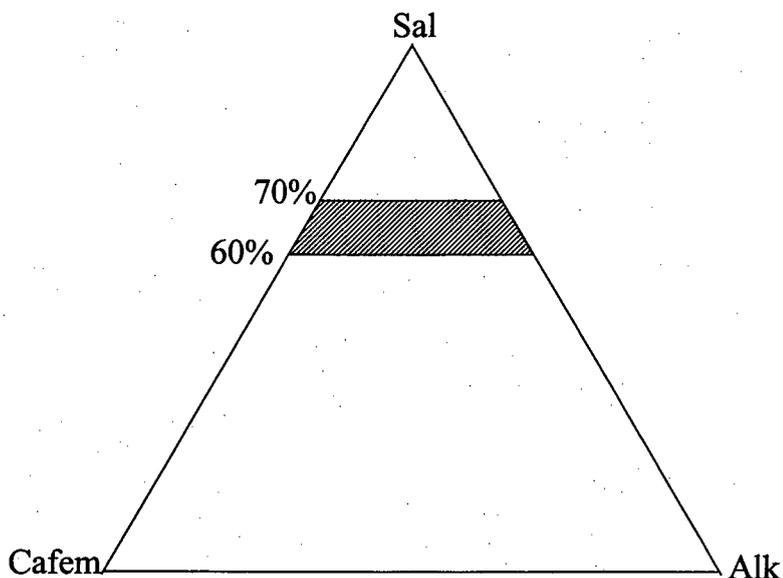
Através deste corte podem-se definir, em função da composição da escória e das matérias-primas utilizadas, a temperatura de fusão do vidro e as possíveis fases formadas durante a cristalização. As variações dos resultados obtidos podem ser justificadas, principalmente, pelas impurezas existentes nas matérias-primas.



**FIGURA 3.3** Diagrama pseudoternário do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ , com 15 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CASTRO, 1989).

Outra representação gráfica para as composições de vidros ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  foi proposta por Ginsberg (PEREZ, M. R., 1995). Este autor propôs a representação da composição do vidro em um diagrama triangular, cujos vértices, denominados Sal, Cafem e Alk correspondem, a: Sal = % $\text{SiO}_2$  + %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cafem = % $\text{CaO}$  + (% $\text{FeO}$  + % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) +

$\%MgO$  e  $Alk = \%Na_2O + \%K_2O$ . Segundo o modelo, as composições situadas na zona delimitada por um valor Sal entre 60 e 70% são adequadas para a obtenção de vitrocerâmicos (Figura 3.4). As composições localizadas acima desse intervalo apresentam excesso de formadores de rede, porém abaixo deste valor apresentam um excesso de modificadores.



**FIGURA 3.4** Diagramas triangulares correspondentes ao modelo de Ginsberg.

### 3.2.2 Trabalhos desenvolvidos

O uso de escórias de alto-forno na produção de vidros e vitrocerâmicos é parte de um projeto mais amplo voltado para o reaproveitamento de resíduos industriais na obtenção de vitrocerâmicos ricos, principalmente, em  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  e  $MgO$ . Os principais trabalhos desenvolvidos até o momento visaram à utilização do resíduo como única matéria-prima, ou procuraram o ajuste da composição para aproximá-la da composição de produtos já conhecidos, como slagsitall, ou de outras que apresentem características adequadas aos processos envolvidos na obtenção do vidro e na sua cristalização. Estas pesquisas tiveram como base resultados obtidos, também, em sistemas puros aos quais foram combinados apenas óxidos e carbonatos. Dentre os principais resíduos empregados destacam-se as escórias, principalmente de alto-forno; as cinzas volantes geradas em incineradores industriais e urbanos; resíduos gerados na produção de zinco, e outros, cujas composições estão representadas na Tabela 3.2.

**TABELA 3.2** Composição dos principais resíduos utilizados para produção de vitrocerâmicos e composição de um vitrocerâmico comercial .

Resíduo	(% em peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO	Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Olivina	49,43	12,92	11,02	9,24	11,48	2,74	2,85	
Xisto	42-46	10-18	18-23	8-12	2-3	6-11		
Rochas Basálticas	51,60	14,10	9,30	6,40	12,80	4,40	1,00	
Rochas Graníticas	62,50	11,50	4,20	0,80	12,10	5,90	0,30	
Escórias de alto-forno	35,5	11,5	43,7	5,5	0,4	0,7	0,7	
Cinzas volantes	54,76	28,3	1,04	1,30	4,26	3,17	2,42	
Goethita	3,85	0,93	1,30		67,88	0,08	0,06	17,59
Jarosita	3,70	0,30	0,10	0,10	49,30			2,10
Resíduo de vidros	72,22	0,93	9,28	3,71	0,10	13,54	0,02	
Slagsitall	54-62	5-15	21-31	1-7	0,2-1,5	2-12		0,5-5

No caso específico do uso de escórias de alto-forno, os primeiros trabalhos sobre a utilização destes resíduos na produção de vitrocerâmicos foram apresentados por pesquisadores russos.

Kruchinin (KRUCHININ, 1966) produziu vitrocerâmicos a partir da fusão de escórias de alto-forno com adições de areia, minério de ferro e minério de cromo. Utilizou uma temperatura de fusão de 1450 °C ,por 30 minutos, seguido de tratamento de cristalização a 900 °C, também por 30 minutos.

Para definir a composição, Kruchinin considerou que: a produção de vitrocerâmicos deve ser direcionada para a obtenção de uma única fase cristalina. As fases predominantes em vitrocerâmicos de escória pura são melilita e piroxênio, e estas fases cristalinas apresentam microestrutura grosseira favorecendo a formação de trincas. Com o ajuste da composição é possível a cristalização de diopsita, mas esta alternativa é ineficiente por exigir elevado teor de aditivos. Por fim, é viável a produção de wolastonita através do uso de pequenos teores de aditivos.

A produção de vitrocerâmicos com uma fase cristalina, à base de wolastonita, com microestrutura fina mostrou-se viável, desde que a atmosfera e o grau de redução dos agentes nucleantes sejam controlados para permitir o domínio sobre os mecanismos de cristalização.

Mukhamedzhanova e Irsashodzhaeva (MUKHAMEDZHANOVA, 1995) desenvolveram vitrocerâmicos a partir de escórias resultantes do beneficiamento de minério de antimônio, com adição de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , borax e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As composições da escória e do vidro formulado estão discriminadas na Tabela 3.3

**TABELA 3.3** Composição da escória e do vidro obtido por Mukhamedzhanova e Irsashodzhaeva, e utilizado na produção de vitrocerâmico (MUKHAMEDZHANOVA, 1995).

Material	(% em peso)				
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Escória	53,85-58,04	8,22-9,97	7,56-10,16	1,90-2,17	2,36-4,33
Vidro	60,57-65,84	13,02-15,03	5,18-5,98	0,93-1,08	0,29-0,26
	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$
Escória	0,38-0,50	13,56-18,87	0,51-0,77		
Vidro		9,23-10,64	0,61-0,71	2,82-3,26	2,15-2,47

O vidro fundido em temperatura entre  $1300^\circ$  e  $1350^\circ\text{C}$ , por 1 hora, foi moído e utilizado para produção de peças por compactação. O tratamento térmico para cristalização e sinterização foi realizado utilizando temperatura de  $900^\circ\text{C}$ .

Tang et al. (TANG, 1995) estudaram as variáveis envolvidas no tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais em sistemas contendo escória resultante do beneficiamento de minério de antimônio, cuja composição está apresentada na Tabela 3.4. O vidro foi produzido por fusão entre  $1300$  e  $1380^\circ\text{C}$ , por 1-2 horas.

Os pesquisadores (TANG, 1995) ressaltaram que a cristalização é afetada pelas condições do tratamento térmico utilizado, sendo tempo e temperatura as principais variáveis. Definiram, assim, um modelo estatístico ortogonal  $3^4$  para avaliação do efeito das variáveis temperatura de nucleação, tempo de nucleação, temperatura de crescimento de cristal e tempo de crescimento de cristal. Cada variável foi avaliada em três níveis diferentes. Após a realização de 9 testes com condições de tratamento térmico diferentes, foi definido que a melhor condição para cristalização envolvia

tratamento térmico de nucleação a 840 °C, por 2 horas, e de crescimento de cristais a 1020 °C, por 1 hora. A escolha foi realizada com base em medidas de densidade dos vitrocerâmicos produzidos, considerando que quanto maior o grau de cristalização maior a densidade do material.

**TABELA 3.4** Composição da escória utilizada por Tang et al. para a produção de vitrocerâmico (TANG, 1995).

Material	(% em peso)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Escória	50	15	35	0,06	0,28	0,01	0,12	0,44	+10%

A validade do modelo para determinação das condições ideais de tratamento térmico foi verificada pela realização de ensaios, variando-se apenas um parâmetro por vez.

Em um segundo trabalho, os autores apresentaram um estudo sobre o efeito do uso de agentes nucleantes no comportamento de cristalização em vidros, obtidos da fusão das mesmas escórias resultantes do beneficiamento de minério de antimônio (TANG, 1992). Consideraram como aditivos: 2 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 % de ZrO<sub>2</sub>, 8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 6,8,10,12 e 14 % de TiO<sub>2</sub>. A escolha destes aditivos foi justificada por serem reconhecidamente eficientes e apresentarem baixo custo.

Através de análise térmica diferencial, verificaram que o uso destes aditivos tem um efeito significativo na cristalização, pois reduzem a temperatura e aumentam a taxa de cristalização. Afirmaram, também, que os agentes nucleantes podem agir de três formas: favorecendo a separação de fase; permanecendo na forma de inclusões, atuando como germes para a cristalização heterogênea; reagindo com outros componentes para formar fases intermediárias que favoreçam a cristalização. Por fim, destacaram que o efeito do agente nucleante é fortemente influenciado pela composição do vidro base e que a fração ideal a ser adicionada depende desta composição.

Davies et al. (DAVIES,1970), em um estudo clássico, apresentaram um resumo dos trabalhos desenvolvidos sobre reaproveitamento de escórias de alto-forno. Segundo eles, a produção de vitrocerâmicos, partindo da utilização apenas de escória, resulta em cristalização grosseira, superficial ou na interface com impurezas, que implica em deficiência em diversas propriedades, tornando os produtos inadequados para uso, principalmente quando é exigida elevada resistência

mecânica. Mas afirmam que o ajuste de composição e o uso de agentes nucleantes podem resultar em microestruturas homogêneas e adequadas.

Quanto ao ajuste de composição, destacam que um ponto fundamental é o controle do teor de sílica, visto que sua presença pode auxiliar :

- no aumento da viscosidade, que resulta em queda na taxa de crescimento de cristais;
- na redução da variação da viscosidade com a temperatura;
- na diminuição do efeito de possíveis alterações da composição das matérias-primas;
- na assimilação de agentes nucleantes;
- no favorecimento da formação de fases ricas em sílica, tornando os produtos mecanicamente mais eficientes e resistentes a ataques químicos.

Também relacionado ao ajuste de composição, estudaram a possibilidade do uso de agentes nucleantes, como metais, óxidos, fluoretos e sulfetos. Na maior parte dos casos utilizaram a combinação de diferentes aditivos.

Além da composição, os pesquisadores estudaram o efeito da quantidade e natureza dos agentes nucleantes; do tempo de permanência na temperatura de fusão; da origem da escória; das condições do tratamento térmico de nucleação, dando ênfase aos três primeiros.

Para avaliar o efeito dos agentes nucleantes, estudaram adições de minério de ferro, minério de cromo (45-48 %Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em forma de (Fe,Mg)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), óxido de cromo, fluoreto de cálcio e titânia, sempre utilizando combinação de dois aditivos.

Um dos principais trabalhos desenvolvido pelos pesquisadores, considerou a utilização de titânia e minério de cromo, sendo a proporção ideal definida por 6 % de titânia e 0,5 % minério de cromo. Neste trabalho, os autores destacaram o estudo do efeito do tempo de permanência do material na temperatura de fusão (1350 °C) sobre o processo de cristalização. A partir dos resultados obtidos, sugeriram que o efeito dos agentes nucleantes é fortemente afetado pelo estado de oxidação dos íons metálicos presentes e que no caso de tempos curtos de permanência (45 minutos), verificou-se a formação de vitrocerâmicos de coloração escura com cristais grosseiros, ao passo que para tempos maiores (2,5 horas), o produto apresentou coloração clara, com microestruturas refinadas

O estudo da influência do tipo e tamanho de cadinho e atmosfera mostrou que estes fatores podem ter mais influência que o tipo de agente nucleante.

No caso específico da influência da atmosfera, os autores mostraram que o uso de carbono favoreceu a redução do ferro a  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+2}$ . Confirmaram também a importância do grau de oxidação dos íons presentes sobre a devitrificação, cuja relação  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  define o tipo de cristalização que deve ocorrer. Verificaram que quanto maior o teor de carbono presente, mais fina será a microestrutura formada, ou seja, maior o número de núcleos formados.

Complementando o trabalho, Davies et al. (DAVIES,1970) concluíram que além da composição, deveriam ser verificados para cada escória, o grau de redução, as fases formadas durante o resfriamento e as possibilidades de ajuste de composição para cada caso. Estes ajustes, em função do volume de variáveis, nem sempre podem ser previstos apenas pela análise química da matéria-prima.

Topping (TOPPING, 1976) apresentou uma revisão sobre o desenvolvimento de vitrocerâmicos a partir de escórias de alto-forno. Destacou a possibilidade de utilização de até 50 % de escória como matéria-prima para a produção de vitrocerâmicos com diferentes colorações, que incluíram preto, branco, diversos tons de verde e marrom (cor de mel). Entre os principais pontos levantados por Topping, destacam-se:

- o sistema  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  é bastante estável sob a forma de vidro, sendo o  $MgO$  e as impurezas com  $TiO_2$  e  $Fe_2O_3$  presentes na escória fundamentais para favorecer a devitrificação;
- a confirmação dos dados apresentados por Davies (DAVIES,1970), ao afirmar que o efeito da atmosfera, do grau de oxidação dos íons e do tempo de permanência na temperatura de fusão são fundamentais na definição das características do vitrocerâmico;
- os principais agentes nucleantes indicados foram  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$  e  $P_2O_5$ , e que o uso da combinação de dois agentes nucleantes, onde um deles atua como agente redutor, é mais eficiente.

Wang et al. (WANG,1992) estudaram a produção de vitrocerâmicos a partir de escórias de alto-forno, dando ênfase à obtenção de  $\beta$ -espodumenio. Com essa finalidade, utilizaram escória de alto-forno, cuja composição química está representada na Tabela. 3.5, e adições de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Li_2CO_3$  e  $TiO_2$ , sendo os três primeiros utilizados para ajuste da composição, e o último como agente nucleante. As composições químicas dos vitrocerâmicos produzidos estão discriminadas na Tabela.3.5.

Os vidros foram produzidos por aquecimento a 1450 °C, por 4 horas, e a cristalização foi produzida por tratamento térmico de nucleação, a 680 e 750 °C e o crescimento de cristais a 870 e 980 °C, para as composições A e B, respectivamente.

**TABELA 3.5** Composição da escória utilizada por Wang et al. (WANG,M.C.,1992), para a produção de vitrocerâmico.

Material	(% em peso)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	K <sub>2</sub> O	S	TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O
Escória	35,59	15,2	38,38	7,6	0,46	0,60	0,52	0,52	0,51	
	Outros									
Vitrocerâmico A	54,4	13,8	14,4	2,9		0,7			7,4	6,4
Vitrocerâmico B	56,6	15,8	14,4	2,9		0,7			4,6	5,0

As análises de difração de raios-x mostraram que a principal fase é o  $\beta$ -spodumenio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) e esta fase, de acordo com caracterização microestrutural, cristalizou superficialmente.

Os autores determinaram, também, o efeito do tempo de permanência na temperatura de crescimento de cristais sobre a densidade e o coeficiente de expansão térmica. Os resultados mostraram que a densidade aumenta com o aumento do tempo de permanência, porém o coeficiente de expansão térmica diminui. Ambos os comportamentos podem ser explicados pela presença da fase  $\beta$ -spodumenio.

Fredericci (FREDERICCI,1997) estudou a possibilidade de obtenção de vidros e vitrocerâmicos com cristalização volumétrica, empregando como matéria-prima escória de alto-forno da Companhia Siderúrgica Nacional, cuja composição está detalhada na Tabela 3.6.

Em seu estudo, Fredericci usou cadinhos de platina, SnO<sub>2</sub> e ZAS (Zircônia-Alumina-Sílica) para a fusão do vidro, e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> como agentes nucleantes. Fundiu o vidro em temperaturas que variaram entre 1460 e 1540 °C, por período de tempo entre 5 e 10 horas, dependendo do tipo de cadinho e do agente nucleante utilizado.

**TABELA 3.6** Composição da escória utilizada por Fredericci (FREDERICCI,1997), para a produção de vitrocerâmico.

Material	(% em peso)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	S	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Escória	35,5	11,5	43,7	5,5	0,4	0,6	0,5	1,0	0,7	0,2

O estudo mostrou, ainda, que os vidros produzidos foram contaminados em consequência da corrosão dos cadinhos. E mesmo com a utilização de cadinho de platina ocorreu a precipitação de partículas, que atuaram como sítios ativos para nucleação.

A escória fundida em cadinho de SnO<sub>2</sub> não favoreceu a nucleação volumétrica, que era o objetivo do trabalho, ao contrário, contaminou o vidro que chegou a apresentar um teor de 12 % em peso de SnO<sub>2</sub>.

Os vidros produzidos em cadinhos de ZAS apresentaram contaminação com ZrO<sub>2</sub>, dificultando o estudo da adição deste óxido como agente nucleante. A análise do efeito de agentes nucleantes concentrou-se no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que este favoreceu a cristalização volumétrica.

É importante destacar que, ao contrário da afirmação de outros pesquisadores (BALDI,1995), Fredericci mostrou que podem ser encontradas diferentes fases no processo de cristalização, dependendo do tipo de cadinho, ou seja, do tipo de agente contaminante, e do agente nucleante.

Baldi et al. (BALDI, 1995) estudaram o uso de agentes nucleantes na produção de vitrocerâmicos para uso na indústria de pisos. Utilizaram para isto o sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, partindo de matérias-primas puras, com adições de 22,5 % de CaO, 22,5 % de MgO, 45 % de SiO<sub>2</sub> e adições de 10% de ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Todos os materiais preparados levaram a formação de diopsita como fase cristalina principal. Um dado muito importante que deve ser destacado, podendo ser útil para a produção de vitrocerâmicos a partir de escórias, é que a presença dos agentes nucleantes resulta na separação de fases, e que a adição de TiO<sub>2</sub> reduz a temperatura de cristalização e a energia de ativação para a cristalização, ao contrário do que aconteceu com os demais agentes nucleantes estudados. Esta

diferença de comportamento pode ser explicada, em parte, pelo aumento da viscosidade, indicando a importância de se conhecer o efeito dos aditivos sobre a viscosidade, para qualquer sistema estudado. Este efeito explica porque diversos pesquisadores têm optado pelo uso de  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante. A independência entre o tipo de agente nucleante e o tipo de fase formada na cristalização é outro ponto destacado pelos pesquisadores (BALDI, 1995).

Gutzow et al. (GUTZOW, 1994) estudaram a formação de vitrocerâmicos, com cristalização de diopsita e/ou piroxênio por processo de sinterização, utilizando matérias-primas puras (55 a 65 % de  $\text{SiO}_2$ , 2 a 10 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 a 4 % de  $\text{B}_2\text{O}_5$ , 0 a 3 % de  $\text{BaO}$ , 8 a 15 % de  $\text{CaO}$ , 2 a 6 % de  $\text{ZnO}$  e 2 a 10 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Os autores justificam a importância da presença destas fases, em produtos que usam como base resíduos industriais, pela capacidade destas formarem solução sólida, especialmente na presença de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outras impurezas que estão presentes nestes resíduos.

Agarwal e Speyer (AGARWAL, 1991a) estudaram a cristalização no sistema  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , em vidros produzidos a partir de escória, cuja composição está representada na Tabela 3.7, com o objetivo principal de verificar o efeito da microestrutura obtida na otimização de propriedades mecânicas.

**TABELA 3.7** Composição da escória utilizada por Agarwal e Speyer (AGARWAL, 1991a), para a produção de vitrocerâmico

Material	(% em peso)					
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}_2$	Outros
Escória	42	8	34	11	3	$\text{FeO}$ , $\text{TiO}_2$ , enxofre,...

A escória foi fundida, em cadinho de sílica, a  $1450^\circ\text{C}$  por 3 horas. O vidro foi submetido a tratamento térmico de nucleação entre  $775$  e  $850^\circ\text{C}$ , por tempos entre 0 e 60 minutos, e cristalização a  $950$ ,  $1050$ ,  $1120$  e  $1150^\circ\text{C}$ , por períodos que variaram entre 60 e 180 minutos.

As técnicas de caracterização utilizadas para determinar as fases formadas e a temperatura de cristalização foram a análise térmica diferencial e a difratometria de raios-x. A principal fase formada foi pseudowolastonita, ou bustamita, com solução sólida de  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{FeO}$ . As outras fases produzidas foram anortita, diopsita e wolastonita. O tipo de fase cristalizada variou com a

temperatura de cristalização, confirmando a idéia de que as fases formadas não dependem apenas da composição do vidro utilizado, mas também da temperatura em que a cristalização é promovida.

A variação do tempo e da temperatura de nucleação mostrou não influir nas características da microestrutura final, indicando que o vidro já apresentava núcleos de cristalização produzidos durante o resfriamento do mesmo. Estes núcleos foram identificados por EDS, como sendo ricos em Fe, Mn e Mg.

As medidas de dureza mostraram que a fase responsável pelos melhores resultados foi a pseudowolastonita. Conseqüentemente, o uso de temperaturas maiores para a cristalização, apesar de poder resultar em um maior volume de cristalização, não induz o aumento da dureza.

Posteriormente, Agarwal e Speyer (AGARWAL, 1991b) estudaram a possibilidade da adição de CaO e SiO<sub>2</sub> à mesma escória para favorecer a formação da Mg-wolastonita, produzindo um aumento ainda maior da dureza do vitrocerâmico.

Overçoğlu (OVEÇOĞLU, 1997) mostrou a viabilidade de obtenção de vitrocerâmicos utilizando como agente nucleante o dióxido de titânio. Inicialmente utilizou como base matérias-primas empregadas pela indústria vidreira e, posteriormente (OVEÇOĞLU, 1998), desenvolveu um trabalho visando ao uso de escórias de alto-forno (Tabela 3.8). As principais ferramentas de caracterização empregadas foram a análise térmica diferencial e a difratometria de raios-x.

Os vidros foram obtidos por fusão a 1530 °C, por 5 horas, ao passo que os vitrocerâmicos foram preparados por tratamento térmico que envolveu uma etapa de nucleação de 18 horas, a 725 °C, e uma segunda etapa, de crescimento de cristais, por 12 minutos de permanência, a 950 °C ou 1100 °C. O tempo de nucleação elevado foi utilizado para favorecer a cristalização volumétrica.

Através da análise dos resultados, os autores sugeriram que: o uso de TiO<sub>2</sub> como agente nucleante permite controlar a cristalização, favorecendo a cristalização volumétrica para teores maiores de aditivo; a gehlenita e a mervinita são as principais fases cristalinas envolvidas; o aumento do teor de TiO<sub>2</sub> resulta na redução do tamanho dos cristais formados, explicando o aumento em diferentes propriedades mecânicas. O trabalho é concluído com a afirmação de que vitrocerâmicos de escória são excelentes candidatos para uso como revestimentos internos ou externos.

Apesar dos resultados favoráveis de medidas de propriedades mecânicas apresentados por Overçoğlu (OVEÇOĞLU, 1998), para vitrocerâmicos constituídos predominantemente por gehlenita, Herman (HERMAN, 1998) sugere a utilização de aditivos, como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a redução dos

teores de CaO e MgO para evitar a formação de gehlenita e mervinita. A atitude pode ser explicada pelo interesse em favorecer a cristalização de diopsita, que é reconhecidamente uma fase de elevada dureza. Em seu trabalho, Herman utilizou como base escórias provenientes da produção de cobre, tendo em vista o uso do vitrocerâmico como ferramentas abrasivas.

**TABELA 3.8** Composição da escória utilizada (OVEÇOGLU, 1998).

Material	(% em peso)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	S	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Escória	37,7	14,2	34,8	9,22	0,24	1,75	1,11	0,44	0,54

Para concluir a abordagem relativa ao uso de escórias e à produção de vidros pertencentes ao sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO a partir de resíduos, é importante ressaltar os trabalhos desenvolvidos por pesquisadores espanhóis e italianos visando reaproveitar resíduos metalúrgicos resultantes da produção de zinco para a obtenção de vidros (ROMERO, 1998) e vitrocerâmicos (ROMERO, 1999a; PEREZ, 1995; MARABINI, 1998).

A composição destes materiais, conhecidos como goethita e jarosita (ROMERO, 2000), (Tabela 3.8) está distante da composição de matérias-primas utilizadas na composição de vitrocerâmicos do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO, mas os autores mostraram a viabilidade da combinação destes resíduos com outros materiais de baixo custo, como cacos de vidro, resíduos de granito, resíduos de basalto e dolomita. O produto obtido apresentou características similares às encontradas para vidros e vitrocerâmicos de basalto.

Seguindo a mesma linha de trabalho, Karamanov e colaboradores (KARAMANOV, 1999) mostraram a viabilidade do uso dos resíduos de jarosita para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos e empregaram o conceito do uso da sinterização como caminho para a obtenção do vitrocerâmico. Ambos os grupos de pesquisa destacaram a importância do teor de ferro e da proporção Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> sobre o comportamento de cristalização e a morfologia dos cristais formados.

### 3.2.3 Síntese

- a) Os resíduos industriais têm sido amplamente empregados na produção de vitrocerâmicos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ , existindo divergências quanto à composição dos vidros iniciais, sendo utilizados desde 100 % de resíduo até 50 %, considerando, ou não, o uso de outros aditivos. Os que utilizam elevados teores de resíduos, têm como justificativa interesses comerciais, visto que o maior consumo de resíduos resulta em menor custo de produção. Em contrapartida, os que defendem o uso de apenas uma fração de resíduo alegam que é importante a introdução de outros materiais para permitir o controle da composição inicial e favorecer a produção de microestruturas refinadas.
- b) As principais fases produzidas, quando utilizada a escória como matéria-prima, foram diopsita, wolastonita e anortita. Em alguns casos foram identificadas fases como gehlenita, melilita e mervinita.
- c) Os principais agentes nucleantes empregados foram  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estes foram utilizados em proporções que variaram de 0,5 a 30 %, sendo questionável a denominação de agentes nucleantes para adições de 30 %. Vários autores destacam a importância do uso da combinação de dois agentes, com um atuando como agente redutor.
- d) O uso de ferro como agente nucleante, sob a forma de íons de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  deve ser considerado por ser este um dos constituintes das matérias-primas. O tempo de permanência na temperatura de fusão e a atmosfera de fusão têm papel fundamental no tipo de íon presente e, conseqüentemente na eficiência de nucleação.
- e) Os parâmetros definidos para o tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais têm influência direta na microestrutura do vitrocerâmico. E como o número de variáveis envolvidas é grande, o efeito é melhor avaliado através do uso de técnicas de delineamento de experimentos.
- f) Em grande parte dos trabalhos são destacados o comportamento de cristalização de vidro e a avaliação da possibilidade de obtenção de vitrocerâmicos, a partir da cristalização de peças de vidro já conformadas. Para esta condição, o maior interesse foi

sempre a busca de condições adequadas para favorecer a cristalização volumétrica, evitando-se condições onde a cristalização superficial fosse predominante.

### 3.2.4 A cinza volante e o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Assim como a indústria siderúrgica convive com a geração de escórias, como principal subproduto, outros processos são responsáveis pela geração de um subproduto conhecido como cinzas volantes. Estas cinzas são geradas em processos de combustão, como os característicos de incineradores urbanos, ou industriais, e de usinas termoelétricas.

Nas usinas termoelétricas, a formação das cinzas volantes vem como resultado da combustão do carvão pulverizado, entre 1200 e 1600 °C, em atmosfera oxidante. No Brasil, as usinas termoelétricas estão concentradas na Região Sul do país, sendo um dos pólos produtores de energia o complexo Jorge Lacerda, situado no Estado de Santa Catarina. Neste complexo, para cada 100 toneladas de carvão queimado são geradas 42 toneladas de cinza, das quais 70 % são leves e 30 % pesadas (GERASUL, 1999).

As cinzas volantes, de textura mais fina, são arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e precipitadas eletrostaticamente. Estas cinzas são armazenadas em silos, comercializadas ou estocadas em minas de carvão desativadas (WARPECHOWSKI, 1999). Já as pesadas, que apresentam textura grosseira, são separadas por sedimentação em tanques de resfriamento, e removidas por fluxos de água para depósitos.

A composição das cinzas de termoelétricas, como mostra a Tabela 3.2, tem como base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , chegando a representar 80 % dos componentes, sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o terceiro maior constituinte, representando cerca de 10 % do total. Esta composição pode variar de acordo com as características do carvão e das condições de queima, podendo apresentar como componentes minoritários Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. A origem da matéria-prima e as diferenças de processo entre usinas justificam as variações na composição das cinzas.

Diversas pesquisas sobre o uso de cinzas volantes têm mostrado a possibilidade de uso deste material na composição de concretos, tijolos e outros materiais de aplicação na indústria da construção civil, além da produção de materiais vitrocerâmicos.

O estudo da produção de vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes, após a remoção do ferro, envolve a compreensão do diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Este diagrama está

representado na Figura 3.5, onde se verifica que a temperatura de fusão de um material com composição próxima à da cinza volante é superior a 1600 °C, o que inviabiliza sua utilização para a produção de vidros.

Uma alternativa bastante utilizada pelos pesquisadores é a introdução de  $\text{Li}_2\text{O}$ , que atua como material fundente, reduzindo a temperatura de fusão da cinza e a viscosidade do vidro formado. O diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , disponível, é incompleto, visto que fornece informações sobre temperatura de fusão e fases formadas, apenas, para uma faixa específica de composição.

Outra alternativa, que vem sendo apresentada nos últimos anos, é a utilização de matérias-primas de baixo custo, como sucatas de vidro e dolomita, para a correção da composição, aproximando esta à de vidros e vitrocerâmicos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ .

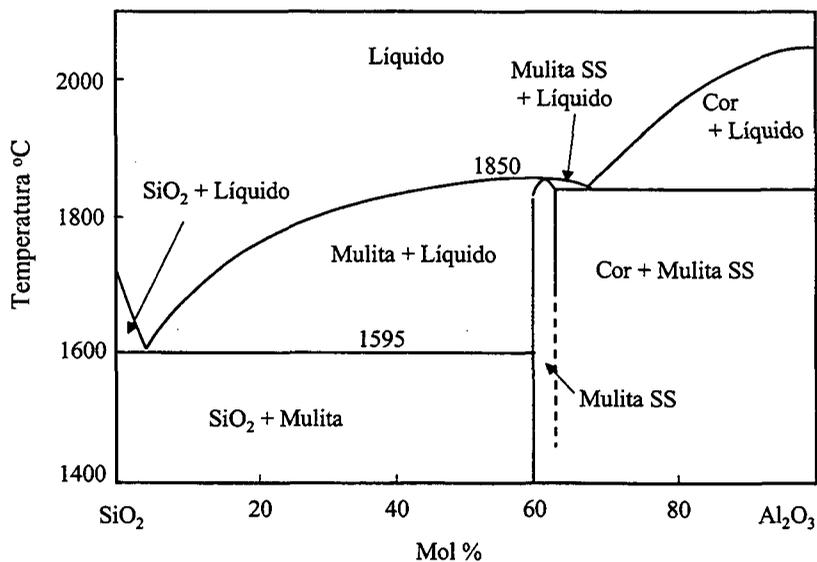


FIGURA 3.5 Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

### 3.2.5 Trabalhos desenvolvidos

Menos difundidas que as escórias e outros resíduos do sistema  $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , as cinzas volantes têm sido usadas por pesquisadores de diferentes países que procuraram avaliar o

efeito da composição das cinzas e da utilização de diferentes agentes nucleantes na formação dos vitrocerâmicos.

Cioffi (CIOFFI, 1993) estudou a produção de vitrocerâmicos utilizando como única matéria-prima a cinza volante, uma vez que o ajuste da composição pela adição de outros componentes reduziria o interesse econômico do projeto. A composição inicial da cinza está indicada na Tabela 3.9.

**TABELA 3.9** Composição da cinza volante utilizada por Cioffi (CIOFFI, 1993).

Material	(% em peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Cinza Volante	48,72	35,79	8,10	1,40	3,72	0,57	1,54	0,16

Uma tentativa para a obtenção do vidro foi feita, em cadinho de platina, por fusão a 1600 °C, por 4 horas. O material produzido, que não foi vazado em função de sua elevada viscosidade, apresentou temperatura de transição vítrea de 800 °C e temperatura de cristalização entre 1147 e 1195 °C. As principais fases cristalinas formadas a partir do vidro foram mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), que apresentaram uma distribuição mais fina quando submetidas a tratamento prévio de nucleação na temperatura de máxima taxa de nucleação, 790 °C.

O mesmo material foi utilizado posteriormente por (CIOFFI, 1994) para verificar o efeito da adição de MgO sobre a viscosidade do fundido e sobre a formação de cordierita (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>). Teoricamente, esta fase aumenta a resistência mecânica do material. Foi utilizado TiO<sub>2</sub> como agente nucleante.

O vidro de baixa viscosidade, fundido a 1500 °C, por 4 horas, apresentou separação de fases, que foi responsável pela morfologia da microestrutura do vitrocerâmico produzido.

Cumpston (CUMPSTON, 1992) utilizou cinza de carvão, cuja composição está indicada na Tabela 3.10, para produzir vitrocerâmicos. À cinza, foram adicionados carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), para reduzir a temperatura de fusão e eliminar a possibilidade da presença de cristais de sílica residual no vidro, e 1 %, em peso, de TiO<sub>2</sub> para atuar como agente nucleante.

O vidro foi produzido por fusão a 1400 °C, por 2 horas, e o tratamento térmico de cristalização envolveu aquecimento a 700 °C por 1 ou 24 horas para nucleação, e temperaturas entre 900 e 1200 °C, por 4,10 ou 48 horas, para cristalização.

**TABELA 3.10** Composição da cinza volante utilizada por Cumpston (CUMPSTON, 1992).

Material	(% em peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Cinzas	65,37	22,14	4,66	1,53	3,61	1,10	0,96	0,62

Os autores verificaram que em 1 hora foi atingida a máxima cristalização e que a melhor temperatura de crescimento de cristais foi de 1000 °C, visto que temperaturas maiores resultam em redução do grau de cristalinidade. Este comportamento foi justificado em função da possibilidade de ocorrência de separação de fases.

Como conclusão final, os autores destacam que as principais fases cristalinas formadas foram albita e anortita, e que o processo de cristalização não foi fortemente influenciado pela presença do agente nucleante, no que diz respeito à quantidade de fase cristalizada que atingiu no máximo 40 % do volume total, mas que influenciou na distribuição e formato destes cristais.

Eileen et al. (EILEEN, 1984) produziram vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes, de composição apresentada na Tabela 3.11, sem a utilização de agentes nucleantes. A cinza foi fundida a 1500 °C, por 2 horas. O tratamento de cristalização foi realizado a 650 e 700 °C por 2 horas, para nucleação e 800, 850, 900 e 950 °C, por 5 e 10 horas, para crescimento de cristais.

**TABELA 3.11** Composição da cinza volante utilizada por Eileen et al. (EILEEN, 1984).

Material	(% em peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Cinza Volante	47,6	29,6	4,2	0,6	15,8	1,7		0,5

Através do estudo verificou-se que a nucleação independe do tempo de permanência nesta temperatura, sendo sugerido pelos pesquisadores que os núcleos que contribuíram para a cristalização formaram-se durante o resfriamento do vidro. Assim, apenas o tratamento de crescimento de cristais teve influência sobre a microestrutura produzida, que apresentou tamanho de cristais de 1,2  $\mu\text{m}$ , ocupando apenas 23 % do volume. O baixo teor de cristalinidade foi explicado pela ausência de um agente nucleante em quantidade adequada.

Os cristais produzidos foram identificados como piroxênios ricos em ferro, uma vez que o teor de ferro existente nas cinzas utilizadas é elevado.

Neves (NEVES, 1997) empregou cinza volante, de composição apresentada na Tabela 3.12, para produzir vitrocerâmicos. Foram escolhidos como aditivos, para reduzir a temperatura de fusão, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ou carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Apenas a utilização de 15 % de carbonato de lítio resultou em redução significativa da temperatura de fusão e da viscosidade do vidro formado.

**TABELA 3.12** Composição da cinza volante utilizada por Neves (NEVES, 1997).

Material	(% em peso)							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$
Cinzas Volantes	54,76	28,30	1,04	1,33	4,23	2,84	2,42	0,33

Através de ensaios de ATD, o autor definiu para o vidro produzido, a temperatura de máxima taxa de nucleação, 720 °C, e de máxima taxa de crescimento de cristais, 851,6 °C. As principais fases formadas foram aluminossilicato de lítio e virgilita.

Barbieri e colaboradores (BARBIERI, 1997) utilizaram cinzas provenientes de termoelétricas espanholas, combinadas com sucatas de vidro e dolomita, para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos. A composição das cinzas e dos vidros obtidos está representado na Tabela 3.13. A dolomita e o vidro foram utilizados com a finalidade de reduzir o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e elevar os teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ .

Os vidros foram caracterizados quanto ao comportamento durante a sinterização, definindo os intervalos de máxima contração, e quanto ao comportamento de cristalização, através de análise

dilatométrica e ATD, pela definição das temperaturas de transição vítrea e temperatura de cristalização, além da determinação da energia de ativação para cristalização. Os vidros apresentaram temperatura de nucleação no intervalo entre 560 e 650 °C, e temperatura de máximo no pico de cristalização entre 650 e 750. Para todos os vidros, a energia de ativação é próxima a 160 kcal/mol. Esta cristalização é predominantemente dendrítica e ocorre por mecanismo heterogêneo, justificado pelo elevado teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podendo cristalizar fases como wollastonita, diopsita, piroxênio (augita) e anortita.

**TABELA 3.13** Composição das cinzas volantes utilizada por Barbieri (BARBIERI, 1997), e intervalo de composição dos vidros obtidos.

Material	(% em peso)						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Cinzas 1	46,20	30,30	6,30	2,40	0,50	1,20	10,10
Cinzas 2	55,10	28,10	8,00	2,40	0,40	0,90	5,10
Cinzas 3	48,30	26,10	5,70	1,20	0,20	1,60	16,90
Vitrocerâmico	44-46	5-16	11-25	2-13	3-11	0,8-1,0	1-10

Seguindo a mesma filosofia de trabalho, um grupo de pesquisa italiano (BARBIERI, 1999) obteve vidros e vitrocerâmicos utilizando cinzas volantes provenientes de termoelétricas italianas, combinadas com sucata de vidro e dolomita. Os resultados, que foram comparados com os obtidos a partir de cinzas espanholas, mostraram que a origem da cinzas deve ser levada em consideração na formulação de vidros e que vidros e vitrocerâmicos podem ser obtidos, apenas, se existir uma relação adequada entre o volume de formadores de rede e modificadores.

A evolução dos estudos voltados ao uso de cinzas volantes estão, em parte, direcionados para o uso de cinzas provenientes de incineradores urbanos (ROMERO, 1999b; BOCCACCINI, 1995; BOCCACCINI, 1997), sendo a reprodução dos procedimentos utilizados para a obtenção de vitrocerâmicos a partir de cinzas de termoelétricas, uma tendência.

### 3.2.6 Síntese

- a) O volume de trabalhos desenvolvidos com o objetivo de produzir vitrocerâmicos à base de cinzas volantes é inferior aos trabalhos ligados ao uso de escórias.
- b) Existem muitas diferenças nas composições químicas das cinzas estudadas. É nítida a grande variação nos teores de  $\text{SiO}_2$  e, principalmente, do ferro. Considerando-se que eles interferem significativamente na temperatura de fusão e na viscosidade, devem ser evitadas comparações de resultados obtidos pelos diferentes autores.
- c) A temperatura de fusão da cinza volante e a viscosidade do vidro resultante são elevados. Estas são as principais desvantagens do uso da cinza volante como matéria-prima para a produção de vitrocerâmicos.
- d) Para viabilizar o uso da cinza volante na obtenção de vitrocerâmicos foram definidas duas tendências de trabalho. Uma alternativa é reduzir tanto a temperatura de fusão como a viscosidade através da introdução de óxidos de lítio, sódio ou potássio, adicionados, em geral, na forma de carbonatos. A segunda, é a combinação das cinzas com outros materiais para adequar a composição da mistura aos processos de fusão e cristalização.
- e) Todos os trabalhos que usam agentes nucleantes indicam o  $\text{TiO}_2$  como melhor aditivo. Uma das formas de favorecer a cristalização é através do efeito deste na separação de fases.

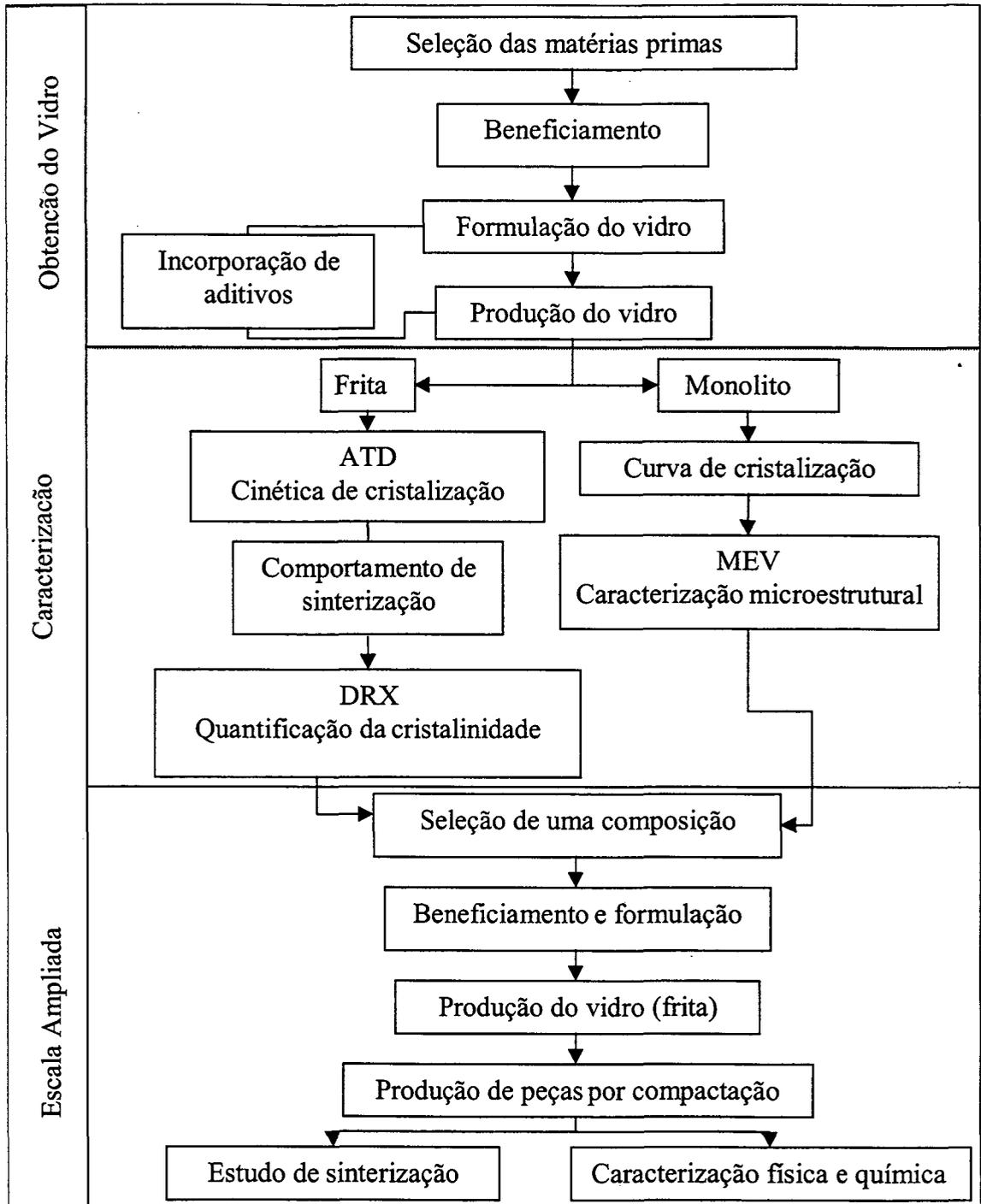
# Materiais e métodos

## 4.1 Fluxogramas de trabalho

A representação gráfica, através de um fluxograma (Figura 4.1) das etapas envolvidas no trabalho experimental realizado, auxilia no acompanhamento da sequência de ações executadas, além de identificar claramente os três objetivos principais do trabalho:

- a) Obtenção de vidros a partir da combinação de resíduos industriais na forma de escórias de alto-forno e cinzas volantes. Como critérios de aceitação de uma formulação foram selecionados a baixa temperatura de fusão, inferior a 1400 °C; o pequeno efeito de interação entre o material fundido e os refratários utilizados; a boa homogeneidade do vidro resultante;
- b) Caracterização do comportamento de cristalização do vidro obtido, buscando-se avaliar a influência do uso de aditivos que possam atuar favoravelmente tanto na cristalização como na sinterização do vidro;
- c) Obtenção do vidro e do vitrocerâmico em escala ampliada, com o objetivo de se avaliar a influência das variáveis de processo sobre o comportamento de cristalização e sinterização.

Para alcançar estes objetivos, o trabalho foi dividido em diversas etapas, apresentadas através da descrição detalhada dos procedimentos e equipamentos utilizados.



**FIGURA 4.1** Esquema resumido das ações executadas durante o desenvolvimento do trabalho. ATD (Análise Térmica diferencial); DRX (Difração de Raios-X); MEV (Microscopia Eletrônica de varredura).

## 4.2 Caracterização e beneficiamento das matérias-primas

### 4.2.1 Os Resíduos Industriais

Foram selecionadas como matérias-primas para a formulação do vidro uma escória de alto-forno proveniente da Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) e cinzas volantes provenientes do complexo termoeletrico Jorge Lacerda, pertencente à GERASUL. A composição química das duas matérias-primas foi determinada através de análise química por via úmida. Os valores obtidos, em porcentagem de óxidos, para a escória de alto-forno apresentaram coerência com os dados fornecidos pela empresa COSIPA. Já para a cinza volante não foram fornecidos valores de referência (Tabela 4.1).

Um lote de 30 Kg de escória de alto-forno foi moído em um moinho giratório, sendo utilizadas como meio de moagem esferas de alumina. Após a moagem, a escória foi submetida a um campo magnético para a redução do teor de ferro. Ambas as etapas foram realizadas com o material a úmido.

Para as cinzas volantes foi considerada necessária, apenas, a remoção do ferro, uma vez que este material apresenta tamanho de partícula reduzido, tornando desnecessária a etapa de moagem.

A composição química das matérias-primas, após o beneficiamento, foi determinada por via úmida, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.1.

Além da análise química, foi utilizada a difratometria de raios-x para a caracterização mineralógica, e a análise térmica diferencial para descrever o comportamento do material durante o aquecimento, principalmente para a definição da temperatura de fusão.

Os ensaios de difração de raio-x foram realizados em um equipamento Philips modelo Xpert MPD XL-30, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). As amostras foram utilizadas em forma de pó. Já as curvas de análise térmica diferencial foram obtidas em equipamento Netzsch STA 409, com cadinhos de alumina, e alumina em pó como padrão. A taxa de aquecimento empregada foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 4.2.2 Aditivos

Como aditivos foram utilizados  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que foram caracterizados por difratometria de raios-x para a identificação da composição mineralógica.

**TABELA 4.1** Composição química das matérias-primas recebidas, antes e após as etapas de beneficiamento.

Óxidos	Escória de Alto-forno COSIPA		Cinzas Volantes	
	Média	Beneficiamento	Beneficiamento	
	Min/Max	apos	antes	apos
SiO <sub>2</sub>	33,13/35,1	31,60	56,10	59,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,52/13,89	14,50	24,00	21,90
TiO <sub>2</sub>	0,37/3,06	0,70	1,40	1,10
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18/0,72	0,30	8,60	3,80
CaO	40,19/45,53	41,00	1,00	0,90
MgO	7,73/7,79	9,10	1,50	1,40
Na <sub>2</sub> O		1,00	0,60	0,60
MnO	0,27/0,96			
K <sub>2</sub> O		0,40	2,20	3,40
S	0,91/1,19			
PF		1,0	4,50	7,80

### 4.3 Formulação e obtenção do vidro

A partir das matérias-primas consideradas, foram formuladas quatro composições (Tabela 4.2) para serem utilizadas na obtenção dos vidros. As misturas foram homogeneizadas em misturador tipo Y, com capacidade para produção de 100g de material. Após a secagem a 110 °C, a mistura foi acondicionada em cadinhos de mulita-alumina, com capacidade para 50 g de material.

As fusões foram realizadas em forno elétrico Termolab, com capacidade de aquecimento de até 1600 °C. Em todos os ensaios utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C/min. Para as composições C<sub>100</sub>, C<sub>70</sub> e C<sub>40</sub> foram empregadas três temperaturas de fusão (1350, 1400 e 1450°C) e três tempos de permanência nesta temperatura (2, 4 e 6 horas), formando um modelamento experimental 3<sup>3</sup> (Tabela

4.3). Para a composição C<sub>0</sub> foi considerada apenas uma tentativa, usando-se temperatura de fusão de 1500 °C e tempo de 2 horas.

**TABELA 4.2** Composições preparadas a partir de escórias de alto-forno e cinzas volantes.

Código	Porcentagem em peso						
	Matérias-primas		Óxidos				
	Escória alto-forno	Cinzas volantes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	outros
C <sub>100</sub>	100	0	32,01	14,69	41,53	9,22	2,55
C <sub>70</sub>	70	30	41,66	20,64	28,82	4,85	4,03
C <sub>40</sub>	40	60	51,24	20,14	17,20	4,60	6,82
C <sub>0</sub>	0	100	64,06	23,78	0,98	1,52	9,66

**TABELA 4.3** Combinações de tempo, temperatura e composição utilizados para o modelamento experimental.

Código	Tempo	Temperatura	Código	Tempo	Temperatura
C <sub>100</sub>	2 horas	1350 °C	C <sub>40</sub>	2 horas	1400 °C
C <sub>100</sub>	4 horas	1400 °C	C <sub>40</sub>	4 horas	1450 °C
C <sub>100</sub>	6 horas	1450 °C	C <sub>40</sub>	6 horas	1350 °C
C <sub>70</sub>	2 horas	1450 °C	C <sub>0</sub>	2 horas	1500 °C
C <sub>70</sub>	4 horas	1350 °C			
C <sub>70</sub>	6 horas	1400 °C			

O vidro foi obtido por resfriamento da massa fundida, sobre placa metálica ou por imersão em água. O primeiro, serviu para a produção de peças monolíticas e o segundo, resultou na formação de fritas.

Para as combinações de composição, tempo e temperatura que resultaram em baixa viscosidade e elevada homogeneidade, foram realizados ensaios de difratometria de raios-x e análise térmica diferencial do vidro, para confirmar o estado amorfo do material obtido e determinar as temperaturas características  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_c$  (temperatura do pico de cristalização) e  $T_f$  (temperatura de fusão).

A influência do tempo e da temperatura sobre o estado de ionização do ferro presente nas composições foi confirmada através de ensaios de Mossbauer, realizados em vidros de composição  $C_{70}$ , obtidos por fusão a  $1350\text{ }^\circ\text{C} - 4$  horas e  $1400\text{ }^\circ\text{C} - 6$  horas. Estes vidros apresentaram diferenças de coloração, sendo o primeiro, cor de mel e o segundo, verde.

#### 4.3.1 A Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de ressonância nuclear que estuda as transições entre os diferentes níveis de energia de um material sólido pelo efeito da radiação  $\gamma$  ( $14,4\text{ KeV}$ ), que é emitida ou absorvida por um material sem perda de energia por recuo, ou seja, quando a energia de recuo associada ao processo de formação dos raios  $\gamma$  é anulada (PEREZ, 1995).

Na técnica, utiliza-se uma fonte de raios  $\gamma$  de baixa intensidade, da ordem de 25 milicouri, compensada com uma frequência de 20 Hz. Através de um mecanismo de varredura para frente e para trás é possível variar o diferencial de energia entre o emissor e o absorvente ( $\Delta E$ ), existindo um valor de  $\Delta E$ , característico para cada material.

A técnica é aplicada para a identificação de um número restrito de íons, sendo dado destaque ao ferro e ao estanho. No caso específico do ferro, muitos trabalhos sobre a presença de ferro em matriz vítrea foram desenvolvidos. O método permite a determinação da relação em peso  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ , e a definição do estado de ordenamento das vizinhanças, uma vez que o resultado de Mössbauer é influenciado pela interação entre os íons em estudo e a matriz que o constitui (SIMMONS, 1993).

Os experimentos foram realizados nos laboratório do departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo utilizada uma fonte de cobalto calibrada.

#### 4.4 Formulação de vidros com uso de aditivos

Na produção de vidros e vitrocerâmicos é importante a consideração do uso de aditivos que possam atuar tanto na obtenção do vidro, através da redução da viscosidade ou da temperatura de

fusão, como na etapa de cristalização, agindo como nucleantes. No caso específico de vitrocerâmicos oriundos de resíduos industriais, o uso destes aditivos deve ser analisado com cautela, visto que as matérias-primas são naturalmente ricas em componentes minoritários que podem atuar como fundentes ou mesmo nucleantes.

Neste trabalho, foram considerados como aditivos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , utilizados em diferentes teores (Tabela 4.4). Estes teores foram escolhidos com base em resultados apresentados pela literatura. Como base foi utilizado o vidro de composição  $\text{C}_{70}$ , por apresentar as melhores condições de fusão e o menor efeito corrosivo sobre o refratário. O refratário utilizado foi preparado através da combinação de 80% em peso de mulita e 20% de alumina.

**TABELA 4.4** Composições do vidro  $\text{C}_{70}$  com o uso de aditivos.

Código	% em peso		% em peso sobre o total			
	Escória alto-forno	Cinzas volantes	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
C	70	30				
$\text{C}_{\text{Ti}}$	70	30	5,00			
$\text{C}_{\text{Zr}}$	70	30		2,50		
$\text{C}_{\text{Zn}}$	70	30			1,00	
$\text{C}_{\text{Cr}}$	70	30				1,00

Os vidros foram obtidos por fusão a  $1350^\circ\text{C}$ , com 2 horas de permanência nesta temperatura, seguida de resfriamento ao ar, para a obtenção de peças monolíticas, ou em água para a obtenção de fritas.

Após moagem manual em almofariz de ágata, os vidros foram caracterizados por difração de raios-x.

O vidro, em forma de frita, foi empregado para o estudo do comportamento de cristalização e sinterização, sendo utilizadas como ferramentas a difratometria de raios-x, a análise térmica diferencial e medidas de densidade aparente. Por sua vez, o vidro em forma monolítica foi utilizado para estudar o comportamento de cristalização, através da determinação da temperatura de máxima taxa de cristalização.

## 4.5 Estudo do comportamento de cristalização

### 4.5.1 Análise térmica diferencial

Através da análise térmica diferencial, a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material inerte, enquanto são aquecidos ou resfriados com taxas de aquecimento uniforme. Variações entre a temperatura da amostra e do material inerte são relacionadas a eventos endotérmicos ou exotérmico, tais como: fusão, transição de fase, sublimação, vaporização, reações de oxidação ou redução e cristalização. Os resultados, apresentados na forma de uma curva de variação do diferencial de temperatura, permitem determinar o intervalo de temperatura em que um evento ocorre, através da posição dos picos exotérmicos ou endotérmicos, ou a variação de entalpia envolvida no processo, através da área sob o pico.

Quando a técnica é utilizada com a finalidade de obtenção de resultados quantitativos, deve-se levar em consideração que os resultados experimentais podem ser afetados por diferentes fatores, podendo alterar o formato, posição e o número de picos endotérmicos ou exotérmicos. Este efeito torna importante o controle de variáveis, como atmosfera do forno, tipo de cadinho, quantidade de amostra e tamanho de partícula (WENDLANDT, 1985).

No caso específico do estudo de cristalização de vidros, a curva de análise térmica diferencial fornece como resultados o intervalo de temperatura de transição vítrea, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e as temperaturas de fusão ( $T_f$ ).

A análise térmica diferencial vem sendo utilizada, também, para determinar a energia de ativação para a cristalização. Esta energia de cristalização pode ser relacionada à facilidade de cristalização de um determinado vidro, e pode ser determinada através de diferentes modelos.

Trabalhos que procuraram comparar os resultados obtidos a partir destes modelos (CHENG, 1999; BARBIERI, 1993; XU, 1991; BARBIERI, 1992a) mostraram que é difícil determinar exatamente a energia de cristalização, mas que é possível a definição de um intervalo de valores aceitáveis. Dentre os métodos apresentados na literatura (RAY, 1996; MAROTTA, 1982) optou-se, neste trabalho, pelo modelamento proposto por Kissinger, por apresentar maior confiabilidade nos resultados (BARBIERI, 1993) e por ser adequado para vidros que apresentam cristalização predominantemente superficial. O modelamento permite o cálculo da energia de ativação associada

à cristalização através da relação entre a temperatura de máximo do pico exotérmico de cristalização e a taxa de aquecimento (Equação 4.1).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_c^2}\right) = C - \frac{E_{cK}}{RT_c} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde C é uma constante de proporcionalidade,  $E_{cK}$  é a energia de ativação para cristalização ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ), R é a constante dos gases perfeitos ( $0,00831 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $\beta$  é a velocidade de aquecimento ( $\text{K min}^{-1}$ ) e  $T_c$  é a temperatura de cristalização (K).

Neste trabalho, as curvas de análise térmica diferencial para o pó de vidro foram obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . O gráfico de  $\ln(\beta/T_c^2)$  por  $1/T_c$  é representado por uma linha reta, e sua inclinação é proporcional à energia de cristalização.

#### 4.5.2 Difratomia de raios-x

A difratometria de raios-x, empregada no estudo da formação de vidros e no desenvolvimento de vitrocerâmicos, fornece como principais resultados a confirmação da formação de uma estrutura amorfa na obtenção do vidro e a verificação de sua cristalização após os tratamentos térmicos. Usa como base o conceito de que materiais cristalinos difratam o feixe de raios-x coerentemente, resultando em picos estreitos, característicos da estrutura do cristal, enquanto materiais amorfos provocam o espalhamento do feixe, resultando em um halo. Como resultado, os difratogramas de materiais semicristalinos apresentam a sobreposição do espectro característico das fases cristalinas e um halo difuso.

Nesta etapa do trabalho foi considerada apenas a análise qualitativa, através da qual foram identificadas as fases cristalinas resultantes e as condições de tratamento térmico que resultam na redução do halo característico de material amorfo e no conseqüente aumento da intensidade dos picos correspondentes às fases cristalizadas.

As análises foram realizadas com o vidro, ou vitrocerâmico, em forma de pó. A granulometria deste pó foi mantida abaixo de  $44 \mu\text{m}$ , sendo as leituras realizadas no intervalo  $2\theta$  de  $10$  a  $70^\circ$ . Foram analisadas amostras de vitrocerâmicos sinterizados e vitrocerâmicos obtidos por cristalização no monolito, para todas as composições estudadas.

### 4.5.3 Comportamento de cristalização

Para determinar a temperatura de máxima taxa de cristalização, amostras monolíticas preparadas por corte e polimento do vidro resfriado ao ar, em placa metálica, foram submetidas a tratamento térmico em diferentes condições de tempo (15, 30 e 60 minutos) e temperatura (entre 700 e 1140 °C). Foi utilizado um forno elétrico, com capacidade de aquecimento de até 1600 °C, onde as amostras foram introduzidas no forno pré-aquecido, e removidas após o tempo de tratamento térmico desejado, para serem resfriadas ao ar na temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico, a superfície da sessão transversal do vitrocerâmico, preparada por polimento com diamante 1 µm e ataque químico com solução 1 % HCl-1 % HF, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A análise permitiu a identificação do tipo predominante de cristalização, a caracterização morfológica dos cristais formados e a determinação da espessura da camada cristalina formada para cada combinação de tempo e temperatura.

A espessura da camada cristalina foi utilizada para determinar a taxa de crescimento ( $u$ ) de cada vidro, em cada temperatura estudada, e para a construção da curva de taxa de crescimento em função da temperatura.

Os dados assim obtidos puderam ser utilizados para a construção de um diagrama de  $\ln(u)$  vs  $1/T(K)$ , que permitiu a determinação da energia de ativação para a cristalização. Os valores obtidos foram comparados com os determinados por análise térmica diferencial.

## 4.6 Estudo do comportamento de sinterização

Para o estudo do comportamento durante a sinterização, o vidro, em forma de frita, foi submetido à moagem a úmido em um moinho periquito com capacidade para 200 ml. O material moído, peneirado em malha 44 µm, foi seco em estufa a 110 °C. Após a secagem, o material foi umidificado a 5 %, granulado por passagem em peneira e prensado na forma de cilindros, de 1 g, com diâmetro de 10 mm. Para a prensagem foi utilizada uma prensa manual, com aplicação de pressão de 40 MPa.

Os corpos de prova prensados foram secos em estufa a 110 °C, e, posteriormente, submetidos a tratamento térmico variando-se a temperatura de sinterização e mantendo-se constantes as taxas de aquecimento e resfriamento (20 °/min) e o tempo de permanência na temperatura (15 minutos).

Para cada corpo de prova sinterizado, foram determinadas a densidade aparente e a retração linear. A densidade aparente foi determinada por imersão em mercúrio, seguindo o princípio de Arquimedes. Para algumas amostras de vitrocerâmicos, foi determinada a densidade do pó através do uso de um picnômetro Quantachrome. Para este ensaio, o material foi utilizado em forma de pó passante em malha 44  $\mu\text{m}$ .

#### 4.6.1 Difratomia de raios-x

A difratometria de raios-x foi utilizada nesta etapa do trabalho para: identificar as fases cristalinas predominantes; proceder a uma análise quantitativa do volume de fase amorfa residual presente no vitrocerâmico; determinar o grau de cristalinidade, que é definido como a fração, em peso, de fases cristalinas presente no vitrocerâmico; estudar o processo de cristalização.

Para a análise quantitativa é considerada a relação entre a intensidade dos picos de difração de uma fase e a concentração presente desta fase. Esta relação não é necessariamente linear e pode ser influenciada por parâmetros externos, como granulometria do pó utilizado, condições da preparação de amostras e variáveis experimentais associadas à operação do equipamento.

Diferentes métodos desenvolvidos para determinar a cristalinidade de materiais amorfos foram criados inicialmente para o estudo de polímeros e, posteriormente, adaptados para o estudo de cristalização em vidros. Considerou-se, neste trabalho, o método apresentado por Chung (CHUNG, 1974), por ser o único, dentre os que se baseiam na relação entre a quantificação da fase e a intensidade do pico, que permite a quantificação das várias fases presentes separadamente (DONEDA, 2000)

Chung (CHUNG, 1974) propõe que a fração, em peso, de uma fase cristalina, na mistura do material analisado, e um agente “fluxing” (em geral coríndon) está diretamente relacionada com a intensidade dos picos de difração.

Experimentalmente o procedimento consiste em preparar misturas do material a ser analisado com uma fração fixa de coríndon. A fração de cada fase presente na mistura, é dada pela relação:

$$X_i = \frac{X_c I_i}{K_i I_c} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde  $X_i$  é a fração em peso da fase cristalina  $i$ ;  $X_c$ , a fração em peso de coríndon adicionado;  $I_c$ , a intensidade de um pico característico do espectro do coríndon;  $I_i$  a intensidade de um pico característico do espectro da fase  $i$ ;  $K_i$ , um parametro de proporcionalidade

O parâmetro  $K_i$  é determinado através de um ensaio com amostras preparadas pela mistura de um padrão da fase a ser analisada e coríndon na proporção 1:1 em peso. O valor de  $K_i$  corresponde à intensidade relativa do pico característico da fase  $i$  em relação ao pico característico do coríndon.

Para a análise quantitativa de vitrocerâmicos sinterizados, as amostras foram moídas em almofariz de ágata. O material moído e misturado com  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na proporção 80:20 (em peso), foi preparado para análise de difração de raios-x, mantendo-se constante o volume de material utilizado, a superfície de análise e as condições de operação do equipamento.

A partir dos difratogramas foram determinadas as intensidades características de um pico representativo de cada fase analisada (anortita, diopsita e ghelenita) além de um pico característico da alumina utilizada. Os picos foram escolhidos evitando sobreposições e picos com valores de  $2\theta$  distantes.

A determinação do parâmetro  $K_i$  foi fundamental para permitir o cálculo da fração cristalina característica de cada fase, visto que este não está disponível no JCPDS, para as fases de interesse. Os ensaios foram realizados com amostras padrão monofásicas de anortita e diopsita, além de uma amostra de gehlenita sintetizada em laboratório, através da fusão de uma mistura estequiométrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , seguida de cristalização a  $1100^\circ\text{C}$  por 1 hora. Cada uma das amostras padrão foi misturada com alumina na proporção de 50:50 em peso, homogeneizada e passada por peneira  $44\ \mu\text{m}$ .

#### **4.7 Obtenção de vidros e vitrocerâmicos com diferentes teores de ZnO**

Dentre os vários aditivos testados, selecionou-se o óxido de zinco como alternativa para a obtenção dos vitrocerâmicos, sendo importante a otimização do teor de óxido a ser utilizado. Os vidros foram preparados, tendo como base a composição  $C_{70}$ , com adições de 1, 2, 3 ou 5 % em peso do referido óxido. Os vidros foram caracterizados por análise térmica diferencial para

determinar a influência do teor de ZnO sobre as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão.

Para avaliar a influência do aditivo sobre a sinterabilidade foram sinterizadas amostras obtidas por prensagem do pó de vidro em molde metálico cilíndrico, com 10 mm de diâmetro e pressão de 40 MPa. O tratamento térmico foi realizado em temperaturas que variaram entre 700 e 1100 °C, tempo de patamar de 15 minutos e taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. E após a sinterização foram medidas a densidade aparente e a retração de queima. As fases cristalinas formadas por tratamento térmico a 900 e 1100 °C foram determinadas, utilizando-se a difratometria de raios-x.

#### **4.8 Adequação do processo de obtenção do vitrocerâmico para escala ampliada**

A produção de um volume maior de vidro foi amparada na necessidade do estudo de algumas variáveis de processo sobre o comportamento durante a sinterização; na validação dos resultados obtidos, até o momento, para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos; na necessidade de caracterizar o comportamento físico-químico do vitrocerâmico obtido. Estes pontos geraram a necessidade de viabilizar a obtenção de 20 kg de vidro da composição C<sub>70</sub>, com a adição de 2,5 % em peso de ZnO.

Para se fazer este estudo, as matérias-primas foram beneficiadas através de moagem e desferrização. Estas etapas foram realizadas nas dependências de Indústria Eliane Revestimentos Cerâmicos. As matérias-primas, combinadas nas proporções predefinidas - 70 % de escória - 30 % de cinzas volantes - 2,5 % (sobre o total) de ZnO, foram misturadas a seco em moinho giratório por uma hora e posteriormente armazenadas para fusão.

A fusão foi efetuada em forno a gás intermitente, nos laboratórios do Colorificio COLORÓBBIA, utilizando-se cadinhos de mulita com capacidade de 1000 ml. O forno foi aquecido na temperatura de 1300 °C, sendo a fusão realizada pela introdução dos cadinhos, contendo a mistura, no forno pré-aquecido, e permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a fusão o material foi resfriado em água, para a obtenção do vidro em forma de frita.

O procedimento de preparação das matérias-primas foi repetido considerando-se, agora, uma etapa de calcinação anterior à mistura de cinzas e escória, para a eliminação do carbono e enxofre. O primeiro, presente nas cinzas e o segundo, na escória. A calcinação das cinzas foi efetuada a 900 °C

e da escória a 1000 °C, por um período de 2 horas, em forno elétrico sem sistema de circulação de ar. As etapas de mistura e fusão foram repetidas nas mesmas condições já descritas. O vidro obtido nesta segunda fusão foi considerado adequado para dar continuidade ao trabalho.

#### **4.8.1 Estudo das variáveis do tratamento térmico de sinterização.**

Para o estudo da influência das variáveis do tratamento térmico sobre a sinterização, o vidro em forma de frita, foi submetido à moagem a úmido em um moinho rápido de laboratório, com capacidade para 200 ml. O material moído foi seco em estufa a 110 °C, após a separação em três frações distintas: fina, média e grosseira.

Após a secagem, o material foi umidificado a 5 %, granulado por passagem em peneira 44 µm e prensado em forma de cilindros com diâmetro de 10 mm e massa de 1 g. Para a prensagem foi utilizada uma prensa manual, com uma pressão de 40 MPa.

Os corpos de prova prensados, e secos em estufa a 110 °C, foram submetidos a tratamentos térmicos, sendo variadas a temperatura de sinterização, a taxa de aquecimento e a granulometria. Foram mantidos constantes as taxas de aquecimento e resfriamento (20 °C/min) e o tempo de permanência na temperatura (15 minutos).

Para cada corpo de prova sinterizado, foram determinadas a densidade aparente, a densidade picnométrica e a retração linear. A densidade aparente foi determinada por imersão em mercúrio. A densidade picnométrica do pó foi determinada através do uso de um picnômetro Quantachrome, com o pó apresentando tamanho de partícula inferior a 44 µm.

### **4.9 Caracterização física e química do vitrocerâmico**

Foram sinterizados corpos de prova, com dimensões e características adequadas a cada um dos ensaios a serem realizados. As medidas de resistência a fratura, tenacidade a fratura, módulo elástico e coeficiente de expansão térmica, resistência química e resistência à abrasão foram selecionadas para a caracterização do vitrocerâmico.

Os vitrocerâmicos utilizados foram obtidos por tratamento térmico com taxa de aquecimento de 20°/min, com patamar de 15 minutos a 950 ou 1100°C. A composição selecionada foi a C<sub>70</sub>, com a adição de 2,5 % em peso de ZnO.

#### 4.9.1 Resistência à fratura e Tenacidade à fratura

A resistência à fratura foi determinada por ensaio de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, com dispositivo para ensaio de adequado acoplado a uma máquina de ensaios universal MTS e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

Para cada vitrocerâmico ensaiado foram realizadas oito medidas. Os corpos de prova utilizados apresentavam dimensões aproximadas de 6,5 x 7,5x 50 mm e a distância entre apoios foi de 40 mm. Através destes parâmetros e da relação apresentada na equação 4.3 foi determinada a tensão de ruptura  $\sigma_f$

$$\sigma_f = \frac{3FS_1}{2BH^2} \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde:

F = carga de ruptura;

S = distância entre apoios;

B = largura do corpo de prova;

H = espessura do corpo de prova.

A tenacidade à fratura foi determinada por ensaio de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados no laboratório de microestrutura de materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Foi utilizado o mesmo dispositivo empregado na determinação da resistência à fratura.

Para cada vitrocerâmico ensaiado foram realizadas 4 medidas. Os corpos de prova utilizados apresentavam dimensões aproximadas de 6,5 x 7,5x 50 mm, com entalhe plano de profundidade de 30 %, enquanto a distância entre apoios foi de 40 mm. Através destes parâmetros e da relação apresentada na equação 4.3 foi determinada a tenacidade a fratura  $K_{IC}$ .

$$k_{IC} = \frac{3\sqrt{C}(S_1 - S_2)F}{2BH^2} \quad \text{Eq 4.4}$$

onde:

- F = carga de ruptura;  
 S = distância entre apoios;  
 B = largura do corpo de prova;  
 H = altura do corpo de prova;  
 C = profundidade do entalhe.

#### 4.9.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (E) e o módulo de cisalhamento (G) foram determinados através de ensaio não destrutivo, através do princípio da excitação acústica. Os experimentos foram realizados Universidade de Modena (Itália).

Para o ensaio, o corpo de prova cilíndrico, com diâmetro de 50 mm e altura de 1,5 mm, foi disposto sobre um apoio e com um pequeno martelo flexível foi provocado um impulso mecânico gerando uma onda elástica que se propagou no material. A característica desta onda depende da geometria do corpo de prova, da sua massa e de sua rigidez. A onda emitida pelo corpo de prova é empregada para calcular os valores dos parâmetros E e G. O experimento foi realizado seguindo a norma ASTM 1259 (MAVRIDIS, 1996). Cada medida foi repetida dez vezes.

#### 4.9.3 Resistência à abrasão profunda

O ensaio de resistência à abrasão é fundamental para a caracterização de materiais para uso em revestimentos cerâmicos. O experimento foi realizado nos Centro de Tecnologia Cerâmica – Criciúma, com procedimento normalizado (ABNT NBR 13818). A resistência à abrasão foi determinada através da medida da profundidade de um sulco formado na superfície da peça pela ação de um disco rotativo e do uso de um material abrasivo adequado.

No teste, o disco de dimensões conhecidas - diâmetro (D) e largura (s) - gira de modo tangencial à superfície do corpo de prova, com velocidade constante, sob o fluxo contínuo de alumina (de granulometria definida). Após um número fixo de giros, é medida a profundidade do sulco (L), permitindo a determinação do volume de material removido através da relação,

$$V = \left[ \left( \frac{\pi\alpha}{180} \right) - (\text{sen } \alpha) \right] \left( \frac{LD^2}{8} \right) \quad \text{Eq 4.4}$$

onde:

$$\text{sen}(0,5\alpha) = \frac{s}{D} \quad \text{Eq.4.5}$$

Para a realização do ensaio foram utilizados corpos de prova de 70 x 150 x 10 mm com superfície polida. Cada medida foi repetida três vezes.

#### 4.9.4 Resistência ao risco

A resistência ao risco foi determinada através de experimentos de esclerometria, realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEM) da Universidade Federal de Uberlândia. No ensaio, uma superfície plana do material é desbastada por uma partícula abrasiva definida por um indentador de geometria simples e conhecida. Com os resultados, é possível: determinar o esforço envolvido no microevento abrasivo; avaliar a morfológica da deformação nas proximidades do sulco formado; determinar parâmetros como dureza ao risco e índice de fragilidade (LIRA, 1999; FEIJÃO, 1996)

Os ensaios foram realizados em corpos de prova de dimensões 50 x 90 x 10 mm, com superfície polida, aplicando carregamento normal de 100, 200, 300, 400 e 500g e mantendo constantes a velocidade de riscamento, o comprimento de riscamento, a orientação e a geometria do indentador. O equipamento forneceu como resultados os valores do esforço na direção normal ( $F_n$ ), o esforço tangencial ( $F_t$ ) e o esforço lateral ( $F_l$ ). Dos resultados fornecidos pelo equipamento foram eliminados o início e o final do risco para cada parâmetro. Foi determinada, paralelamente, por microscopia eletrônica de varredura, a largura do risco ( $L$ ). A resistência ao risco pode assim ser determinada pela relação,

$$H_r = K_1 \frac{F_n}{L^2} \quad \text{Eq.4.4}$$

onde:

$K_1$  = constante de proporcionalidade definida em função do tipo de indentador.

#### 4.9.5 Resistência Química

Para determinar a resistência química do vitrocerâmico foram preparadas duas soluções, uma básica, solução 1 % de NaOH, e outra ácida, solução 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Corpos de prova de dimensões 10 x 10 x 25 mm, de peso conhecido (P<sub>i</sub>) foram imersos nestas soluções por 650 horas. Após este período, as amostras foram removidas da solução e secas em estufa a 110 °C. O peso dos corpos de prova, após ataque, (P<sub>f</sub>) foi utilizado para determinar a fração em peso removida através da relação,

$$PP\% = \frac{P_i - P_f}{P_i} 100 \quad \text{Eq. 4.5}$$

#### 4.9.6 Ensaios complementares

O coeficiente de expansão térmica foi determinado através de ensaio dilatométrico realizado em equipamento BP modelo RB3000, no intervalo entre 25 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

# Resultados e Discussão

## 5.1 Caracterização das matérias-primas

### 5.1.1 A escória de alto-forno

Na caracterização de escórias de alto-forno considerou-se inicialmente a análise da composição química, que é definida em função do tipo de minério utilizado, das características do processo e da composição do aço produzido. Uma ferramenta importante no controle desta composição é o cálculo da basicidade, que é dada pela relação entre os teores de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e SiO<sub>2</sub>. Dentre as diversas relações propostas na literatura (SLAG ATLAS, 1981) optou-se pela relação entre as frações em peso de óxidos básicos e óxidos ácidos, conforme a equação.

$$Basicidade = \left( \frac{\%CaO + \%MgO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \right) \quad Eq. 5.1$$

Como pôde ser observado na Tabela 4.1, a escória de alto-forno apresenta elevados teores de CaO e MgO (basicidade de 1,09). Para a produção de aço, a presença destes óxidos garante que a escória terá baixo ponto de fusão e baixa viscosidade (CASTRO, 1989). Esta dependência entre composição química e comportamento da escória é o que justifica o elevado esforço dispensado pelas empresas para controlar sua composição química. E traz também, como vantagem secundária, a possibilidade de fornecer um produto, em forma de escória granulada, para empresas interessadas no reaproveitamento de subprodutos industriais.

A escória, por se apresentar em forma granulada, proveniente de um processo que envolve um resfriamento rápido, tem como principal característica mineralógica a presença de uma elevada fração amorfa, com a presença de uma fase cristalina, em forma de mervinita (Figura 5.1).

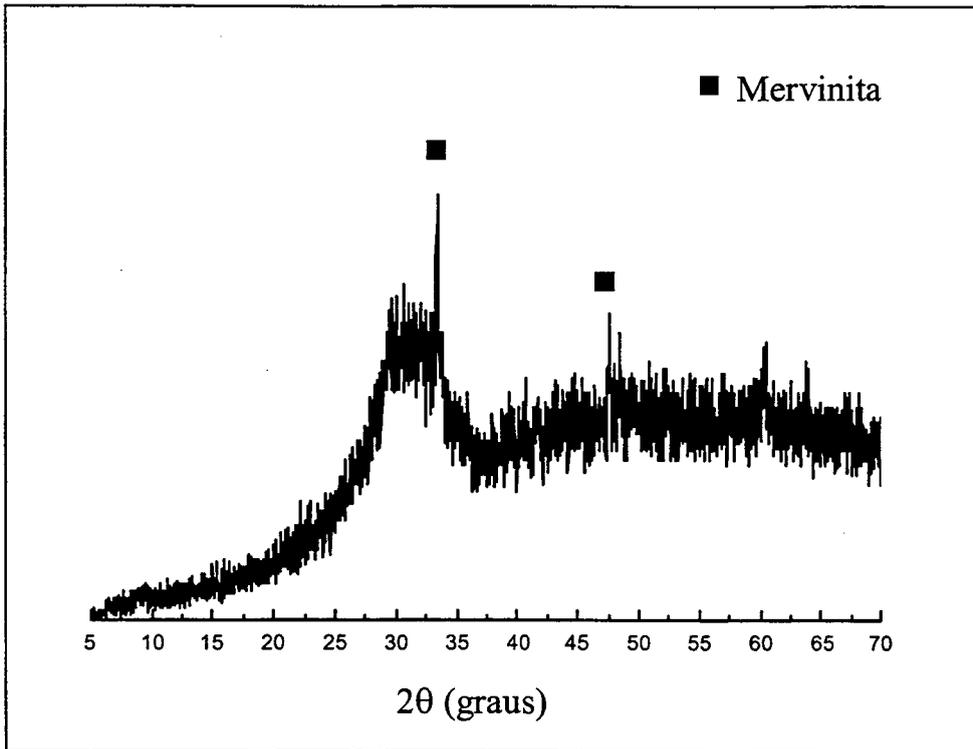


FIGURA 5.1 Difratoograma de raios-x da escória de alto-forno.

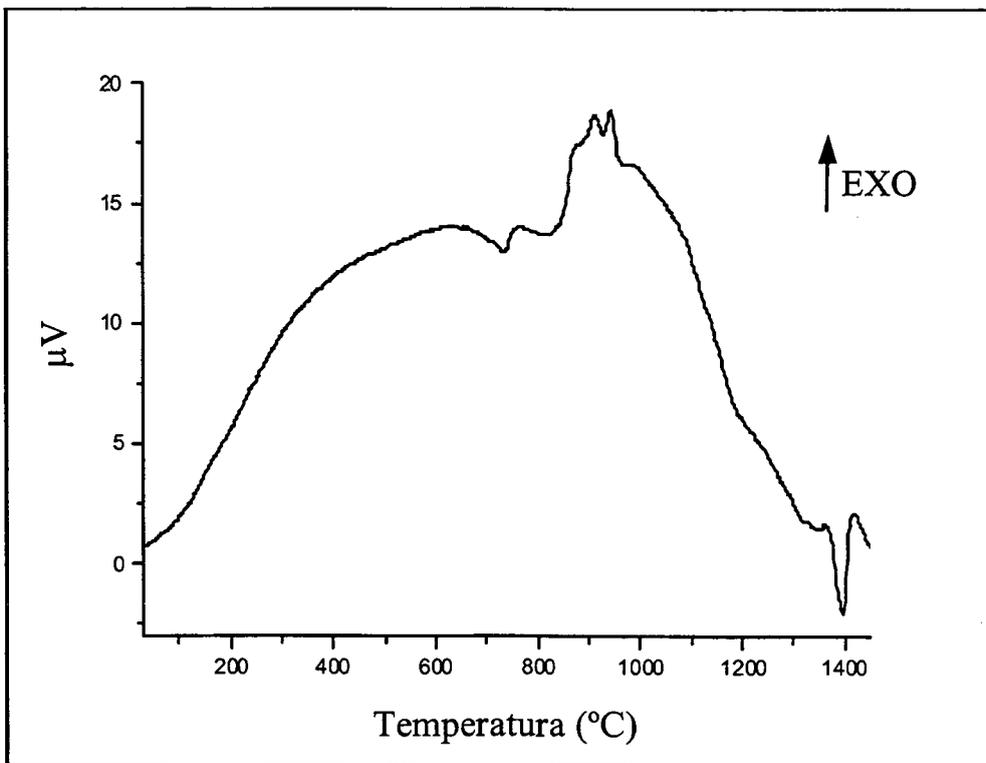
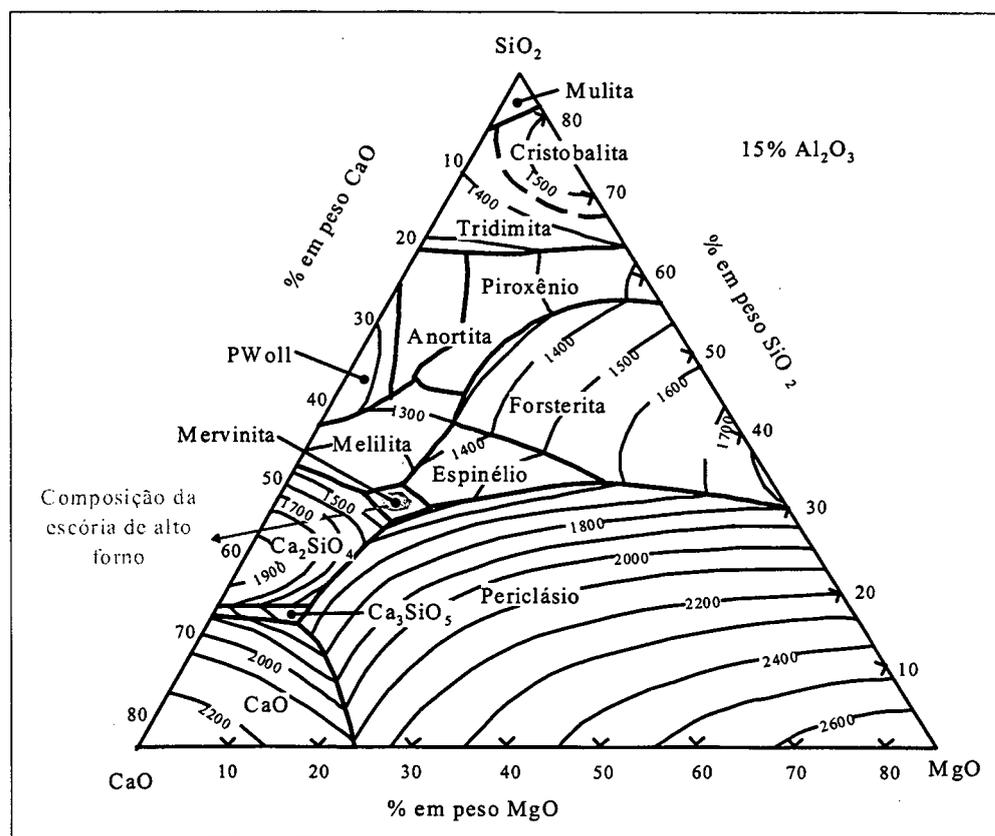


FIGURA 5.2 Curva de análise térmica diferencial (ADT) da escória de alto-forno.

Este caráter amorfo é refletido no comportamento apresentado durante o aquecimento, descrito pela curva de análise térmica diferencial (ATD). Esta curva é caracterizada por um intervalo de transição vítrea entre 720 e 735 °C, por dois picos exotérmicos, característicos da cristalização, entre 900 °C e 950 °C e um pico endotérmico de fusão a 1395 °C (Figura 5.2).

A presença de mervinita como fase cristalina é explicada quando se analisa a posição da composição da escória em um diagrama pseudoternário a 15 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 5.3). Este ponto, ou região, está situado no campo primário de cristalização de mervinita e entre as linhas líquidus correspondentes às temperaturas de 1400 e 1500 °C. A menor temperatura de fusão, determinada pelo ATD, pode estar associada à presença de componentes minoritários.



**FIGURA 5.3** Diagrama pseudoternário do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$  a 15 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sistema CMAS (CASTRO, 1989)

Para a produção de um vidro de composição homogênea, com base apenas na escória, deve-se considerar a necessidade de escolha de um recipiente refratário adequado, compatível com a

basicidade da escória, e deve ser utilizada uma temperatura de fusão superior a 1450 °C. Por fim, como a escória é apresentada em forma granulada, é importante a redução granulométrica através de uma etapa de moagem.

### 5.1.2 A cinza volante

As cinzas volantes utilizadas apresentam como principal característica a granulometria fina, que elimina a necessidade de moagem, mas que dificulta o manuseio do material. A composição química das cinzas tem como ponto de destaque a presença de elevados teores de ferro e perda ao fogo. Esta perda ao fogo é justificada pela presença de carbono (Tabela 4.1). Os altos níveis de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sugerem que este material deve apresentar temperatura de fusão superior a 1450 °C, o que foi confirmado pela análise térmica diferencial, no momento em que nenhum evento endotérmico foi identificado(Figua 5.4).

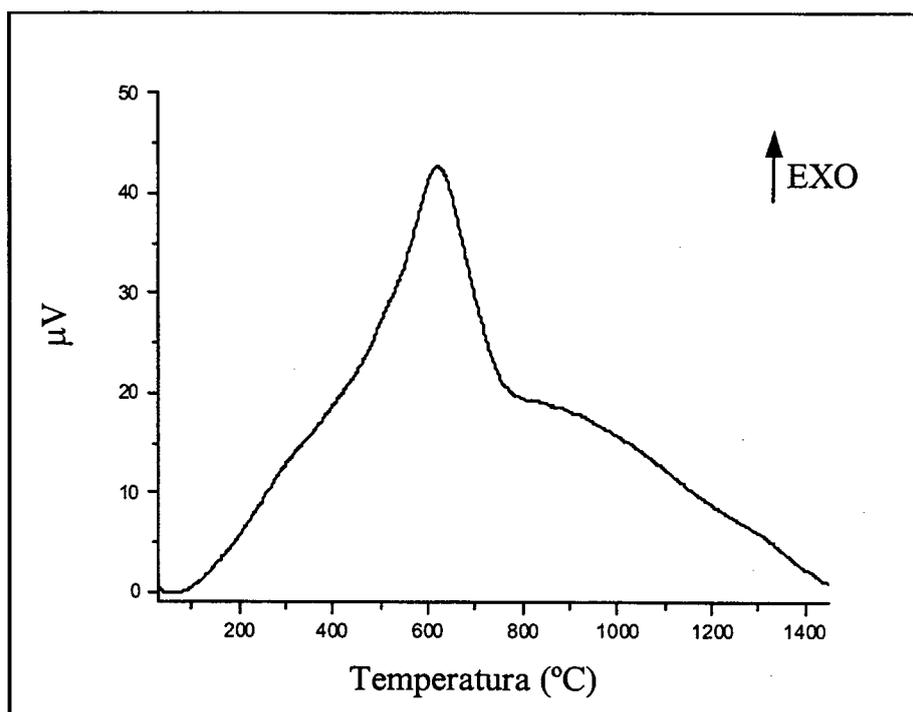
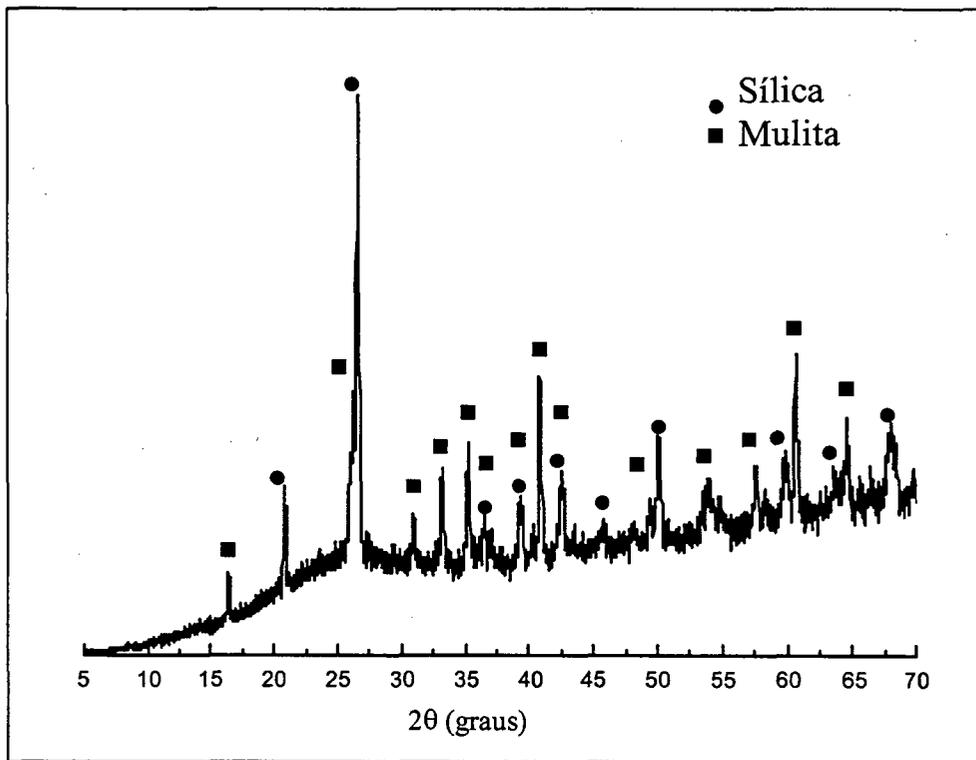


FIGURA 5.4 Curva de análise térmica diferencial (ATD) das cinzas volantes.

No intervalo entre 25 e 1450 °C, a curva de ATD apresentou como único evento um pico exotérmico, com máximo a 619 °C, correspondente à eliminação do carbono, ao passo que a fusão

deve ocorrer em temperatura superior a 1450 °C. Este comportamento é explicado pela elevada temperatura de fusão das fases cristalinas que compõem este material, sílica livre e mulita, identificadas por difratometria de raios-x (Figura 5.5).



**FIGURA 5.5** Difratograma de raios-x das cinzas volantes.

Para a produção de um vidro com base apenas nas cinzas volantes, deve-se considerar que a máxima redução do teor de ferro, em sistemas magnéticos, foi de 44 %, levando o teor final para 3,8 %. Este valor é suficientemente elevado para conferir uma coloração escura a vidros de cinzas volantes. Também devem ser ressaltadas a elevada temperatura de fusão e a elevada viscosidade do sistema, as quais exigem a utilização de aditivos fundentes ou a correção da composição para a redução dos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5.2 Formulação e obtenção do vidro

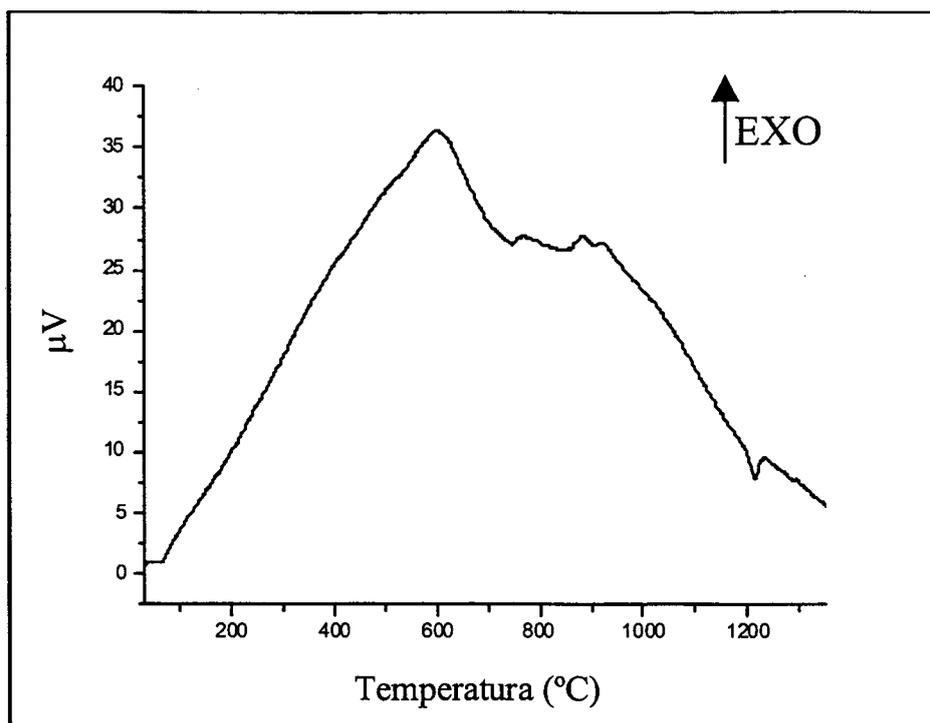
Na tentativa de formular um vidro, com a combinação das cinzas volantes e da escória de alto-forno, foi inicialmente proposto um modelamento experimental tendo como variáveis a fração de escória utilizada, a temperatura de fusão e o tempo de permanência nesta temperatura, como está apresentado na tabela 4.3. O critério para a seleção de uma composição adequada incluiu parâmetros visuais, entre eles a facilidade de vazamento e o baixo efeito corrosivo da mistura fundida sobre o refratário. Foi realizado um experimento adicional, como tentativa para se obter vidros a partir apenas das cinzas volantes ( $C_0$ ).

Pôde-se observar que, das três variáveis consideradas, duas têm influência acentuada no processo, a temperatura de fusão e a fração de escória. Desta forma, tornou-se difícil definir um intervalo de temperatura para experimentação compatível com todas as composições. Enquanto as composições com elevado teor de cinzas volantes exigiam temperaturas elevadas de fusão, os vidros com baixo teor de cinzas apresentavam viscosidade excessivamente baixa nas mesmas temperaturas, favorecendo efeitos de fervura e escoamento para fora do cadinho.

De todas as combinações experimentadas foram obtidos resultados satisfatórios apenas para a composição  $C_{70}$ , constituída por 70 % em peso de escória de alto-forno e 30 % em peso de cinzas volantes. As composições  $C_{40}$  e  $C_0$ , com 40 e 0 % de escória respectivamente, não foram fundidas no intervalo de temperatura estudado. Por outro lado a composição  $C_{100}$ , baseada apenas em escória, apresentou baixa reprodutibilidade nos resultados, além de um elevado efeito corrosivo que impediu a realização de experimentos com tempos de permanência elevados.

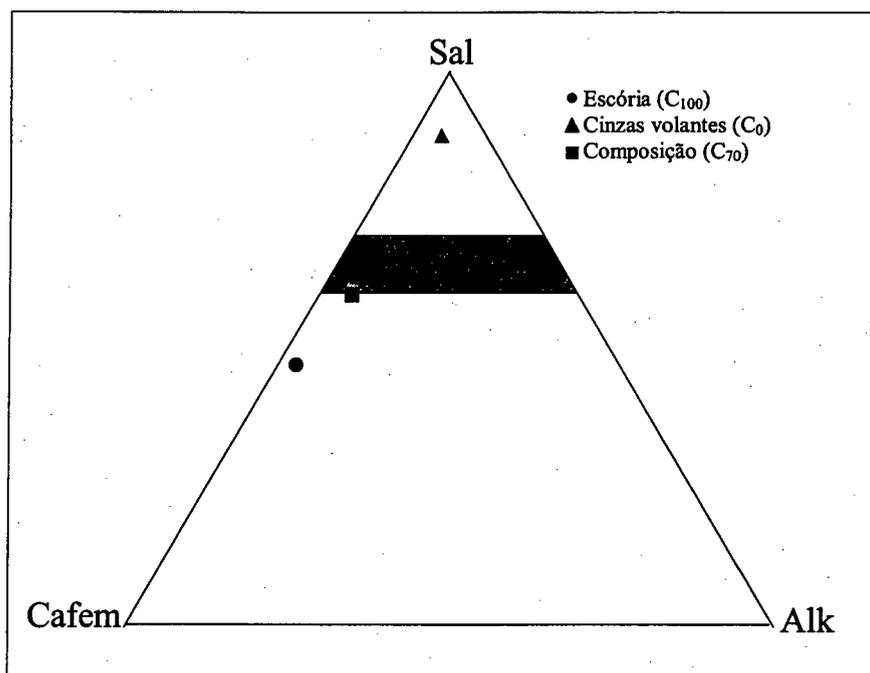
Da curva de análise térmica diferencial da mistura dos dois componentes (Figura 5.6), na proporção correspondente à composição  $C_{70}$ , destaca-se que os eventos que ocorrem são similares aos observados para matérias-primas isoladas (Figuras 5.4 e 5.2), apresentando como grande diferencial a baixa temperatura de fusão, 1215 °C.

Além de reduzir a temperatura de fusão, a combinação dos dois materiais resultou na redução do caráter básico, quando comparado com a escória de alto-forno. A basicidade da composição  $C_{70}$  é de 0,61 enquanto o da escória é de 1,09. Esta redução, decorrente da menor fração de CaO e MgO presentes nas cinzas volantes, é responsável pelo menor efeito corrosivo do sistema.



**FIGURA 5.6** Curva de análise térmica diferencial (ATD) da mistura  $C_{70}$  de escória e cinzas volantes.

A combinação de escória e cinzas volantes na composição  $C_{70}$  pode ser considerada satisfatória se analisada com base na representação gráfica proposta por Ginsberg (item 3.2.1) (PEREZ, M. R., 1995). De acordo com o modelo, e considerando-se a composição química da escória, das cinzas volantes e da combinação  $C_{70}$ , verifica-se que a composição  $C_{70}$  está situada na zona delimitada por um valor Sal entre 60 e 70 %, sendo adequada para a obtenção de vitrocerâmicos. A composição das cinzas volantes está localizada acima desse intervalo, apresentando excesso de formadores de rede, enquanto a composição da escória, situada abaixo deste valor, apresenta um excesso de modificadores (Figura 5.7).



**FIGURA 5.7** Representação gráfica das composições  $C_0$ ,  $C_{100}$  e  $C_{70}$  no diagrama de Ginsberg.

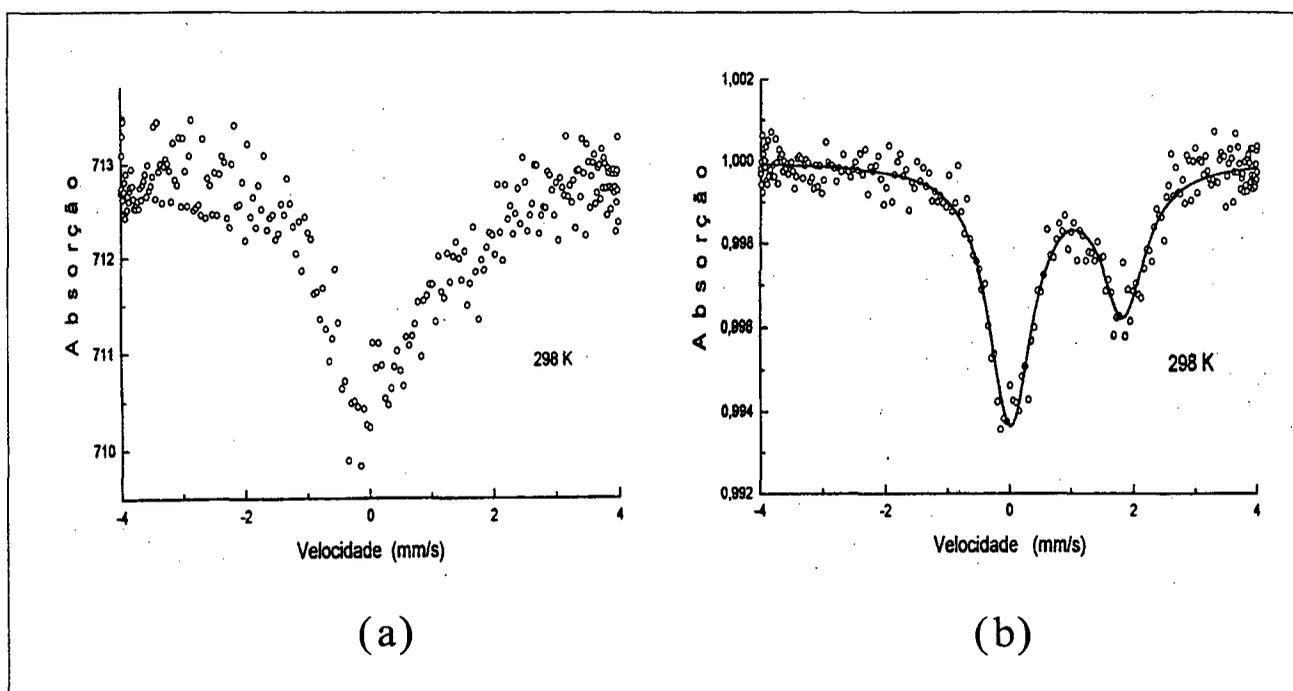
Para o sistema de composição  $C_{70}$ , foi verificada a influência do tempo de permanência na temperatura de fusão sobre a coloração. Para temperaturas e tempos de permanência menores, a coloração do vidro foi definida como cor de mel, ou marrom amarelado, e para tempos e temperaturas maiores o vidro obtido é verde.

Como a coloração em vidros pode ser causada pela presença de íons de metais de transição, mesmo que em pequenas concentrações, a coloração do vidro de escória pode ser explicada em função da presença de elementos como Ti, Mn, Zn ou mesmo Fe. Além da presença destes íons, deve ser considerado o seu estado de oxidação e o seu número de coordenação (NAVARRO, 1991).

No caso específico dos vidros aqui estudados, testes preliminares realizados em laboratório reforçaram a hipótese da relação entre a coloração e a presença do ferro. Quanto maior o teor de cinzas utilizado, introduzindo um volume adicional de ferro, maior a tendência à coloração esverdeada mesmo para tempos e temperaturas menores.

Utilizando-se a espectroscopia Mössbauer para avaliar qualitativamente a presença de íons de  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  em vidros de composição  $C_{70}$ , submetidos a tratamentos térmicos a 1350 e 1400 °C, por 4 e 6 horas, respectivamente, foi possível concluir que: quando foram utilizadas temperatura e

tempo menores não foi possível a definição clara dos picos típicos de vidros que contêm íons de  $\text{Fe}^{+3}$  (Figura 5.8a); para condições de tempo e temperatura maiores, o espectro (Figura 5.8b). é característico de sistemas onde a presença de  $\text{Fe}^{+2}$  é majoritária (SIMMONS, 1993).



**FIGURA 5.8** Curva Mössbauer do vidro fundido a: (a) 1350 °C por 4 horas; (b) 1450 °C por 6 horas.

O formato das curvas, quanto à definição dos picos característicos, pode ser explicado por um elevado grau de desordem da estrutura, para vidros obtidos por fusão em condições de tempo e temperaturas menores. Assim, a técnica permitiu a observação de que tempos e temperaturas de fusão maiores resultam em um grau de ordenamento do vidro maior

A confirmação da presença de íons de  $\text{Fe}^{+2}$  por si só não explica a coloração verde do vidro, pois segundo a literatura (DOREMUS, 1994b; NAVARRO, 1991) este íon causa a coloração azul, ao passo que íons de  $\text{Fe}^{+3}$  são responsáveis pela coloração amarela. O verde pode ser explicado pela combinação das cores azul e amarelo. Dos outros elementos minoritários é possível dizer que os íons de  $\text{Ti}^{+3}$  não interferem na coloração do vidro, e que íons de  $\text{Mn}^{+3}$  definem a coloração amarelo claro.

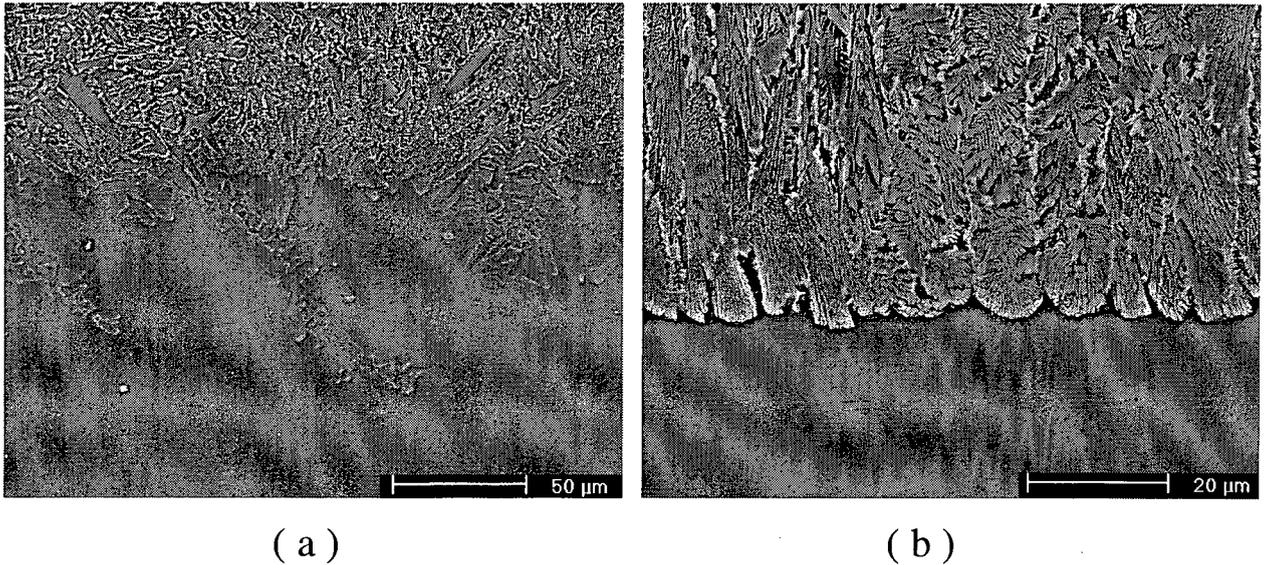
Pode-se afirmar que, a técnica de Mössbauer permitiu a verificação de que as condições de tratamento térmico definem as características do vidro obtido, no que diz respeito ao estado químico de componentes minoritários e ao grau de ordenamento de toda a estrutura. Também deve ser lembrado que o estado de ionização é influenciado não só pela temperatura e tempo, mas também por parâmetros como a basicidade do vidro e a presença de sódio. Segundo Levy (SIMMONS, 1993), a relação entre ferro divalente e trivalente aumenta com a temperatura de fusão e diminui com a basicidade do vidro e com o aumento do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A estes fatores, Williamson (WILLIAMSON, 1968) introduziu a pressão parcial de oxigênio na atmosfera como outra variável.

Importantes trabalhos apresentados por diversos pesquisadores, como Davies (DAVIES, 1970) e Williamson (WILLIAMSON, 1968), mostraram uma forte influência da proporção de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  sobre o comportamento de cristalização, tanto no que se refere a morfologia dos cristais formados e mecanismo de cristalização, como na própria cinética de cristalização. Este comportamento permite afirmar que deve ser dada grande importância ao controle da etapa de produção do vidro.

Para verificar a influência das condições de tratamento térmico sobre o comportamento de cristalização, as duas amostras caracterizadas por Mössbauer foram preparadas na forma monolítica e submetidas a tratamento térmico a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora. Esta temperatura foi selecionada com base nos resultados de análise térmica diferencial que mostrou a presença de um pico exotérmico, característico da cristalização acima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

O tratamento térmico promoveu a cristalização superficial dos vidros, sendo a microestrutura característica de cada vidro representada pelas micrografias abaixo (Figura 5.9). O vidro obtido por fusão em condições de tempo e temperatura longos (Figura 5.9b) apresentou crescimento colunar, ou direcional, ao passo que tempos e temperaturas menores (Figura 5.9a) favoreceram a cristalização dendrítica, com orientação aleatória das dendritas. Como a morfologia das dendritas formadas dependem basicamente de variações de composição na interface sólido-líquido e do fluxo de calor durante o resfriamento, pode-se considerar que a diferença morfológica está associada aos gradientes de concentração na interface. Assim, amostras submetidas a condições que permitam uma melhor homogeneização do sistema e a obtenção de um maior grau de ordenamento do vidro resultarão em cristalização colunar, como foi verificado.

Apesar de influenciar na morfologia das dendritas formadas, o mecanismo de cristalização, que nos dois casos é superficial, não foi alterado.



**FIGURA 5.9** Micrografias (MEV) da interface cristal-vidro para vitrocerâmicos obtidos por tratamento térmico a 1100 °C por 1 hora. Os vidros de origem têm composição  $C_{70}$  e foram obtidos por fusão a: (a) 1350 °C por 4 horas e (b) 1400 °C por 6 horas.

### 5.3 Caracterização do vidro $C_{70}$ (sem agente nucleante)

Com base nos resultados descritos no item 5.2, a composição  $C_{70}$  foi selecionada para o desenvolvimento das demais etapas do trabalho. Como condições de fusão, foram utilizadas a temperatura de 1350 °C e o tempo de permanência de duas horas. O estudo foi desenvolvido tendo como foco principal a afirmação de que, para se obter vitrocerâmicos com características adequadas a uma determinada aplicação, é fundamental o domínio do comportamento térmico do vidro de origem e da cinética de devitrificação (BALDI, 1995). Os resultados obtidos nesta etapa são fundamentais para permitir o controle do processo de obtenção do vitrocerâmico e das suas características microestruturais.

#### 5.3.1 Composição química e mineralógica do vidro $C_{70}$

A composição química do vidro (Tabela 5.1) foi determinada por fluorescência de raios-x e comparada com a composição calculada a partir da análise química das matérias-primas iniciais (Tabela 4.1). As diferenças entre valores calculados e medidos estão associados à interação do

material fundido com o material refratário à base de alumina e mulita, sendo destacado o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a redução considerável do teor de  $\text{MgO}$  e óxido de ferro.

**TABELA 5.1** Composição química do vidro  $\text{C}_{70}$ . Valores medido experimentalmente e calculados.

	% em peso											
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MnO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$
Calculado	41,66	17,43	1,45	29,39	0,90	1,39		0,85	6,91			
Medido	42,06	20,64	0,94	28,82	0,23	1,26	0,21	0,73	4,85	0,04	0,22	<0,3

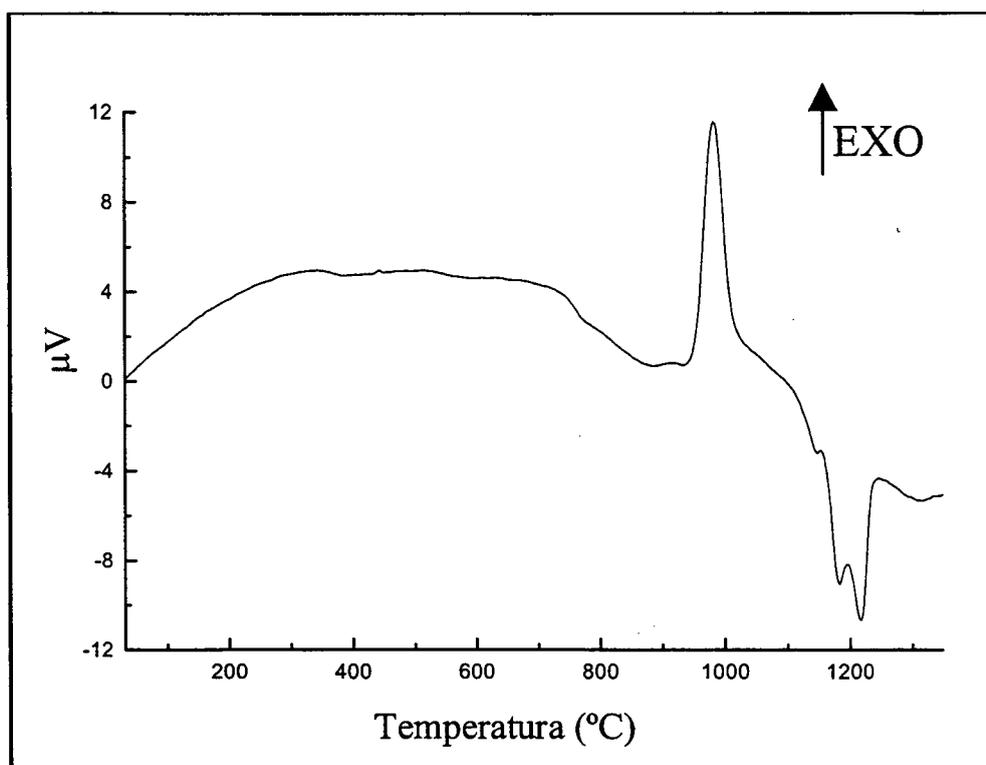
O ajuste da composição resultou na redução do caráter básico do sistema e, conseqüentemente, atenuou o efeito corrosivo citado acima, permitindo um maior controle sobre a composição final do vidro e a utilização, quando necessário, de condições de fusão que envolvam tempo ou temperaturas maiores.

O vidro obtido por resfriamento em água foi moído e utilizado para a caracterização por difratometria de raios-x. O espectro de difração de raios-x apresentou apenas um halo amorfo no intervalo entre 15 e 35 graus. Este é o comportamento típico de materiais que não apresentam estrutura cristalina definida, como os vidros.

### 5.3.2 Análise térmica diferencial

A curva de análise térmica diferencial (Figura 5.10), também típica de materiais vítreos, apresentou uma mudança de inflexão no intervalo entre 743 e 770 °C. O ponto médio é definido como a temperatura de transição vítrea (756 °C). Acima da temperatura de transição vítrea, entre 954 e 1007 °C, verificou-se a formação de um pico exotérmico correspondente à cristalização do vidro. O ponto de máximo do pico ( $T_c$ ) ocorre em 981 °C, e o amplo intervalo de temperatura, em que este pico é formado, sugere que existe uma elevada propensão à cristalização por mecanismo predominantemente de superfície. Para temperaturas superiores a 1115 °C são identificados picos endotérmicos correspondentes à fusão das fases cristalizadas. A existência de três picos endotérmicos é um indicativo da formação de diferentes fases cristalinas, o que permite associar o

pico exotérmico observado a uma sobreposição de picos característicos da cristalização de diferentes fases.



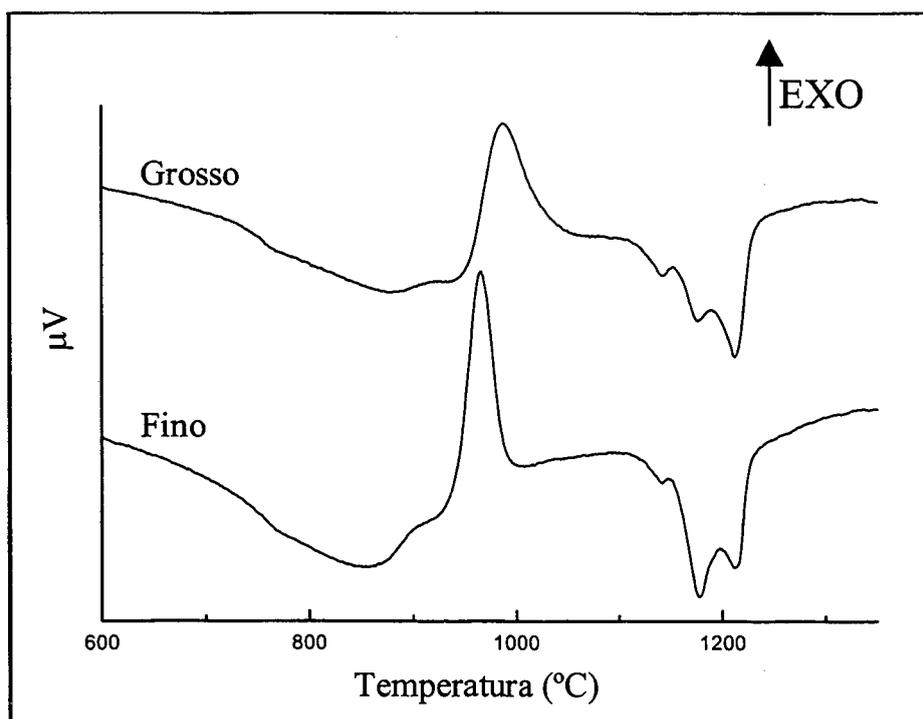
**FIGURA 5.10** Curva de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição C<sub>70</sub>.

Em relação a temperatura de transição vítrea pode-se considerar que quanto maior o valor de  $T_g$ , maior o limite de temperatura em que o vidro pode ser trabalhado sem perder a forma e sem cristalizar, visto que a cristalização só ocorre em temperaturas superiores a esta (756 °C). Este conceito é importante na produção de vidros onde a cristalização é indesejada.

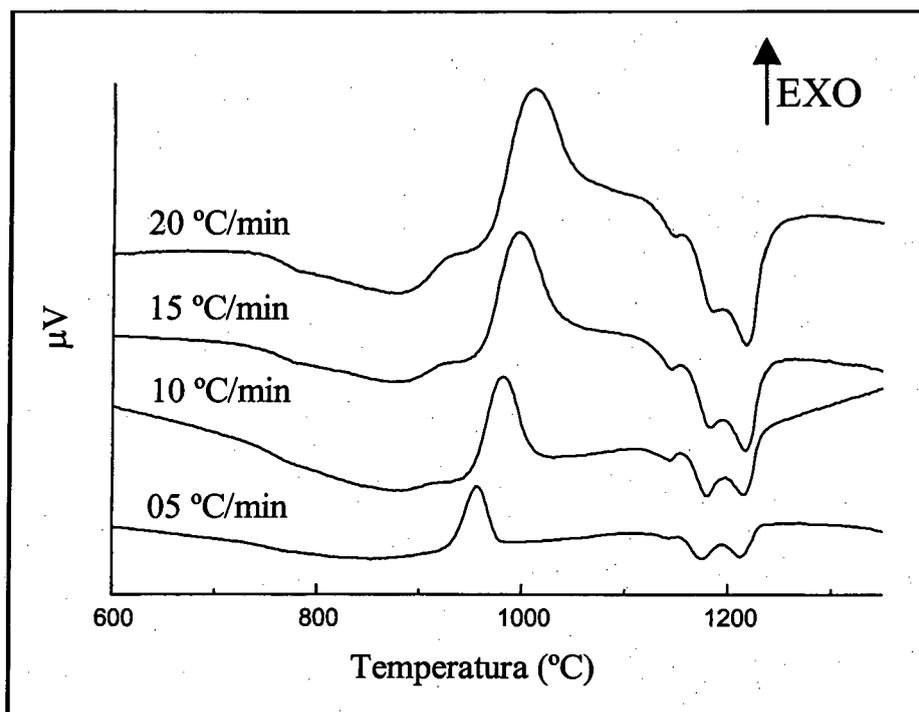
Por sua vez, a temperatura de cristalização, definida pelo ponto de máximo do pico exotérmico, é um parâmetro que pode ser fortemente influenciado pelas condições de ensaio, como a granulometria do pó utilizado (Figura 5.11) e a taxa de aquecimento (Figura 5.12). Os deslocamentos na posição deste pico, como resultado da alteração das condições de ensaios, podem fornecer informações sobre os mecanismos de cristalização predominantes e sobre a energia de ativação associada ao processo de cristalização.

A comparação de curvas de análise térmica diferencial obtidas utilizando-se pós com granulometrias distintas ( $>40\ \mu\text{m}$  e  $<5\ \mu\text{m}$ ) indicou que a redução do tamanho de partícula resulta em um deslocamento na temperatura de máximo do pico de cristalização e no distanciamento entre as temperaturas inicial e final de cristalização. Entretanto, não interfere nos outros parâmetros determinados,  $T_f$  e  $T_g$ . Este deslocamento está relacionado com o aumento da área superficial e é típico de materiais que apresentam cristalização predominantemente de superfície. O resultado apresenta-se coerente com as micrografias da Figura 5.9.

Da comparação das curvas de análise térmica diferencial obtidas com taxas de aquecimento diferentes, pode-se destacar o deslocamento da temperatura de máximo do pico de cristalização (Tabela 5.2), onde: quanto maior a taxa de aquecimento maior a temperatura de máximo. Este efeito foi descrito no item 4.5.1, quando foi apresentado o modelo de Kissinger para a determinação da energia de ativação.



**FIGURA 5.11** Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição  $C_{70}$  com diferentes granulometrias (Fino  $D < 5\ \mu\text{m}$ ; Grosso  $D > 40\ \mu\text{m}$ ).



**FIGURA 5.12** Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição C<sub>70</sub>, com diferentes taxas de aquecimento.

**TABELA 5.2** Parâmetros determinados a partir das curvas de ATD da Figura 5.12.

Taxa (°C/min)	Temperatura ±2 (°C)				
	T <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>f</sub>		
5		957	1145	1175	1214
10	756	981	1144	1179	1215
15	761	997	1146	1183	1216
20	763	1012	1147	1185	1218

A representação gráfica do logaritmo de  $\ln(\beta/T_p^2)$  em função de  $1/T$  define uma reta cuja inclinação pode ser relacionada à energia de ativação para a cristalização (Equação 4.1). O valor obtido de  $316 \text{ kJmol}^{-1}$  é típico de vidros de silicatos (LEONELLI, 1998). Esta semelhança de valores de energia pode ser justificada ao se considerar que no vidro em estudo estão presentes elementos que podem atuar como agentes nucleantes como ferro e titânio.

Resultados apresentados por diferentes autores demonstram que os valores de energia de ativação podem ser alterados, variando-se a composição, no que diz respeito às proporções de CaO MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (BARBIERI, 1992a), usando-se diferentes aditivos (BARBIERI, 1997) ou modificando-se as condições de processamento do vidro, alterando principalmente a proporção Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>. Espera-se, assim, que este parâmetro possa ser utilizado para comparações entre diferentes vidros.

Entretanto, a análise comparativa entre valores de energia de ativação, procedentes de diferentes fontes, e os valores obtidos por diferentes métodos devem ser considerados com ressalvas, visto que os resultados obtidos são fortemente influenciados pelas condições de ensaio e pelas considerações assumidas em cada método (BARBIERI, L., 1993; MAROTTA, 1982; BARBIERI, 1992a). Deve-se citar que alguns autores consideram esta comparação possível (CHENG, 1999).

Concluindo a avaliação dos resultados apresentados na Figura 5.12, deve ser ressaltado o seguinte:

- a) que com o aumento da taxa de aquecimento, existe uma tendência à decomposição do pico exotérmico de cristalização, o que confirma a ocorrência da cristalização de diferentes fases;
- b) que para taxas de aquecimento maiores, existe uma aproximação entre T<sub>c</sub> e T<sub>f</sub>, o que pode ser associado a uma maior estabilidade do vidro e dificuldade de cristalização;
- c) que a variação da taxa de aquecimento pouco interfere nos valores de T<sub>g</sub> e T<sub>f</sub>.

## **5.4 Comportamento de cristalização do vidro C<sub>70</sub> (sem agente nucleante)**

### **5.4.1 Difratomia de raios-x**

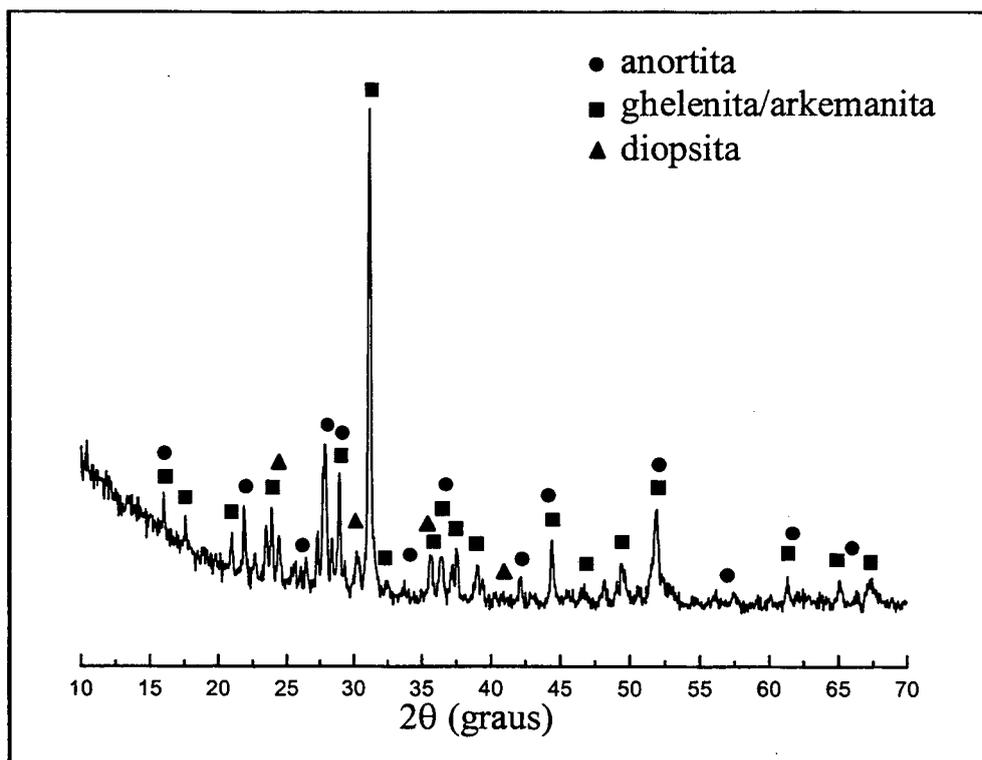
O difratograma de raios-x de amostras monolíticas de vidro submetidas a tratamentos térmicos a 1100 °C por uma hora, representado na Figura 5.13, permitiu a identificação da cristalização de três fases cristalinas distintas.

A fase majoritária pertence ao grupo da melilita. Este grupo tem como extremos a gehlenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) (JCPDS 35-0755), com parâmetros de rede a=0,769 nm e c=0,507 nm, e a arkemanita (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (JCPDS. 04-0681), com parâmetros de rede a=0,783 nm e c=0,501 nm. Segundo

Oveçoglu (OVEÇOGLU, 1998), o fato destas fases apresentarem estruturas semelhantes e parâmetros de rede muito próximos explica a elevada capacidade de formação de solução sólida entre elas e dificulta sua diferenciação, uma vez que os picos de difração das duas fases são similares. Neste sistema, pequenos deslocamentos na posição dos picos podem ser explicados pela solução sólida entre as duas fases. A cristalização de melilita, ghelenita ou akermanita, em vidros obtidos a partir de escórias, é citada por diferentes autores, principalmente quando não são utilizados aditivos para a correção da composição (HERMAN, 1998; OVERÇOGLU, 1997).

A anortita (JCPDS 12-0301), que pertence ao grupo dos plagioclásios, tem como extremos a albita ( $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6]\text{O}_{16}$ ) e a anortita ( $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4]\text{O}_{16}$ ), que são diferenciadas pela substituição de ( $\text{Na}^+ + \text{Si}^{+4}$ ) por ( $\text{Ca}^+ + \text{Al}^{3+}$ ). A anortita apresenta temperatura de fusão de  $1532^\circ\text{C}$  e densidade de  $2,76\text{ g/cm}^3$ .

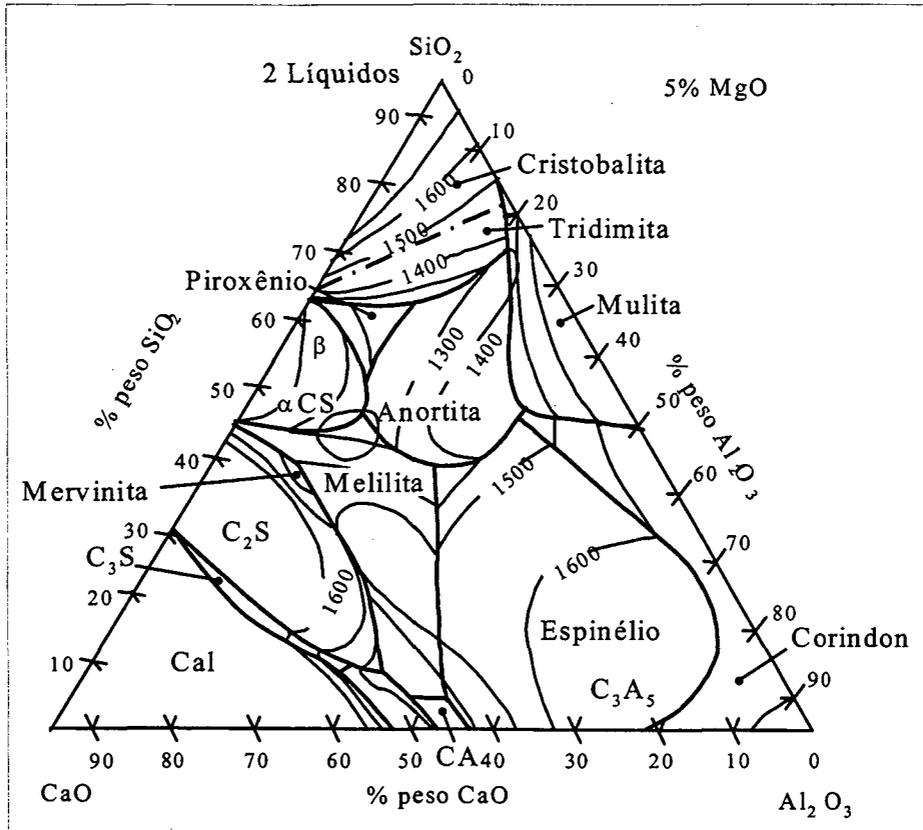
A diopsita (JCPDS 19-0239), que surge como fase minoritária em temperaturas elevadas, pertence ao grupo dos piroxênios, que são silicatos de magnésio, ferro e cálcio, com a fórmula geral  $(\text{Mg, Fe, Ca})\text{SiO}_3$ . Pertence também a este grupo a wollastonita  $\text{CaSiO}_3$ . A presença de diopsita é importante na obtenção de vitrocerâmicos com elevada resistência à abrasão. Em vidro de resíduos a cristalização de diopsita é desejada em função de sua capacidade de acomodar íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em solução sólida (GRIMSHAW, 1971).



**FIGURA 5.13** Difratoograma de raios-x do vitrocerâmico obtido por cristalização, a 1100 °C por duas horas, do vidro monolítico de C<sub>70</sub>.

A presença destas fases mostra-se coerente quando se analisa o sistema pseudoternário SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 5 % MgO, (Figura 5.14).

A composição do vidro está situada no campo primário de cristalização de melilita e vizinho a um ponto invariante onde estão em equilíbrio anortita, melilita e pseudowollastonita. A proximidade do ponto invariante traz como vantagem a baixa temperatura de fusão e como desvantagem a instabilidade das fases cristalizadas. Pequenas alterações da composição resultam em alterações significativas na microestrutura resultante.



**FIGURA 5.14** Diagrama Pseudoternário do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  a 5 % de MgO. (CASTRO, 1989)

#### 5.4.2 Cinética de cristalização

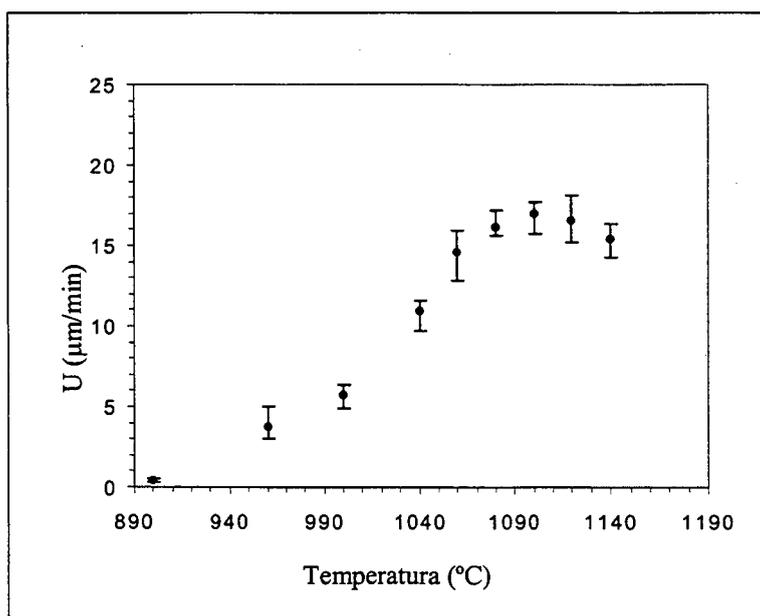
Os resultados da análise térmica diferencial descreveram, de forma abrangente, o comportamento de cristalização do vidro, mas apresentaram uma variação significativa no valor determinado para a temperatura de máxima do pico exotérmico de cristalização e para a temperatura de início de cristalização.

Na tentativa de buscar uma metodologia adequada para determinar os parâmetros descritos acima foram construídas curvas de variação da espessura da camada cristalizada em função do tempo. Estas curvas apresentam comportamento linear, desde que não ocorram efeitos de cristalização volumétrica (WILLIAMSON, 1968), e permitem o cálculo da taxa de crescimento da camada cristalina para uma determinada temperatura. A curva de variação da taxa de crescimento

em função da temperatura (Figura 5.15) mostrou que a cristalização teve início acima de 900 °C e que a máxima taxa de crescimento de cristais ocorreu a 1100 °C .

O valor da temperatura de máxima taxa de crescimento encontrado é significativamente superior à temperatura obtida por análise térmica diferencial com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mas se aproxima dos valores determinados com elevadas taxas de aquecimento. Este resultado é coerente, pois os tratamentos térmicos para crescimento da camada cristalina foram realizados por introdução da amostra no forno pré-aquecido. A esta discussão, pode-se acrescentar que as diferenças observadas também têm como explicação o fato de terem sido utilizados corpos de prova monolíticos, que não apresentaram os efeitos da existência de uma área superficial favorável à cristalização, nas mesmas proporções que no pó utilizado para análise térmica diferencial.

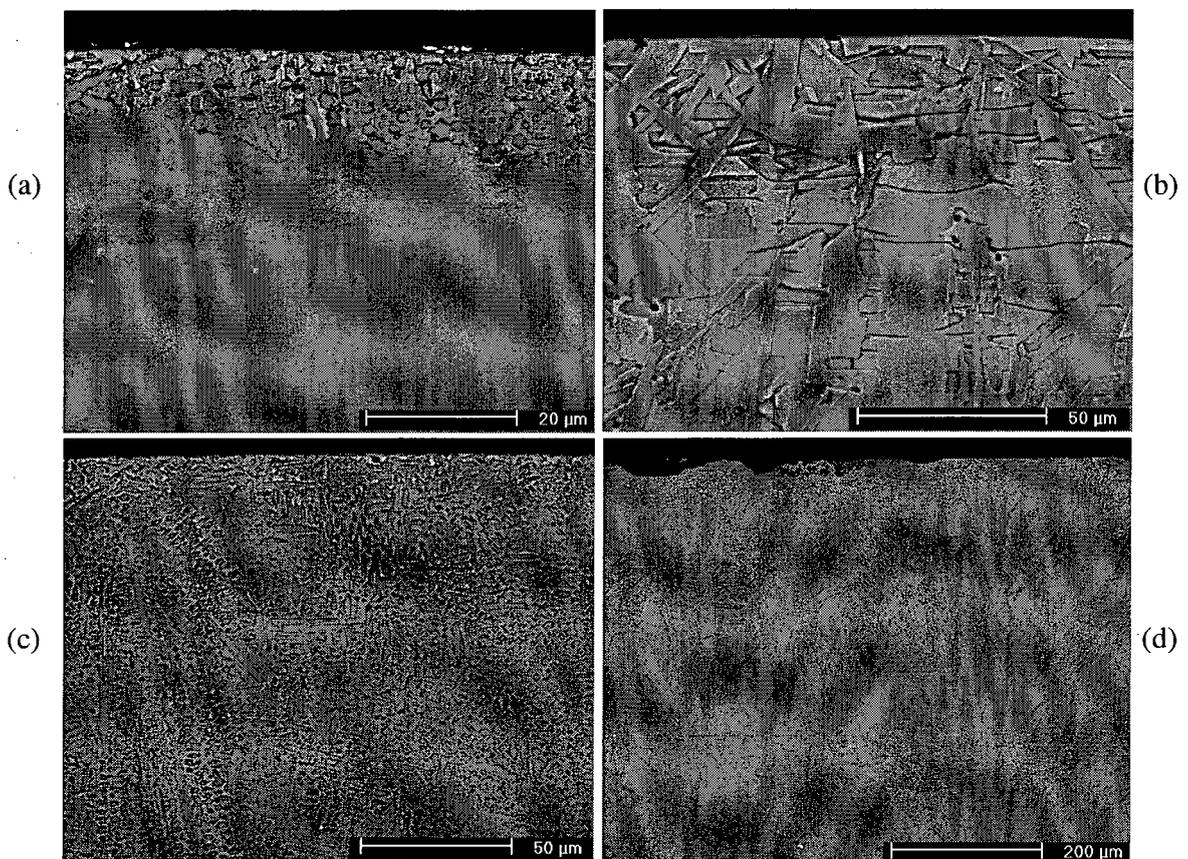
A determinação da taxa de cristalização para diferentes temperaturas permite também o cálculo da energia de ativação para a cristalização, através do gráfico de  $\ln U$  versus  $1/T$ . O valor obtido é similar ao obtido por análise térmica diferencial, se considerado o erro associado a cada medida.



**FIGURA 5.15** Curva de variação da taxa de crescimento da camada cristalina em função da temperatura para o vidro C<sub>70</sub>.

Como informação adicional, a curva de variação da taxa de cristalização define que a cristalização tem início acima de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura situa-se acima da temperatura de transição vítrea e próxima à temperatura de início da cristalização determinada por ATD.

A preparação das amostras para a construção da curva de taxa de cristalização em função da temperatura trouxe, como vantagem, a possibilidade da caracterização microestrutural dos vitrocerâmicos obtidos nas diferentes condições de tratamento térmico (Figura 5.16).



**FIGURA 5.16** Micrografias representativas de vidros  $C_{70}$  cristalizados a: (a)  $960\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$ ; (b)  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$ ; (c)  $960\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ minutos}$  e (d)  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$ .

As Figuras 5.16 (a) e 5.16 (b), que representam a cristalização em seu estágio inicial para diferentes temperaturas, confirmam o caráter superficial da cristalização. O aumento da temperatura, além de aumentar a espessura da camada cristalizada, é responsável pelo aumento do tamanho dos

cristais formados e é acompanhado da formação de trincas paralelas à superfície e perpendiculares aos cristais. O efeito da temperatura sobre a morfologia é melhor representado nas Figuras 5.16 (c) e 5.16 (d). Para temperaturas maiores, o tamanho da camada aumenta e o volume de fase vítrea residual entre estas dendritas também é maior.

Esta tendência acentuada à cristalização superficial e o efeito de formação de trincas para temperaturas elevadas dificultam a utilização do vidro em estudo para a obtenção de vitrocerâmicos em monolitos.

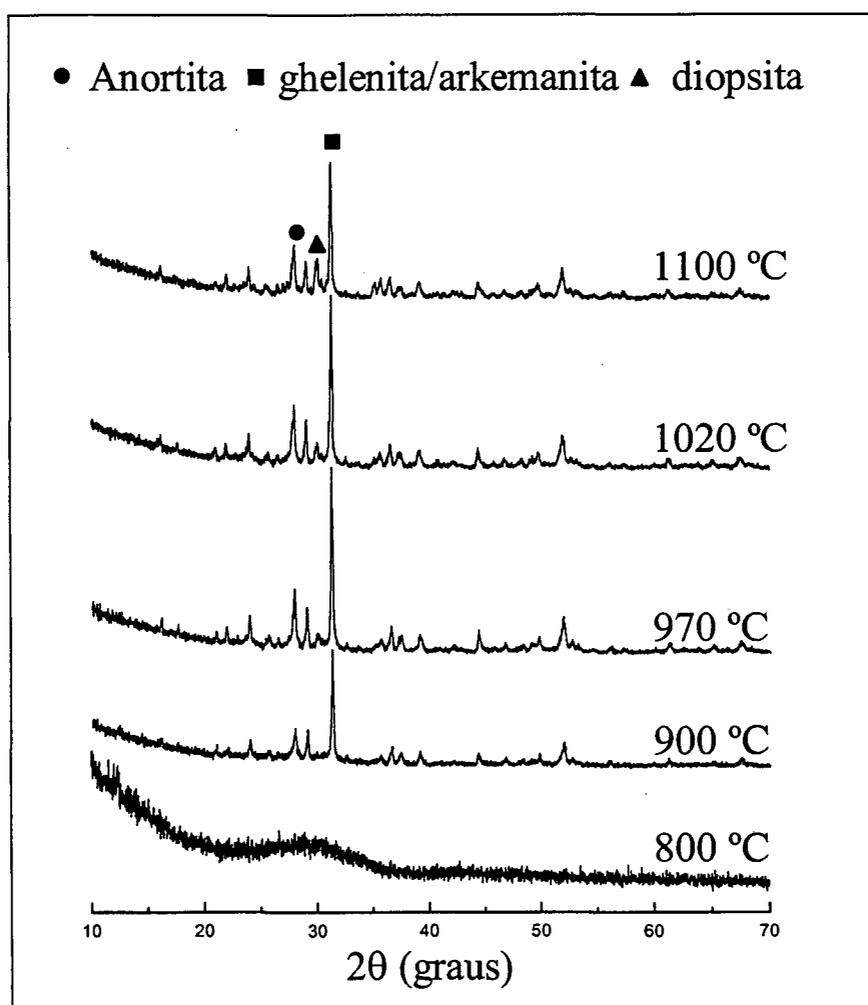
## **5.5 Sinterização do vidro C<sub>70</sub> (Sem agente nucleante)**

A utilização do vidro em forma de pó para a obtenção de vitrocerâmicos sinterizados, como já foi discutido, exige o controle do comportamento de cristalização e do efeito da sinterização. Nesta etapa do trabalho, foi dada ênfase à caracterização do comportamento durante sinterização, à identificação das fases cristalizadas e à avaliação da interação entre cristalização e sinterização. A distribuição granulométrica foi mantida constante, através do controle da etapa de moagem.

### **5.5.1 Comportamento de cristalização**

A difratometria de raios-x foi utilizada como ferramenta para acompanhar o comportamento durante a cristalização do vidro. Através dos difratogramas (Figura 5.17) foi possível mostrar que: a cristalização teve início em temperatura superior a 800 °C, para as condições de tratamento térmico utilizado; a intensidade dos picos característicos das fases cristalizadas tende a aumentar até a temperatura de 1020 °C; a gehlenita apresenta-se como fase predominante em todas as etapas da cristalização; é possível verificar que a diopsita apresenta maior estabilidade em temperaturas elevadas.

A relação entre a intensidade dos picos característicos de cada fase e o volume cristalizado da fase foi determinada utilizando-se o método de Chung, descrito no item 4.6.1 (Figura 5.18). A máxima taxa de cristalização foi definida no intervalo entre 950 e 1000 °C, sendo compatível com os valores de T<sub>c</sub> obtidos por análise térmica diferencial, para materiais em forma de pó. A tendência à redução da fração cristalina para temperaturas superiores a 1020 °C pode ser relacionada à formação de fase líquida resultante da proximidade da temperatura de fusão, ou ao possível surgimento de fases como wollastonita, que não foram consideradas nos cálculos realizados.

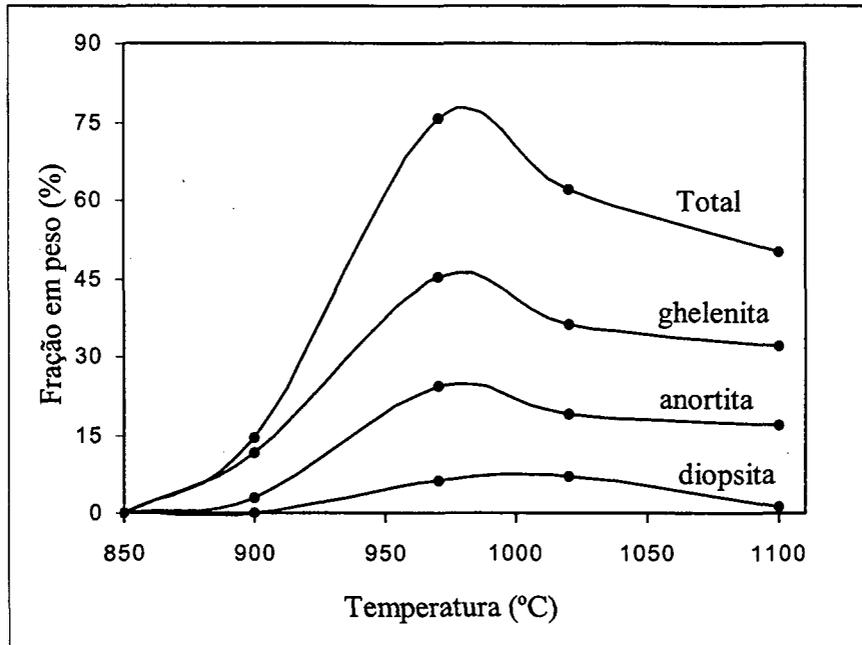


**FIGURA 5.17** Difratoograma de raios-x do vitrocerâmico obtidos pela sinterização do vidro de composição  $C_{70}$  sinterizadas. Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

A cristalinidade máxima atingida foi de 76 %, sendo os erros associados ao tipo de padrão utilizado, e à presença de um número elevado de fases cristalinas. Isto dificultou a identificação de picos isolados característicos de cada fase cristalina, e a presença de fases minoritárias que não foram identificadas, em função do reduzido teor presente ou da sobreposição de picos.

Para amostras sinterizadas a 900 °C, o grau de cristalinidade atingido foi de 15 %. Este resultado pode ser inicialmente considerado incoerente, se for comparado com a curva de variação da taxa de cristalização (Figura 5.15), que definiu como nula a taxa de cristalização a esta temperatura. Entretanto, este resultado pode ser explicado pelo fato da curva ser construída com

base na cristalização de monolitos. Em vitrocerâmicos sinterizados, a taxa de cristalização deve ser aumentada em função da influência do aumento da área superficial.



**FIGURA 5.18** Variação da fração em peso cristalizada, para cada fase durante o tratamento térmico. Variação da cristalinidade dada pela somatória de todas as frações calculadas .

A caracterização mineralógica dos vitrocerâmicos foi complementada pela análise comparativa de difratogramas do material obtido a partir da sinterização, e pela cristalização de peças monolíticas (Figura 5.19). As fases cristalizadas não foram alteradas, mas há uma tendência a maior cristalização de diopsita quando se utiliza o vidro em forma de pó. Assim, a sinterização favorece uma maior cristalização, mantendo as mesmas fases cristalinas obtidas em peças monolíticas.

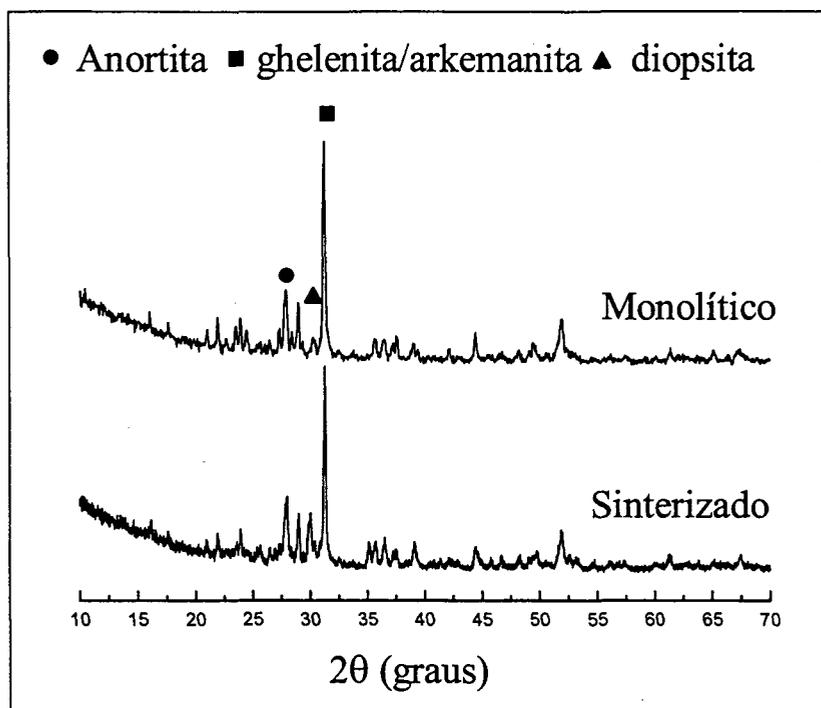


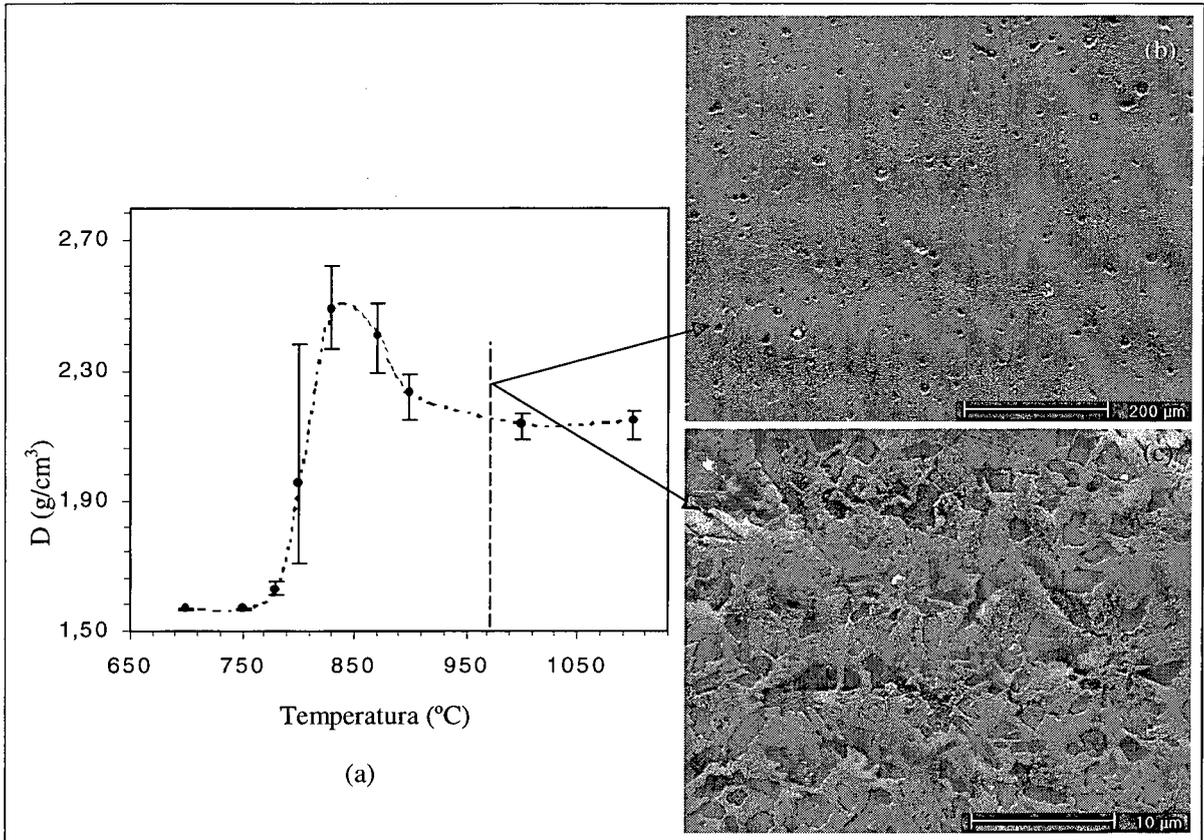
FIGURA 5.19 Difratoograma de raios-x de vitrocerâmicos, sinterizados e monolíticos.

### 5.5.2 Comportamento de sinterização

O comportamento durante a sinterização, acompanhado através das variações de densidade (Figura 5.20) e retração linear (Figura 5.21) em função da temperatura, tem como pontos importantes a densificação em um intervalo de temperatura estreito, entre 780 e 800 °C, e o efeito de expansão para temperaturas superiores. A densificação inicial é decorrente de um processo de densificação por fase líquida, que ocorre em temperatura ligeiramente superior à temperatura de transição, definida em 760 °C, para taxas de aquecimento de 20 °C/min. Siligardi e colaboradores (SILIGARDI, 1999) consideraram este comportamento, que no início da densificação está relacionado com a temperatura de transição, como sendo típico de materiais nos quais a formação de núcleos cristalinos tem pouco influência sobre a densificação.

Já a redução da densidade aparente para temperaturas superiores a 850 °C, deve estar associada com a geração de porosidade decorrente do processo de cristalização, e com a redução da densificação por fluxo viscoso decorrente também da formação de cristais. A geração desta

porosidade pode ser explicada, uma vez que a cristalização ocorre a partir da superfície das partículas (WATANABE, 1985).



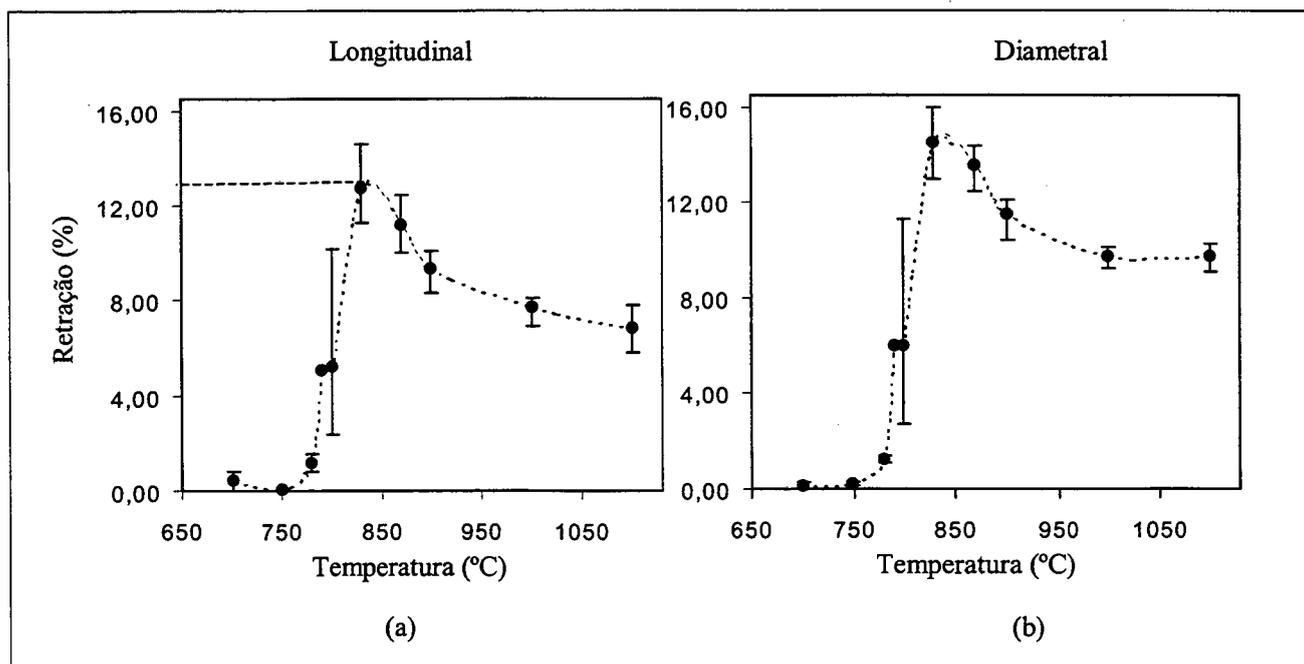
**FIGURA 5.20** Comportamento de densificação do vitrocerâmico sinterizado de composição  $C_{70}$ . (a) Curva de variação da densidade aparente em função da temperatura. (b) e (c) Imagens de MEV representativas da micrografia de vitrocerâmicos sinterizados a  $960^\circ\text{C}$ .

A máxima densidade aparente média alcançada foi de  $2,49 \text{ g/cm}^3$ , a  $830^\circ\text{C}$ , enquanto o valor médio obtido, após sinterização a  $1100^\circ\text{C}$ , foi de  $2,14 \text{ g/cm}^2$ .

O valor de densidade relativa máxima, de  $88\%$ , foi determinado através da medida da relação entre a densidade aparente e a densidade picnométrica do pó. A densidade teórica não foi calculada em função da complexidade da composição do vidro.

A microestrutura resultante da sinterização a 960 °C é caracterizada por elevada porosidade aberta, sendo a morfologia dos poros arredondada, em alguns casos. Mas apresenta, também, poros com morfologia não uniforme.

As medidas de retração linear, efetuadas tanto na direção diametral como longitudinal das amostras, apresentaram comportamento similar ao obtido para a densidade aparente. Os valores indicaram, também, uma assimetria no comportamento de retração, sendo maior a retração diametral. Segundo Boccaccini (BOCCACCINI, 1992), esta anisotropia no comportamento de retração é influenciada por diversas variáveis, incluindo tamanho e formato das partículas, distribuição do tamanho de partículas, grau de alinhamento de partículas durante a compactação e condições de processo (temperatura, remoção de aditivos). Esse elevado número de variáveis explica a complexidade envolvida na análise da retração linear, fundamental para o controle dimensional das peças obtidas.



**FIGURA 5.21** Comportamento de densificação do vitrocerâmico sinterizado de composição C<sub>70</sub>. (a) Curva de variação da retração linear longitudinal. (b) Curva de variação da retração linear diametral.

## 5.6 Síntese

- a) A combinação de cinzas volantes e escória de alto-forno apresentou como vantagens, para a composição  $C_{70}$ , a possibilidade de reduzir o efeito corrosivo dos refratários, além de apresentar viscosidade adequada para o envase e facilidade de obtenção de materiais vítreos. O principal efeito negativo foi a obtenção de um vidro de coloração escura, decorrente da introdução de um elevado teor de ferro.
- b) O uso do diagrama de equilíbrio quaternário CMAS para estudar o comportamento do vidro durante a cristalização mostrou-se um procedimento satisfatório, mesmo que o material estudado apresente um elevado teor de componentes secundários, ou minoritários, que não são considerados na análise. Os valores de temperatura de fusão da combinação de matérias-primas e a definição das fases cristalinas que deveriam ser originadas são coerentes com os resultados obtidos por ATD e difratometria de raios-x.
- c) O uso da análise térmica diferencial, que emprega o material em forma de pó, forneceu informações importantes sobre o comportamento do vidro durante o tratamento térmico. A temperatura de transição vítrea foi definida em  $756 \pm 2$  °C, a temperatura de máximo do pico exotérmico de cristalização foi de  $981 \pm 2$  °C, ao passo que a fusão teve início em temperatura superior a 1100 °C. Entretanto, a variação da temperatura de máximo do pico exotérmico com a mudança de parâmetros de ensaio (taxa de aquecimento e granulometria) impediu, em princípio, o uso dos valores determinados como valores ótimos. Assim, com base nos resultados, não é possível afirmar que a máxima taxa de cristalização do sistema seja atingida próximo a 981 °C. A energia de ativação para a cristalização, determinada por meio do modelamento de Kissinger, foi de  $316 \text{ kJmol}^{-1}$ .
- d) Foram apresentados valores de temperatura de início da cristalização, de máxima taxa de cristalização e de energia de ativação, utilizando-se como princípio a medição do tamanho da camada cristalizada em função das variáveis tempo e temperatura. Para isso, foi utilizado o vidro monolítico. A cristalização teve início acima de 900 °C, apresentando a máxima taxa de cristalização a 1100 °C e energia de ativação para a cristalização de  $290 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$ . A dificuldade do método está associada ao número de amostras e experimentos que devem ser realizados.

- e) A diferença entre os resultados obtidos pelos dois métodos está associada, principalmente, à forma em que as amostras são utilizadas (monolito ou pó) e com a taxa de aquecimento aplicada em cada método.
- f) O estudo do processo de obtenção de vitrocerâmicos sinterizados mostrou que a máxima cristalinidade é atingida próximo a 960 °C, compatível com os valores obtidos por ATD. Assim, fica evidente que a técnica a ser empregada para prever o comportamento de cristalização de um sistema deve ser escolhida tendo como base o processo de obtenção do vitrocerâmico. Para vitrocerâmicos sinterizados mostrou-se vantajoso o uso da análise térmica diferencial como maior fonte de informações sobre o material estudado.
- g) A difratometria de raios-x foi utilizada para identificar as fases cristalinas majoritárias presentes no sistema. Estas fases pertencem aos grupos da melilita, plagioclásio e piroxênios. O espectro para peças em forma de pó e monolitos são semelhantes quando analisados do ponto de vista qualitativo, mas não quantitativo, mostrando que a área superficial tem influência sobre o volume cristalizado para cada condição. A análise quantitativa foi realizada, mas foram encontradas dificuldades associadas à obtenção de padrões e à definição dos picos para análise, em função do elevado número de fases presentes.

## 5.7 Caracterização do vidro C<sub>70</sub> com uso de aditivos

Os aditivos utilizados na formulação de um vidro, com o objetivo de se obter materiais vitrocerâmicos, podem atuar como agentes nucleantes favorecendo a formação de núcleos cristalinos, ou reduzindo a viscosidade, influenciando tanto no comportamento térmico do vidro como na cinética de cristalização (BALDI, 1995). Estes aditivos atuam por mecanismos diversos sobre a cristalização e também sobre a sinterização. Sua eficiência depende da composição básica do vidro, da história térmica do vidro, da fração de aditivo utilizada, e da interação entre diferentes aditivos.

Em relação aos agentes nucleantes é marcante a dificuldade encontrada para definir o mecanismo de atuação e, principalmente, a impossibilidade de generalizações quanto ao efeito dos aditivos (TOPPING, 1976). As diferenças não se restringem apenas à eficiência em aumentar a taxa

de cristalização, mas também em interferir no mecanismo de cristalização. Esta dificuldade torna fundamental o estudo do efeito do aditivo para cada caso específico.

De forma geral, espera-se que o agente nucleante atue através do favorecimento da nucleação volumétrica através de mecanismos que envolvem a separação de fases, a precipitação do nucleante adicionado acima de seu limite de solubilidade, ou a precipitação de fases resultantes da reação do nucleante com outros componentes presentes no sistema.

Dentre os aditivos frequentemente empregados, utilizaram-se inicialmente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , foi realizado apenas um experimento com a inclusão de 1 %, em peso, à composição básica do vidro. Esta adição, apesar de ser considerada eficiente para vidros do sistema CMAS, resultou no aumento excessivo da viscosidade e da temperatura de fusão, o que está em conformidade com resultados experimentais que mostraram a inviabilidade de adições de óxido de cromo superiores a 1 %, em peso, pois este óxido influi fortemente sobre as características do sistema, aumentando a temperatura de fusão para valores da ordem de  $1550^\circ\text{C}$  (MARGHUSSIAN, 1998).

Para os demais aditivos, foram realizados experimentos similares aos utilizados para a caracterização do comportamento de cristalização e sinterização do vidro base ( $\text{C}_{70}$ ).

A escolha da  $\text{ZrO}_2$  traz como vantagem a possibilidade de se usar um aditivo que não interfira na coloração do vidro (TASHIRO, 1985), além de poder resultar no aumento da durabilidade química e da resistência mecânica do vidro, ou mesmo do vitrocerâmico (FREDERICCI, 1997). Entretanto, o  $\text{ZrO}_2$  pode favorecer o aumento da temperatura liquidus, mas não reduz a viscosidade do sistema, como acontece com outros aditivos. Os teores de  $\text{ZrO}_2$  comumente empregados não ultrapassam 5 % (TASHIRO, 1985).

O  $\text{TiO}_2$  é incontestavelmente o agente nucleante mais empregado na produção de vitrocerâmicos. Seu uso não se restringe ao sistema CMAS, e os teores utilizados variam em uma ampla gama de valores. Entretanto, apesar do elevado número de trabalhos apresentados, não há tendência definida quanto aos mecanismos responsáveis pela atuação do  $\text{TiO}_2$  como nucleante, nem quanto à sua real eficiência em favorecer a nucleação volumétrica (DUAN, 1998). No caso específico de vitrocerâmicos obtidos por sinterização, o dióxido de titânio pode prejudicar a sinterização pelo aumento excessivo da velocidade de cristalização (YUN-MO, 1997) ou por favorecer a formação de fases intermediárias pela interação com impurezas (HING, 1997).

O ZnO, apesar de ser utilizado em alguns casos como agente nucleante (BARBIERI, 1992b), tem seu maior efeito na redução da viscosidade. Esta redução pode favorecer tanto a cristalização como a sinterização. Os teores de ZnO comumente empregados não ultrapassam 5 % em peso.

### 5.7.1 Composição química e mineralógica

A composição química dos vidros (Tabela 5.3) foi determinada por fluorescência de raios-x e comparada com a composição calculada a partir da análise química das matérias-primas iniciais (Tabela 4.1).

**TABELA 5.3** Composição química dos vidros C<sub>70</sub>, C<sub>70</sub>Zn, C<sub>70</sub>Zr e C<sub>70</sub>Ti.

Formulação Composto	S/ nuclenante (C <sub>70</sub> )		1 % ZnO (C <sub>70</sub> Zn)		2,5 % ZrO <sub>2</sub> (C <sub>70</sub> Zr)		5 % TiO <sub>2</sub> (C <sub>70</sub> Ti)	
	Med.	Calc.	Med.	Calc.	Med.	Calc.	Med.	Calc.
SiO <sub>2</sub>	42,06	41,66	41,53	41,21	40,70	40,61	39,71	39,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,64	17,43	20,54	17,24	20,84	16,99	21,92	16,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	1,45	0,94	1,44	0,91	1,42	0,88	1,38
CaO	28,82	29,39	28,67	29,08	27,52	28,65	26,78	27,97
Na <sub>2</sub> O	0,23	0,90	0,19	0,90	0,2	0,88	0,25	0,86
K <sub>2</sub> O	1,26	1,39	1,27	1,38	1,19	1,36	1,23	1,32
MnO	0,21		0,21		0,2		0,19	
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,85	0,73	0,85	0,7	0,83	4,39	5,57
MgO	4,85	6,91	4,81	6,84	4,64	6,74	4,48	6,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04		0,05		0,04		0,05	
ZrO <sub>2</sub>	0,22		0,1		2,57	2,44	0,12	
ZnO			0,46	0,99				
SO <sub>3</sub>	<0,30		<0,5		<0,5		<0,4	

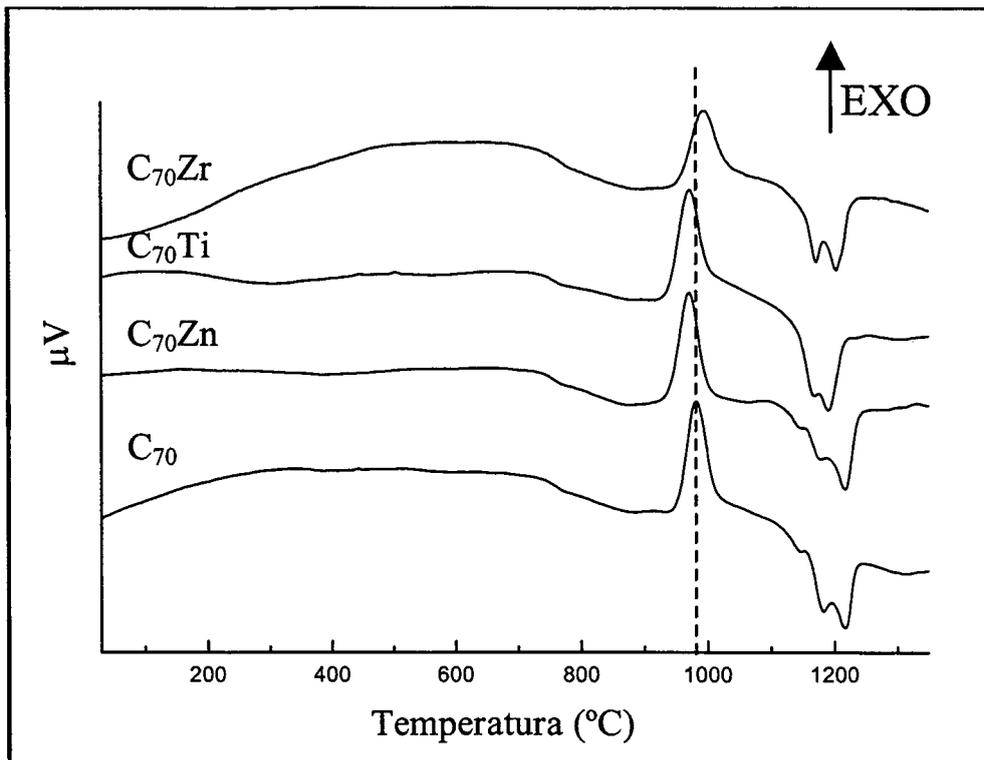
As diferenças entre valores calculados e medidos estão relacionados à interação do material fundido com o material refratário à base de alumina e mulita, sendo destacado o aumento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a redução considerável do teor de MgO e óxido de ferro.

Os teores de aditivos utilizados foram selecionados com base nas informações divulgadas em trabalhos anteriores.

Todos os materiais obtidos através da fusão foram caracterizados por difratometria de raios-x e analisados por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a possível presença de precipitados ou processos de cristalização. Todos foram identificados como materiais vítreos, sem a presença de fases cristalinas.

### 5.7.2 Análise térmica diferencial

As curvas de análise térmica diferencial dos diversos vidros estudados (Figura 5.22) apresentaram como principais diferenças o aumento da temperatura de máximo,  $T_c$ , para o vidro contendo  $ZrO_2$  e a redução desta temperatura quando adicionados  $TiO_2$  ou  $ZnO$  (Tabela 5.4).



**FIGURA 5.22** Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do vidro de composição  $C_{70}$  com a introdução de diferentes aditivos.

O deslocamento do pico correspondente à cristalização é importante, mas não pode ser utilizado como critério para afirmar que o  $ZrO_2$  atua como um inibidor do processo de cristalização, ou mesmo que  $TiO_2$  e  $ZnO$  atuam como facilitadores, já que o aumento da temperatura de cristalização não significa, necessariamente, uma maior energia de cristalização.

**TABELA 5.4** Valores obtidos a partir de ensaios de ATD para o vidro  $C_{70}$  com adição de nucleantes. Taxa de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Vidro	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) $\pm 2$					
	$T_g$	$T_{50}$	$T_c$	$T_f$		
$C_{70}$	756	954	981	1144	1179	1215
$C_{70}Zn$	749	937	971	1146	1175	1217
$C_{70}Ti$	753	938	970	1165	1188	
$C_{70}Zr$	762	951	991	1169	1180	

Para todas as composições estudadas foram obtidas as curvas de análise térmica diferencial, aplicando-se diferentes taxas de aquecimento, com o objetivo de determinar a energia de ativação para a cristalização, através do método de Kissinger. Os valores de energia de cristalização obtidos (Tabela 5.5) são semelhantes aos apresentados para o vidro  $C_{70}$ , sem o uso de aditivos. Apenas a energia de ativação para o vidro de composição  $C_{70}Zr$  é menor.

Este resultado mostra que os aditivos utilizados não interferem significativamente nos valores de energia de ativação do processo de cristalização, o que pode ser explicado se for considerado que a composição base ( $C_{70}$ ) já apresenta uma tendência à cristalização bastante elevada.

**TABELA 5.5** Valores obtidos a partir de ensaios de ATD para o vidro  $C_{70}$  com adição de nucleantes. Taxa de aquecimento variável.

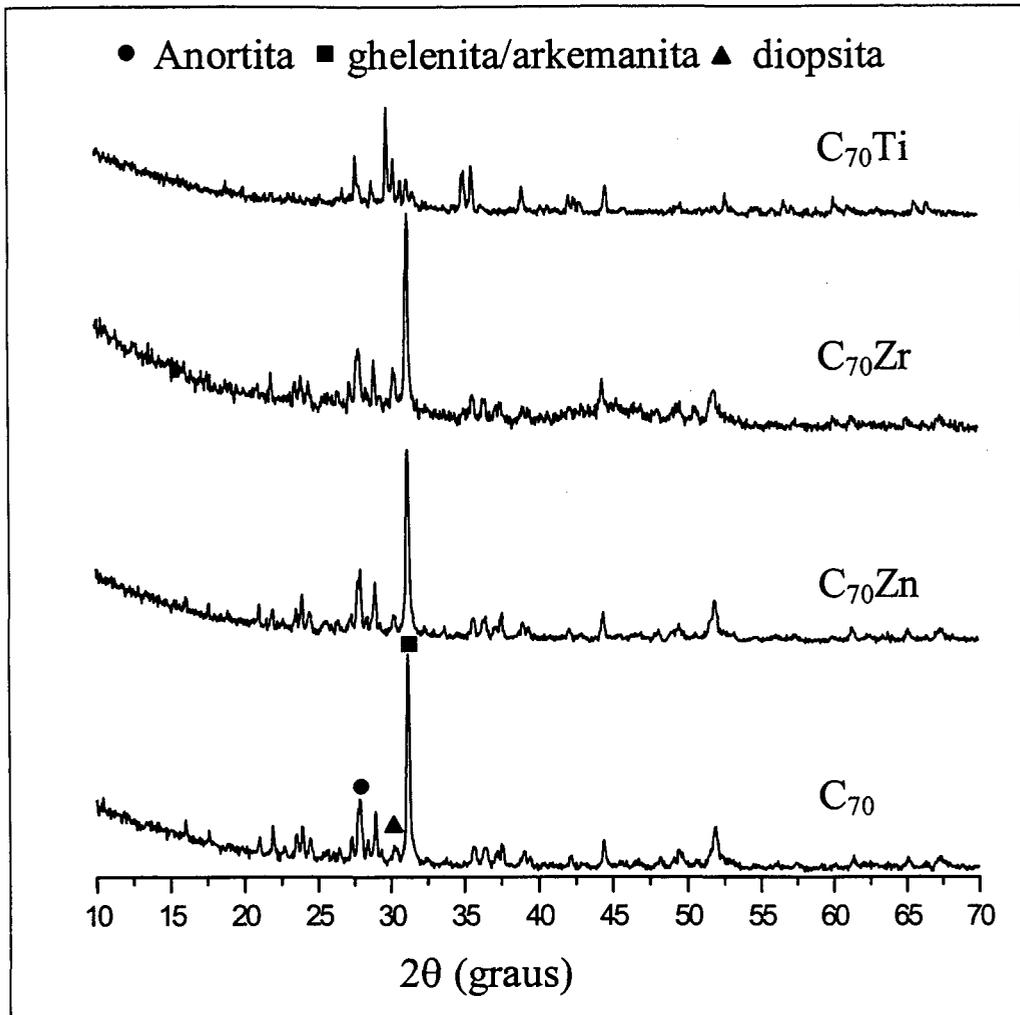
Vidro	T <sub>c</sub> (°C) ±2				E <sub>k</sub> (kJ/mol)
	5 °C/min	10 °/min	15 °/min	20°/min	
C <sub>70</sub>	957	981	997	1012	316
C <sub>70</sub> Zn	946	971	986	999	317
C <sub>70</sub> Ti	942	970	987	992	316
C <sub>70</sub> Zr	967	991	1017	1031	263

## 5.8 Comportamento de cristalização do vidro C<sub>70</sub> com uso de aditivos

### 5.8.1 Difractometria de raios-x

Os difratogramas de raios-x característicos dos vitrocerâmicos obtidos por cristalização em peças monolíticas, utilizando-se tratamentos térmicos a 1100°C por uma hora estão, representados na Figura 5.23 . O resultado da análise dos difratogramas é similar ao obtido para o vidro C<sub>70</sub> no que se refere ao caráter qualitativo, sendo identificadas as fases anortita, diopsita e melilita (na forma de gehlenita ou arkemanita). O espectro característico da fase do grupo da melilita apresenta deslocamentos em 2θ, que podem ser associados a variações nas proporções cristalizadas de arkemanita ou gehlenita, mas não foi observada uma relação entre o tipo de aditivo e o deslocamento.

A formação de fases cristalinas semelhantes, independente do uso de aditivos, pode ser associada à elevada estabilidade destas fases no sistema em estudo (BALDI, 1995). Este comportamento facilita o controle da cristalização e, conseqüentemente, da microestrutura formada. Entretanto, deve ser considerado que o elevado número de fases cristalizadas é um fator prejudicial para atingir este controle.



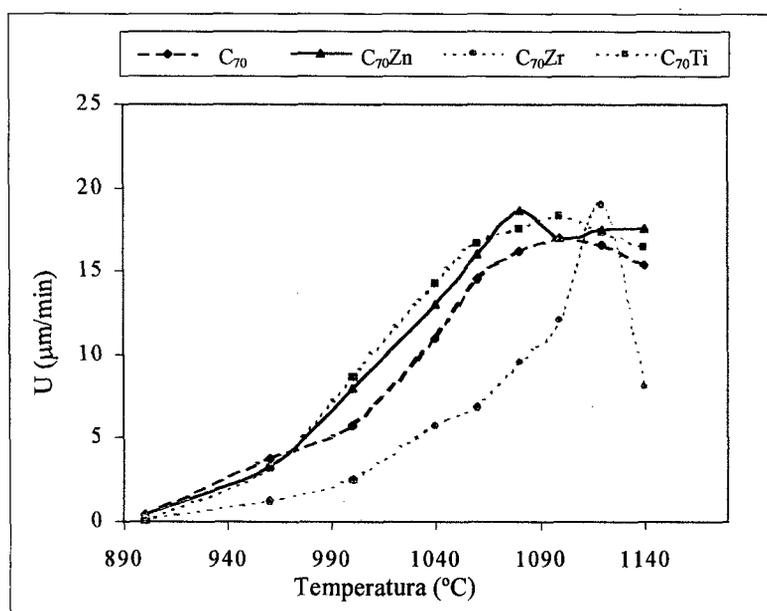
**FIGURA 5.23** Difratoograma de raios-x de vitrocerâmicos monolíticos contendo diferentes aditivos, obtidos por tratamento térmico a 1100°C por 1 hora

O uso de  $\text{TiO}_2$  como aditivo resultou no favorecimento da cristalização de anortita e diopsita. Este efeito foi considerado vantajoso por ser conferida à presença destas fases comportamento mecânico superior em materiais cerâmicos.

O uso de  $\text{ZrO}_2$ , também, favorece a cristalização de diopsita, mas esta ação não é tão significativa quanto ao caso do  $\text{TiO}_2$ . Por último, a introdução de  $\text{ZnO}$  não altera o espectro de difração de raios-x, indicando que este aditivo não atua sobre o comportamento de cristalização nem auxilia na estabilização das fases.

### 5.8.2 Cinética de cristalização

A análise do comportamento de cristalização, com base na determinação da taxa de cristalização de amostras monolíticas submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, mostrou que, para todas as composições, a cristalização só tem início em temperaturas superiores a 900 °C, para tempos inferiores a 60 minutos (Figura 5.24). O vidro, ao qual foi adicionado  $ZrO_2$ , apresentou a menor taxa de cristalização a baixas temperaturas, atingindo a máxima taxa de cristalização em temperaturas elevadas. Esse aumento na temperatura de máxima taxa e a proximidade da temperatura de fusão explicam a inexistência de um patamar de taxas de cristalização constante, como ocorre para os outros vidros estudados.



**FIGURA 5.24** Curvas de variação da taxa de cristalização em função da temperatura para vidros  $C_{70}$ ,  $C_{70}Zn$ ,  $C_{70}Zr$  e  $C_{70}Ti$ .

Todos os vidros apresentaram uma redução na velocidade de cristalização quando submetidos a tratamento térmico a 1140 °C, sendo este comportamento decorrente da proximidade da temperatura de fusão, que foi determinada por análise térmica diferencial como sendo ligeiramente superior a 1140 °C.

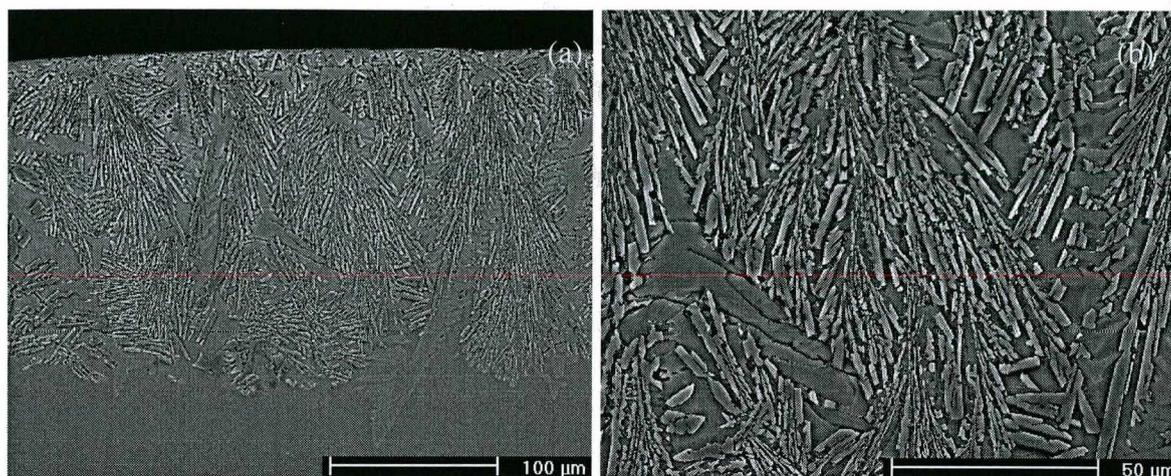
A semelhança dos valores de máxima taxa de cristalização e de energia de ativação do processo de cristalização (Tabela 5.6) inviabiliza a utilização destes parâmetros como critério para a seleção de uma composição ideal para a obtenção de vitrocerâmicos. Além disso, mostram que, no caso de vitrocerâmicos de resíduos industriais, a velocidade de cristalização já é fortemente influenciada pelos elementos presentes na composição original das matérias-primas, sendo pouco significativa a introdução de aditivos. Esta conclusão está de acordo com as observações feitas pela análise dos resultados de ATD.

Além de aumentar a taxa de cristalização, o uso dos aditivos tem como um dos objetivos favorecer a cristalização volumétrica. Como pode ser observado nas Figuras de 5.25 a 5.28, para os vidros em estudo o mecanismo de cristalização não foi afetado, sendo predominantemente de superfície, com a formação de microestruturas dendríticas.

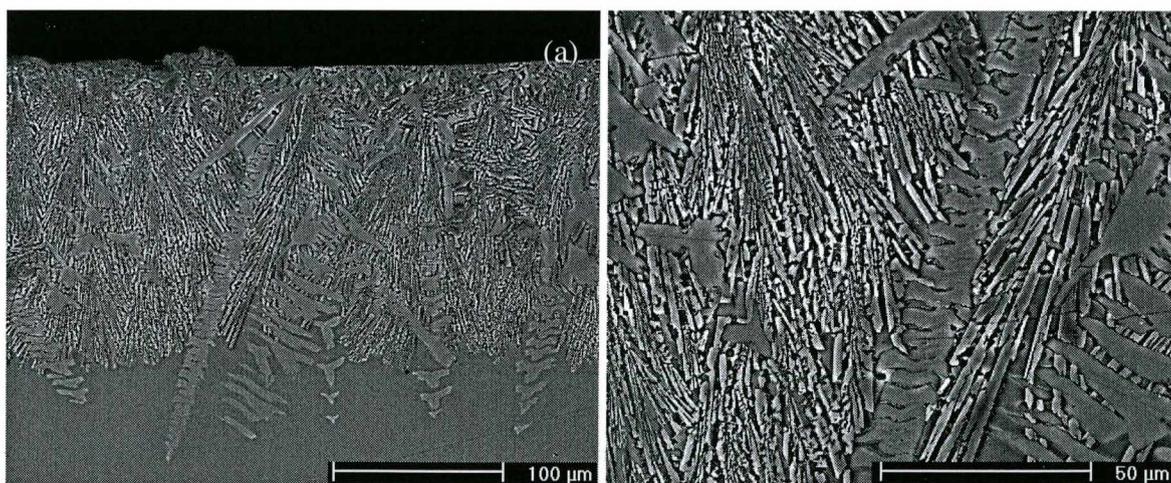
**TABELA 5.6** Valores de parâmetros obtidos da Figura 5.24.

Vidro	Temperatura de máximo U (°C)	U máximo (µm/min)	Energia de ativação (kJ/mol)
C <sub>70</sub>	1100	16,8 ± 1	290 ± 20
C <sub>70</sub> Zn	1080	18,6 ± 1	276 ± 30
C <sub>70</sub> Ti	1100	18,29 ± 1,5	252 ± 40
C <sub>70</sub> Zr	1120	19,01 ± 3	286 ± 20

A análise das micrografias também permite afirmar que a introdução de ZnO não altera a morfologia dos cristais dendríticos, mostrando que este aditivo não interfere na cristalização, mesmo sendo considerado que o seu uso, provavelmente, resulte em redução da viscosidade do sistema.

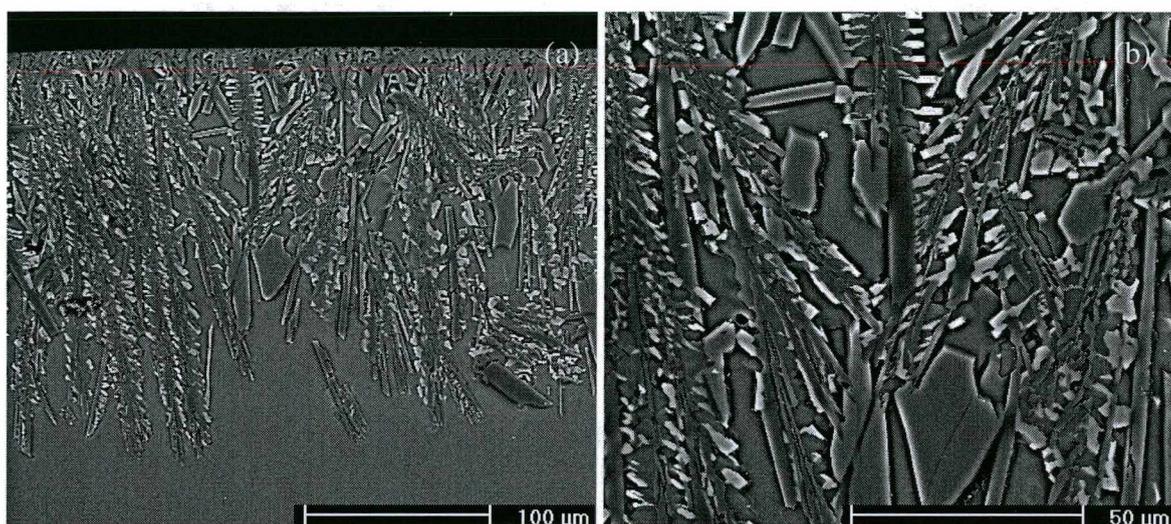


**FIGURA 5.25** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada.

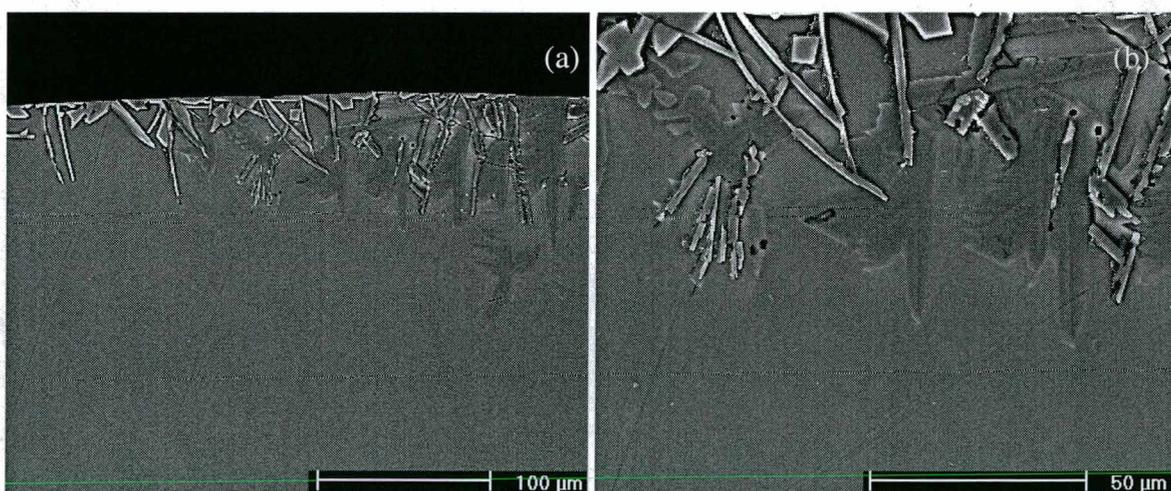


**FIGURA 5.26** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $C_{70}Zn$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro ; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada.

O uso de  $\text{TiO}_2$ , além de modificar a morfologia dentrítica, resulta no aumento do volume de fase vítrea entre os cristais, enquanto fica evidente que o uso de  $\text{ZrO}_2$  reduz acentuadamente a velocidade de cristalização, principalmente para temperaturas baixas (Figuras 5.27 e 5.28).



**FIGURA 5.27** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $\text{C}_{70}\text{Ti}$ . (a) representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada.



**FIGURA 5.28** Micrografias (MEV) do vitrocerâmico monolítico  $\text{C}_{70}\text{Zr}$ . (a) Representação da superfície, camada cristalizada e interface superfície cristalizada-vidro; (b) Imagem ampliada da camada cristalizada.

## 5.9 Sinterização do vidro C<sub>70</sub>. A influência dos aditivos

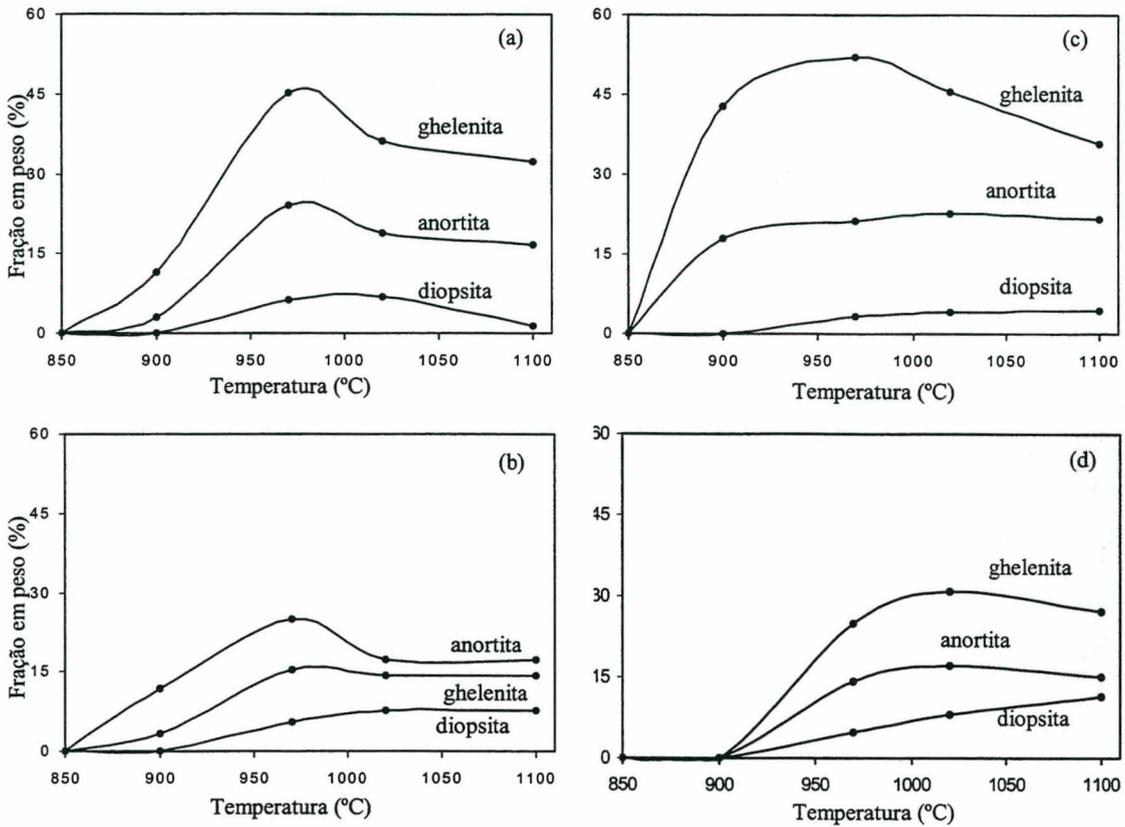
Os aditivos introduzidos na composição de vidros a serem utilizados para a obtenção de vitrocerâmicos sinterizados podem atuar sobre o comportamento de cristalização, favorecendo a cinética de cristalização ou alterando o mecanismo de cristalização predominante. Também podem atuar diretamente sobre o processo de sinterização, tanto pela alteração do comportamento durante a cristalização, como pela redução da viscosidade do sistema. Assim, a influência de um aditivo sobre o processo de obtenção do vitrocerâmico sinterizado só pode ser efetivamente analisada quando estudados separadamente o comportamento de cristalização e o comportamento de sinterização.

### 5.9.1 Comportamento de cristalização

A análise quantitativa dos difratogramas de raios-x de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas está apresentada para cada vidro estudado na Figura 5.29. As curvas representam graficamente a fração, em peso, de cada fase cristalizada em função da temperatura de sinterização.

As fases identificadas foram as mesmas, sendo a gehlenita considerada como fase majoritária para todas as composições, com exceção da composição contendo TiO<sub>2</sub>. Para os vitrocerâmicos obtidos por cristalização em monolitos, é evidente também o efeito do ZrO<sub>2</sub>, atuando como inibidor do processo de cristalização. Este efeito é explicado pela inibição do processo de cristalização para temperaturas inferiores a 900 °C.

A cristalinidade total para cada vitrocerâmico, determinada pela somatória da fração em peso de cada fase presente está representada na Figura 5.30. A comparação das curvas obtidas apresentou um resultado significativamente diferente dos obtidos por outras técnicas (microscopia ótica). Os dados sugerem que a adição de ZnO aumenta efetivamente a velocidade de cristalização para temperaturas baixas, sendo, também, que os vitrocerâmicos nos quais foi introduzido este aditivo a cristalinidade a 1100 °C é, comparativamente, a maior. Vale salientar que, até o momento, para estudos em monolitos, considerava-se que a inclusão de ZnO na composição não interferia no comportamento de cristalização.



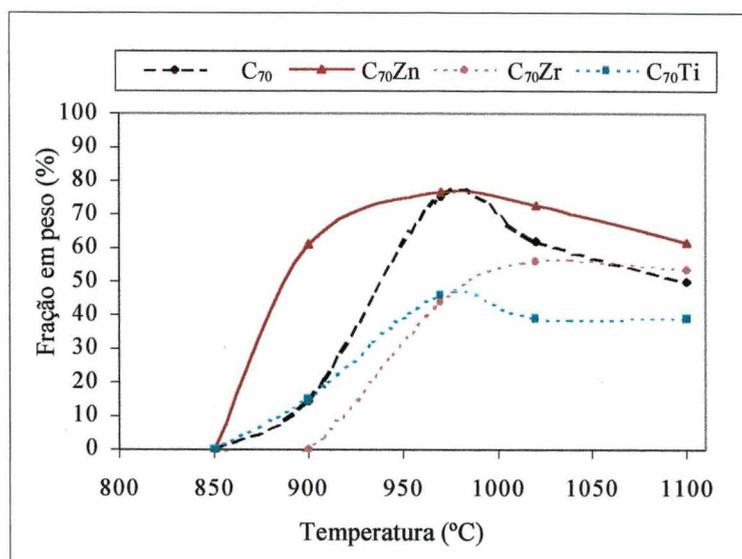
**FIGURA 5.29** Fração cristalizada de anortita, diopsita e gehlenita para os vidros, em função da temperatura: (a) C<sub>70</sub> (b) C<sub>70</sub>Ti, (c) C<sub>70</sub>Zn e (d) C<sub>70</sub>Zr.

A curva de cristalinidade do vitrocerâmico contendo TiO<sub>2</sub> apresentou um comportamento que deve ser destacado, pois o grau de cristalinidade determinado é significativamente inferior ao obtido pela adição de ZnO e ligeiramente inferior ao obtido pela adição de ZrO<sub>2</sub>.

Por fim, é importante destacar também que a cristalinidade atingida por tratamento térmico a 1100 °C é semelhante ao obtido sem o uso de nenhum aditivo, apesar do ZrO<sub>2</sub> influir negativamente na cristalização no seu estágio inicial.

Esta diferença nos resultados obtidos pela análise quantitativa por raios-x e a análise micrográfica, através da determinação da taxa de crescimento de cristais, está associada com as limitações existentes nas técnicas utilizadas. Ao usar a microscopia ótica, a medição da espessura da camada cristalizada dá-se de forma bidimensional. Além disso, informações sobre a distância entre as dendritas não são incorporadas ao cálculo da cristalinidade ou da taxa de cristalização.

Por outro lado, a técnica de difração de raios-x permite a avaliação tridimensional das amostras, fornecendo informações estatisticamente mais representativas do que a microscopia ótica, visto que o volume da amostra analisado é maior.

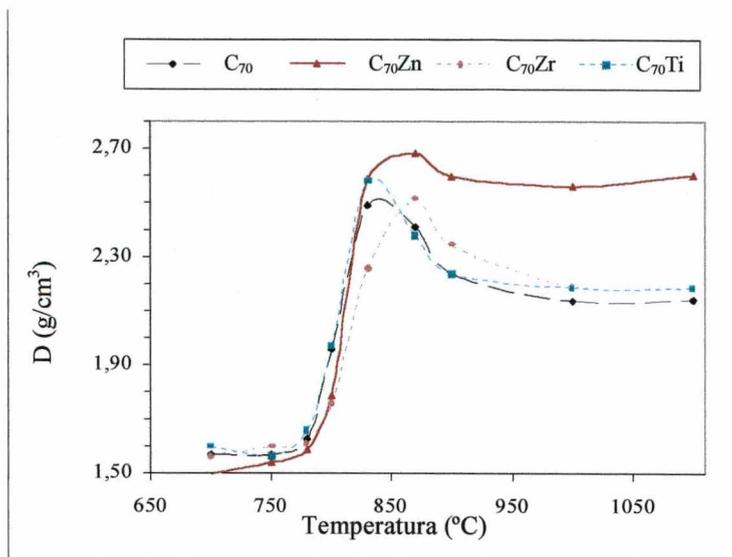


**FIGURA 5.30** Variação da cristalinidade dada pela somatória de todas as frações calculadas, apresentadas na Figura 5.29.

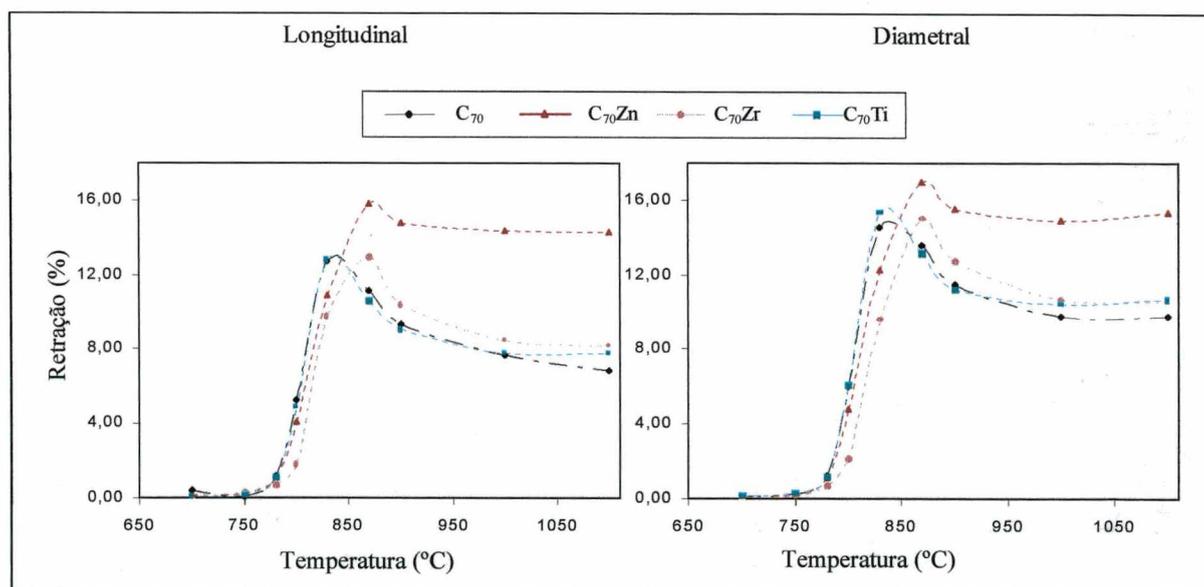
Assim, os resultados da análise do comportamento de cristalização durante a sinterização mostraram que a adição de óxido de zinco à composição base resultou na maior cristalinidade do vitrocerâmico, independente da temperatura de tratamento térmico. Também foi possível definir que a máxima cristalinidade, para este sistema, é atingida a 960 °C.

### 5.9.2 Comportamento de sinterização

Para dar continuidade ao estudo, tornou-se fundamental definir a importância e a influência dos aditivos na densificação do vitrocerâmico, o que pôde ser estudado utilizando-se os resultados apresentados nas Figuras 5.31 e 5.32, que representam a variação da densidade e da retração linear em função da temperatura de tratamento térmico.



**FIGURA 5.31** Variação da densidade aparente em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição C<sub>70</sub> com uso de aditivos.



**FIGURA 5.32** Variação dimensional em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição C<sub>70</sub> com uso de aditivos.

O comportamento da densidade em função da temperatura é semelhante para todas as composições no intervalo entre 700 e 800 °C. Acima desta temperatura, no intervalo entre 800 e 870 °C, as amostras produzidas com vidros sem aditivo e com adição de TiO<sub>2</sub> têm comportamento semelhante. As amostras contendo ZrO<sub>2</sub> apresentam pequeno deslocamento da temperatura de máxima densificação, enquanto as que contêm ZnO alcançaram uma densidade de 2,7 g/cm<sup>3</sup>.

O maior diferencial entre os materiais encontra-se em temperaturas superiores a 870 °C, onde todas as composições apresentaram um efeito de redução da densidade, sendo este efeito não significativo ao se usar ZnO. Esta diferença deve ser relacionada à menor viscosidade e ao volume de fase líquida formada para este sistema.

As curvas de retração linear em função do tempo seguem a mesma tendência das curvas de densidade, mantendo também o efeito de direcionalidade de retração, citado no item 5.5.2

Alguns valores referentes às Figuras 5.31 e 5.32 estão representadas na Tabela 5.7. Os valores de densidade relativa máxima foram determinados através da medida da relação entre a densidade aparente e a densidade do pó determinada em ensaio picnométrico.

**TABELA 5.7** Valores de densidade e retração linear obtidos a partir das Figura 5.31 e 5.32.

Vidro	Densidade				Retração Linear máxima	
	(g/cm <sup>3</sup> )			(%)	(%)	
	Verde	Aparente máxima	Aparente a 1100 °C	Relativa a 1100 °C	Longitudinal máxima	Diametral máxima
C <sub>70</sub>	1,57±0,04	2,4±0,1	2,14±0,05	75	13±1	14±1
C <sub>70</sub> Zn	1,49±0,04	2,7±0,1	2,60±0,06	94	16±1	16,9±0,8
C <sub>70</sub> Ti	1,57±0,04	2,6±0,1	2,18±0,04	75	13±1	15±1
C <sub>70</sub> Zr	1,59±0,04	2,5±0,1	2,18±0,05	75	13,0±0,1	15,0±0,8

## 5.10 Síntese

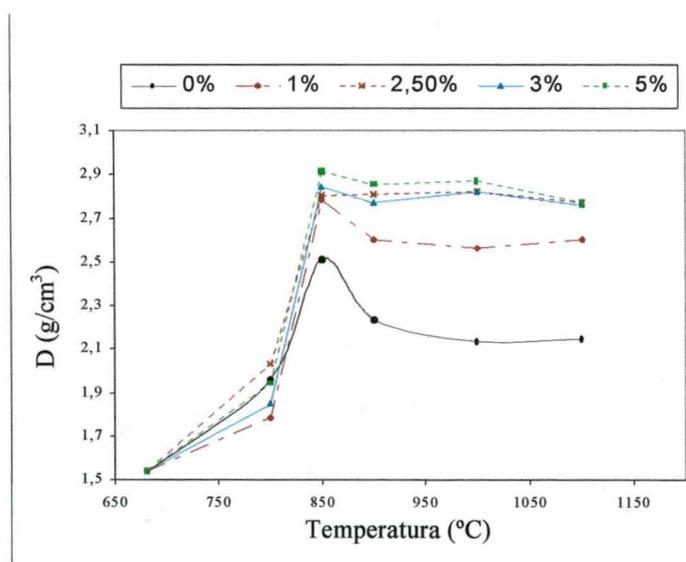
- a) O uso de diferentes aditivos na formulação do vidro de composição  $C_{70}$  não interferiu no mecanismo de cristalização, que é predominantemente de superfície para todos os aditivos empregados. Entretanto, para alguns casos, foi verificada a influência destes aditivos na velocidade de cristalização e morfologia dos cristais formados.
- b) Nenhum dos aditivos empregados promoveu a cristalização volumétrica. O uso de  $ZnO$  interferiu pouco no comportamento de cristalização, mas atua favorecendo a densificação, o que deve estar associado à redução da viscosidade do sistema. O  $ZrO_2$ , nas proporções utilizadas, não favoreceu a formação de precipitados que poderiam levar a cristalização volumétrica, mas atuou como inibidor da cristalização. Por fim, o  $TiO_2$  interferiu tanto no volume de fase cristalina final como também na proporção entre as fases.
- c) Apesar dos aditivos interferirem de forma diferenciada sobre o comportamento de cristalização, não levaram a uma modificação acentuada da taxa de cristalização, o que pode ser explicado pela facilidade natural de cristalização do sistema  $C_{70}$ .
- d) Para estas análises, não foi encontrado um parâmetro significativo que destacasse as vantagens de um sistema sobre o outro. A taxa de cristalização determinada com base em peças monolíticas, também apresentou resultados semelhantes, com exceção da composição contendo  $ZrO_2$  onde ficou claro o efeito deste aditivo na redução da taxa de cristalização.
- e) O uso da difratometria de raios-x, através da análise quantitativa, mostrou-se uma ferramenta importante na caracterização do comportamento de cristalização, principalmente para a obtenção de vitrocerâmicos sinterizados.
- f) O uso de  $ZnO$ , apesar de não interferir significativamente no comportamento de cristalização, mostrou ser a melhor alternativa para favorecer a densificação do sistema. Assim, para o sistema em estudo, mais importante que favorecer a cristalização é reduzir a viscosidade para uma melhor densificação durante a sinterização.

### 5.11 Estudo do uso de diferentes teores de ZnO

A escolha do vidro de composição  $C_{70}$  com adição de ZnO gerou, como consequência, a necessidade de avaliar a influência do teor de zinco sobre o comportamento de cristalização e sinterização. Esta influência foi analisada, da mesma forma que foi feita até o momento neste trabalho, pelo uso da difratometria de raios-x, análise térmica diferencial e medidas de variação da densidade em função da temperatura.

Foram consideradas composições contendo entre 0 e 5 %, em peso, de ZnO. Todos os vidros, obtidos por fusão a 1350 °C por duas horas, e resfriamento em água, apresentaram resultados similares, no que diz respeito ao comportamento térmico (ATD) e aos tipos de fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico (XRD).

Estes vidros apresentaram comportamentos diferenciados quanto à densificação. As curvas de variação da densidade em função da temperatura para os diferentes teores de ZnO (Figura 5.33) revelaram que existe um teor ideal de ZnO a ser utilizado, e que este é da ordem de 2,5 %, em peso. Para teores de ZnO inferiores, o valor de densidade final é menor, e os maiores não têm efeito significativo na densificação.



**FIGURA 5.33** Variação da densidade aparente em função da temperatura para os vitrocerâmicos sinterizados de composição  $C_{70}$  com adição de diferentes teores de ZnO (% em peso).

## 5.12 Produção em escala ampliada

### 5.12.1 Fusão do vidro em forno a gás em processo intermitente

Para a produção do vidro em escala ampliada foi utilizado um forno a gás pré-aquecido, onde as matérias-primas foram introduzidas, utilizando-se como base um cadinho refratário de mulita. O forno tem abertura superior para a introdução dos cadinhos, e capacidade para acondicionar três cadinhos com um quilograma de material cada.

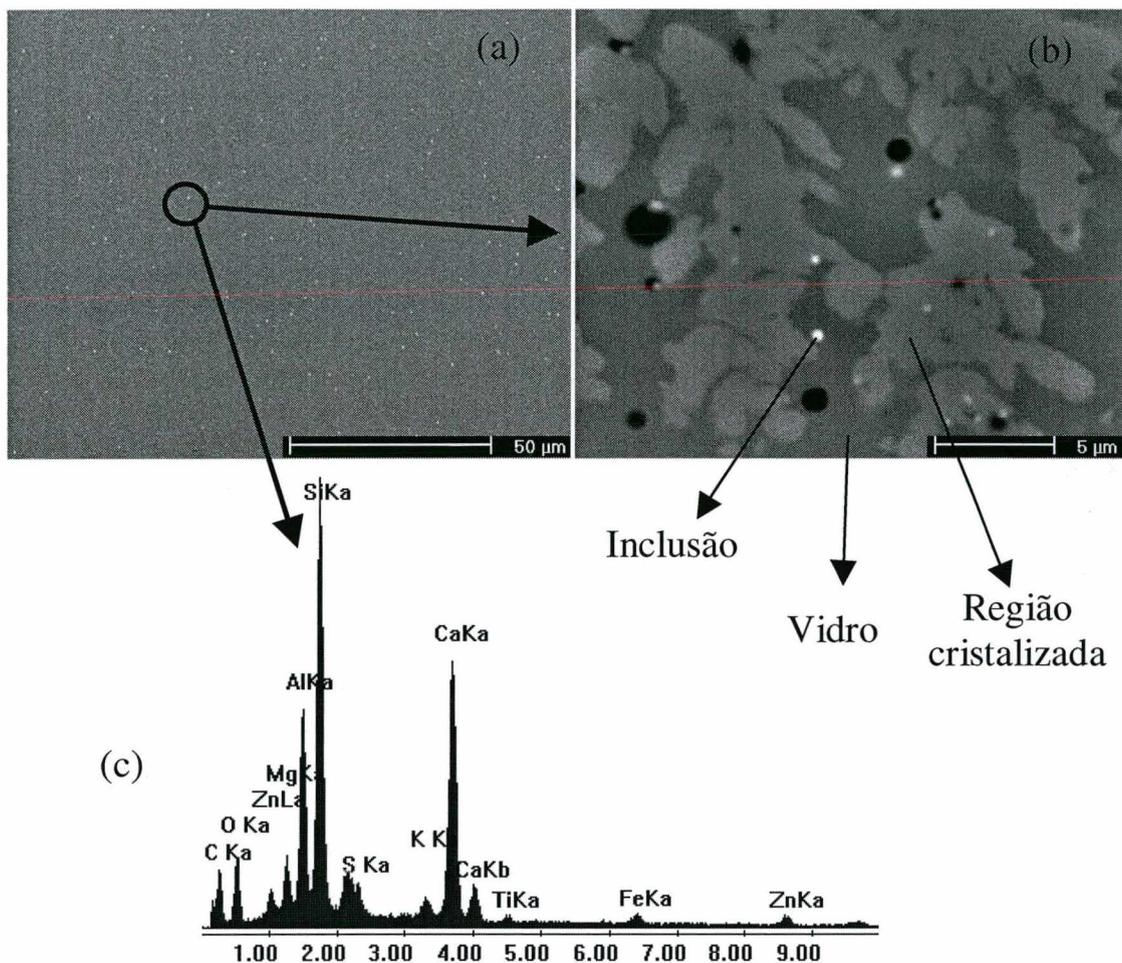
Esta nova condição de trabalho é significativamente diferente das condições de laboratório, em que foi empregado um forno elétrico, com capacidade para um cadinho contendo 50 gramas de material, e as amostras foram submetidas a aquecimento lento.

Uma das principais conseqüências da mudança foi a dificuldade de controle da temperatura do forno. Esta dificuldade, associada à característica da composição química de trabalho, que é uma composição curta (onde a viscosidade diminui rapidamente com o aumento da temperatura), tornou necessária a redução da temperatura do forno para 1220 °C, evitando-se, assim, a perda de material e a contaminação das paredes refratárias do forno.

As condições de trabalho resultaram, também, na formação de uma atmosfera redutora, em função do tipo de fonte de calor e da elevada velocidade de aquecimento. Este caráter redutor impediu a eliminação de elementos, como carbono e enxofre. Como conseqüência, após a fusão do material na temperatura de 1220 °C por uma hora, foi obtido, como resultado do resfriamento, um vidro de cor preta.

A cor escura foi inicialmente atribuída à presença de carbono retida na estrutura do vidro. Posteriormente, o vidro foi caracterizado por difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. A difração de raios-x permitiu a caracterização do estado vítreo do material, e a microscopia revelou a presença de precipitados (Figura 5.34a), que, segundo resultados de EDS, apresentam em sua composição diversos elementos, entre eles os que deveriam ser eliminados durante o aquecimento, como carbono e enxofre (Figura 5.34c).

O vidro obtido, quando submetido a tratamento térmico para cristalização, a 1100 °C por 1 hora, apresentou um comportamento de cristalização volumétrica (Figura 5.34b), sendo a ocorrência desta cristalização aleatória no volume do vidro.



**FIGURA 5.34** Caracterização do vidro obtido em atmosfera redutora: (a) imagem de MEV do vidro; (b) imagem de MEV do vidro cristalizado a 1100 °C/1 hora; (c) espectro de microanálise EDS da inclusão.

A coloração escura de vidros que contém C, S e Fe foi explicada por Neumann e Dietzel (NAVARRO, 1991) como sendo resultante da combinação de enxofre, ferro e carbono para a formação de sulfeto de ferro II, e polisulfetos alcalinos que se formam principalmente em vidros de elevada basicidade. O carbono atua nestes sistemas promovendo a formação da atmosfera redutora.

Como alternativa para eliminar o inconveniente de se trabalhar em um forno intermitente, optou-se por submeter as matérias-primas a um procedimento de calcinação em um forno elétrico convencional para a eliminação dos componentes indesejados. A escória de alto-forno foi calcinada

a 1000 °C, e as cinzas volantes, a 900 °C. Após esta calcinação, as matérias-primas combinadas foram submetidas à fusão em forno a gás, em escala ampliada.

O vidro obtido a partir da mistura das matérias-primas calcinadas, reproduzindo a composição C<sub>70</sub>, com adição de 2,5 %, em peso, de ZnO apresentou curvas de difração de raios-x e análise térmica diferencial similares às obtidas para vidros produzidos em laboratório.

### 5.12.2 Comportamento de sinterização do vidro

Todo o trabalho desenvolvido, até o momento, para caracterizar o comportamento de cristalização e sinterização de vidros teve como base a avaliação das características do vidro de origem, e o uso de aditivos que pudessem favorecer os processos envolvidos.

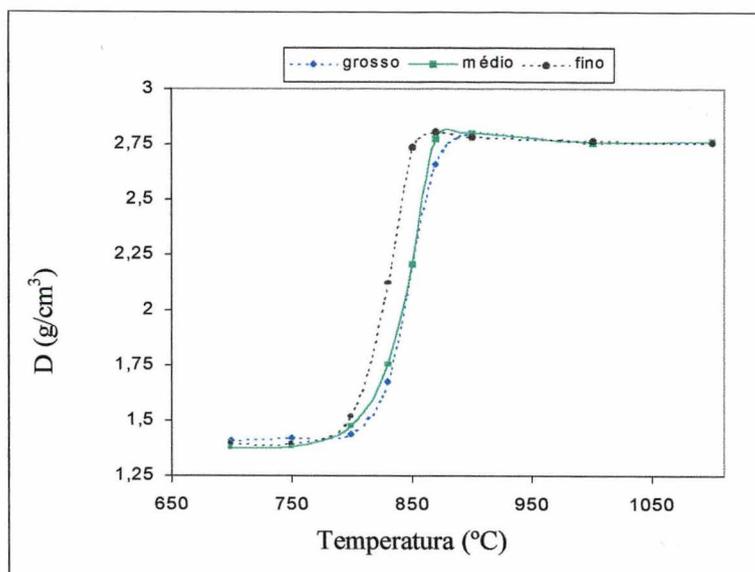
Neste ponto, o estudo concentrou-se na análise das variáveis de processo, principalmente àquelas relacionadas ao tratamento térmico, buscando verificar sua influência tanto sobre a cristalização como sobre a sinterização. Foram consideradas três variáveis fundamentais: a granulometria do pó utilizado, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura desejada.

**(a) Granulometria do pó:** o comportamento de sinterização e cristalização do vidro de composição C<sub>70</sub> com adição de 2,5 %, em peso, de ZnO foi estudado através da construção da curva de densificação (Figura 5.35), da microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.36) e da análise por difração de raios-x (Figura 5.37). As amostras foram utilizadas em forma de pó, com distribuições granulométricas distintas.

Segundo Jean (JEAN, 1992a), a granulometria do pó utilizado, definida através do diâmetro médio de partícula ou da curva de distribuição granulométrica, está diretamente relacionada com a eficiência de sinterização. O que pôde ser observado na Figura.5.35, é que, para as amostras onde o tamanho de partícula inicial é menor, há um deslocamento da curva de densificação para a esquerda, indicando um favorecimento da sinterização. Apesar disso, não foi observada nenhuma influência do tamanho de partícula na densidade das peças sinterizadas acima de 900 °C.

A granulometria, além de ter influência sobre a densidade aparente da peça, tem efeito significativo na microestrutura do material sinterizado. As Figuras 5.36 (a) e 5.36(c) mostram este efeito, onde o uso de um material de granulometria fina resulta em um número de poros maior, mas

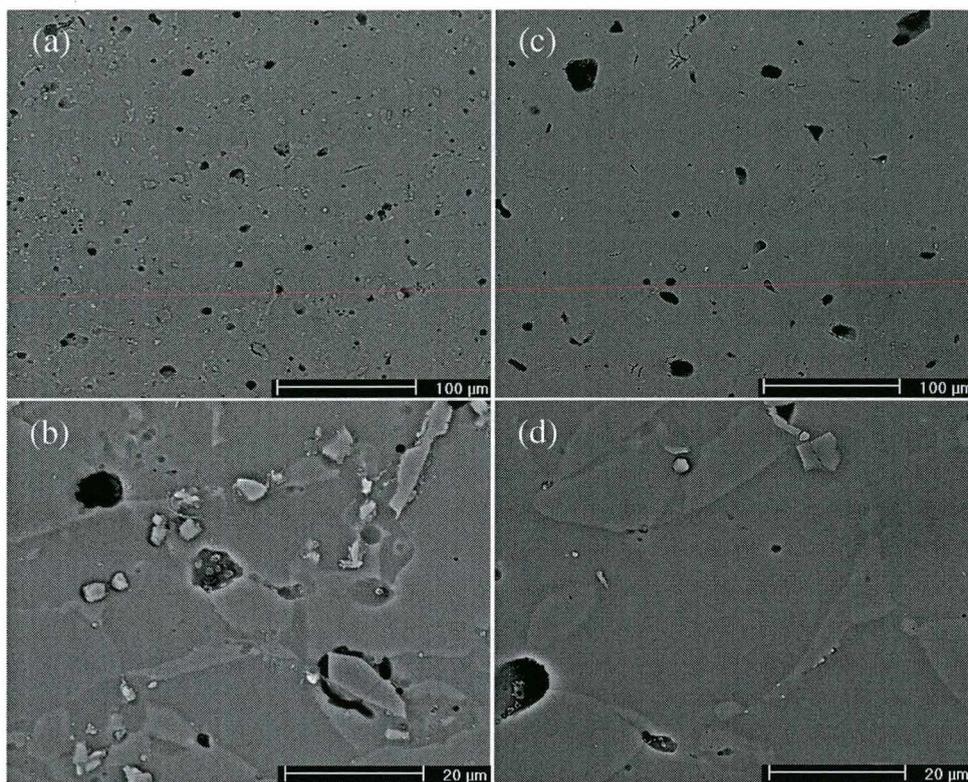
com tamanho inferior. Este resultado deve ser considerado, já que controlar o tamanho dos poros também é fundamental no controle das propriedades dos vitrocerâmicos.



**FIGURA 5.35** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 %  $ZnO$ , utilizando-se granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu m$ ), média ( $D_{50}=5 \mu m$ ) e fina ( $D_{50}=2 \mu m$ ). (a) curva de densificação, (b) sequencia das amostras sinterizadas

As imagens apresentadas nas figuras 5.36 (c) e 5.36(d) complementam a caracterização microestrutural mostrando que, para as mesmas condições de tratamento térmico, as amostras produzidas com pós de granulometria fina apresentam um volume maior de cristalização, sempre presente na interface entre partículas. Estas imagens confirmam que o aumento da área superficial favorece a cristalização. Este efeito foi inicialmente previsto por análise térmica diferencial, que mostrou a redução do tempo de cristalização pela diminuição do tamanho de partícula (item 5.3.2).

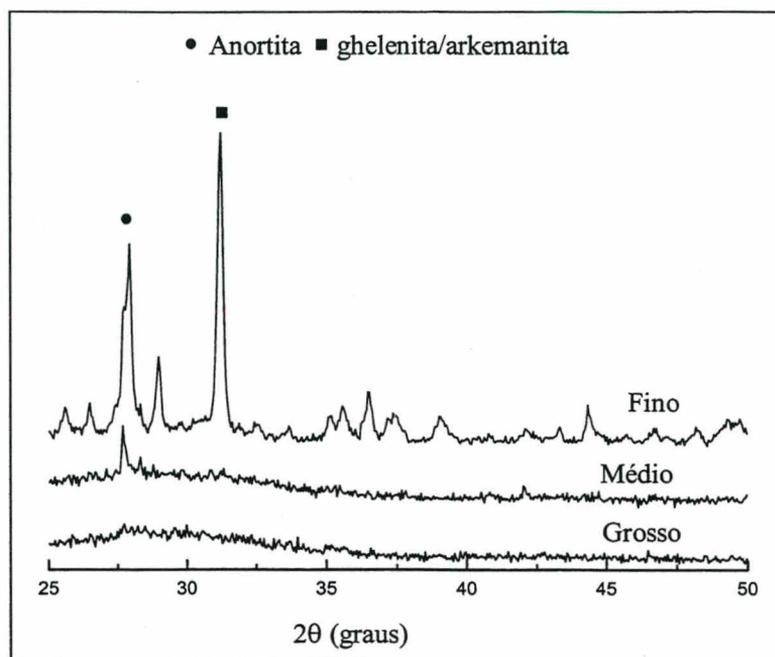
Os difratogramas (Figura 5.37) mostram que, para pós de granulometria fina, um tratamento térmico a  $900^{\circ}C$  por 15 minutos é suficiente para promover a cristalização, o que não acontece se o tamanho de partícula é substancialmente aumentado. Esta relação entre granulometria do pó e comportamento de cristalização, em alguns sistemas, pode ir além da modificação do volume de fase cristalina, podendo alterar o mecanismo de cristalização (KIM, 1989).



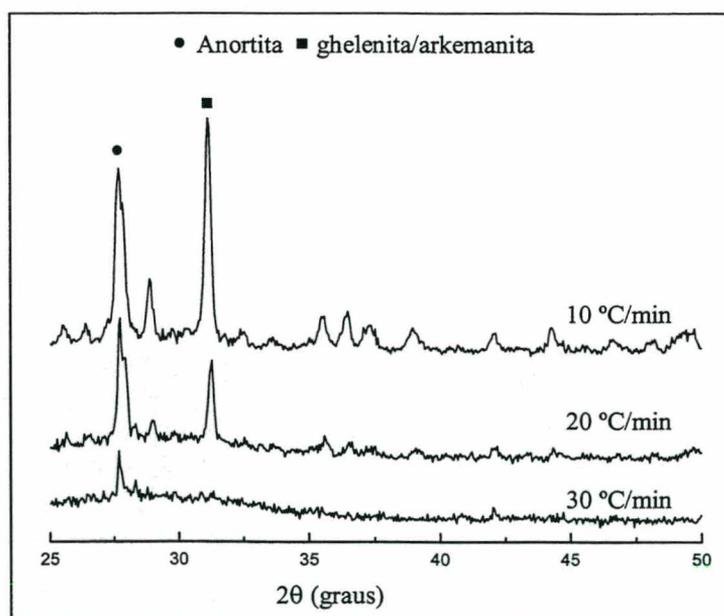
**FIGURA 5.36** Micrografias comparativas de vitrocerâmicos sinterizados a 870 °C por 15 min: (a) e (b) granulometria fina ( $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ) ; (c) e (d) granulometria grosseira. utilizando-se granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu\text{m}$ )

**(b) Taxa de aquecimento:** quando foi estudado o comportamento de cristalização dos vidros, utilizando-se a análise térmica diferencial, mostrou-se que o aumento da taxa de aquecimento interfere diretamente sobre o comportamento da curva de ATD (item 5.3.2), principalmente no que diz respeito à temperatura de máximo do pico exotérmico de cristalização: quanto maior a taxa de aquecimento maior a temperatura de máximo ( $T_c$ ).

Este efeito se reflete nos resultados obtidos para peças sinterizadas, com diferentes taxas de aquecimento. Quanto maior a taxa de aquecimento menor o volume de cristais formados, o que é confirmado nas curvas de difração de raios-x de amostras submetidas a tratamentos térmicos a 900 °C por 15 minutos (Figura 5.38).

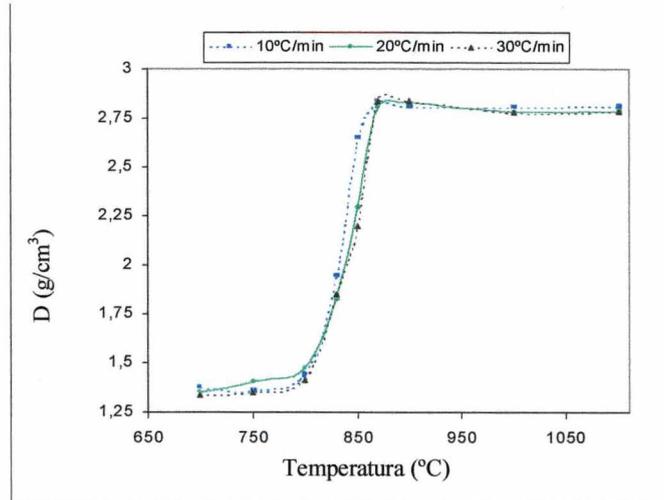


**FIGURA 5.37** Difratomogramas de raios-x do vitrocerâmico sinterizado a 900 °C por 15 minutos, utilizando-se vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO e granulometria grosseira ( $D_{50}=40 \mu\text{m}$ ), média ( $D_{50}=5 \mu\text{m}$ ) e fina ( $D_{50}=2 \mu\text{m}$ ).



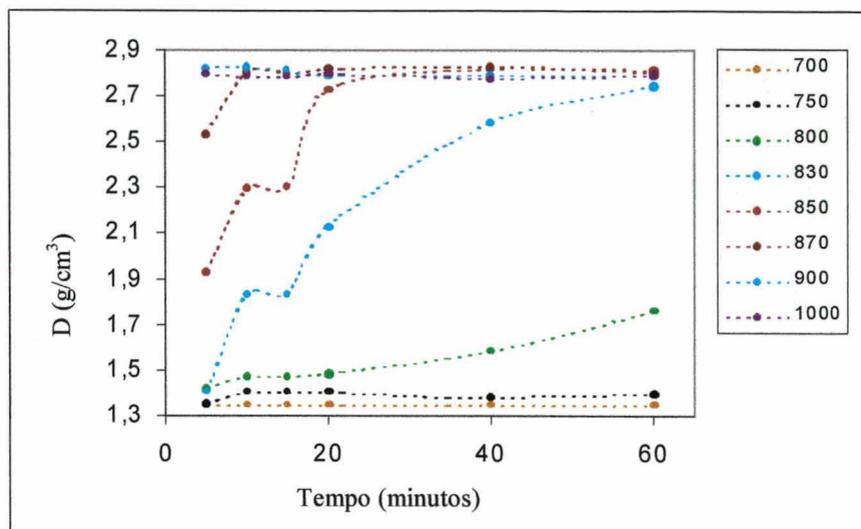
**FIGURA 5.38** Difratomogramas de raios-x do vitrocerâmico sinterizado a 900 °C por 15 minutos, utilizando-se vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO e diferentes taxas de aquecimento.

Apesar de existir uma forte relação entre a taxa de aquecimento e o comportamento de cristalização, não foi verificado um efeito considerável desta variável sobre a curva de densificação. O produto final apresentou densidade similar para amostras sinterizadas com baixa ou elevada taxa de aquecimento (Figura 5.39).



**FIGURA 5.39** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO considerando-se diferentes taxas de aquecimento.

**(c) Relação entre tempo e temperatura:** um dos parâmetros fundamentais para o controle da microestrutura final obtida para vitrocerâmicos sinterizados é o tempo de permanência na temperatura de sinterização. A curva de variação da densidade em função do tempo (Figura 5.40) pode ser utilizada para confirmar a influência do tempo sobre o processo de sinterização. Esta influência é maior para temperaturas menores. Para temperaturas elevadas a alta taxa de sinterização torna pouco atuante o aumento da tempo sobre o comportamento de densificação.



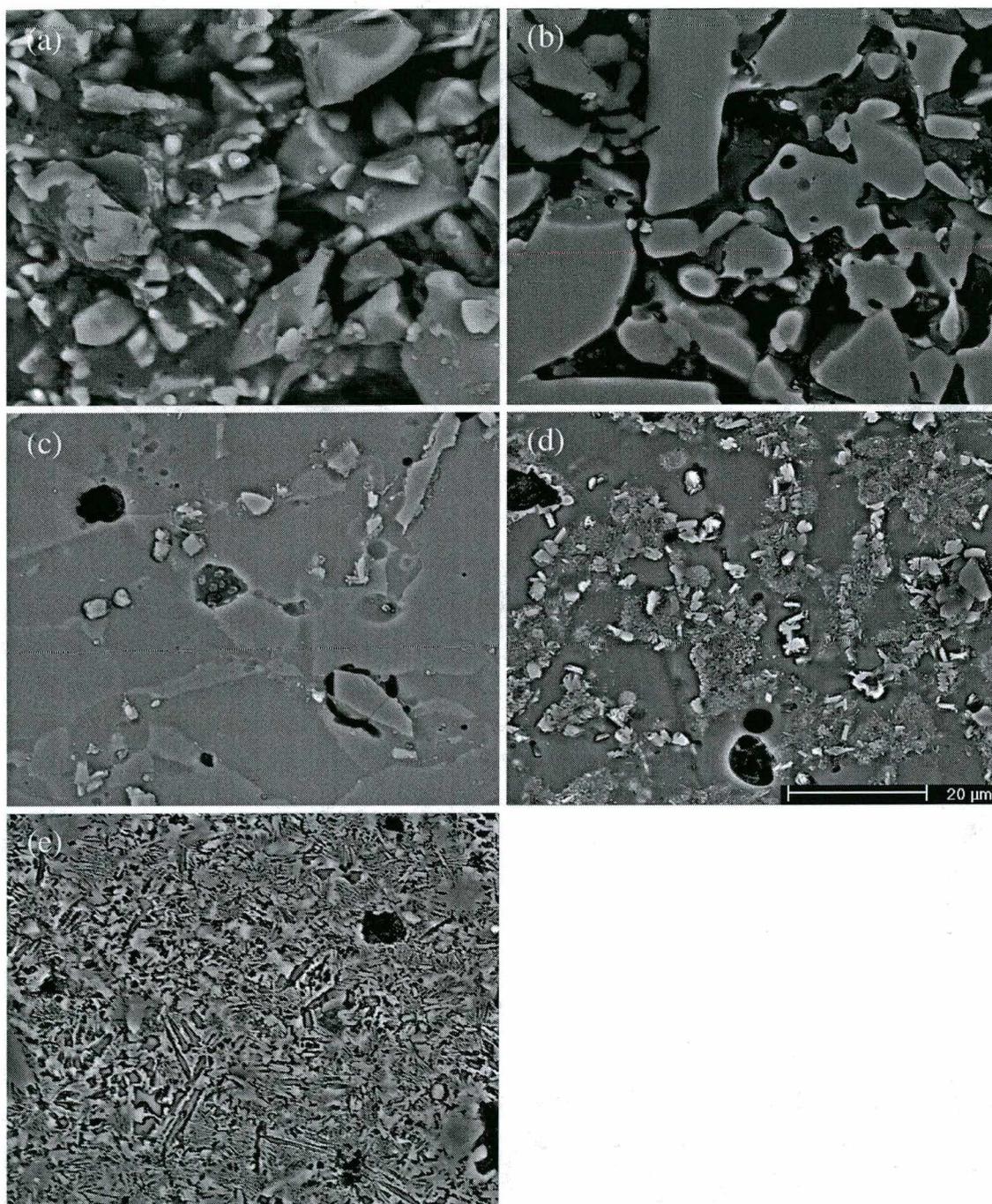
**FIGURA 5.40** Comportamento de densificação do vidro de composição  $C_{70}$  com 2,5 % ZnO em função do tempo. Taxa de aquecimento de 20 °C/min

A seqüência de micrografias apresentadas na Figura 5.41 é uma representação da importância do controle da temperatura.

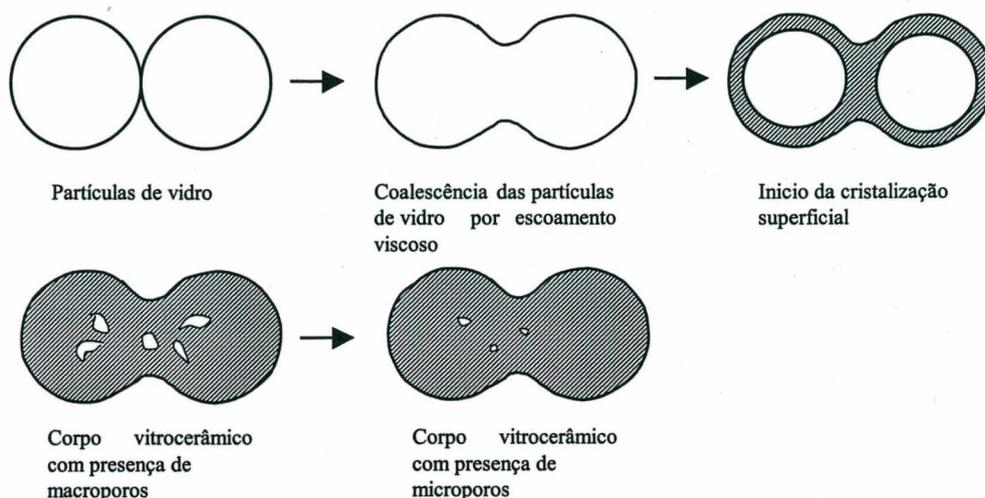
As imagens mostram que a formação de fase líquida, evidenciada pelo arredondamento das partículas e a formação de contatos entre elas, tem início em uma temperatura inferior àquela em que se inicia a cristalização. Este comportamento é citado como ideal para favorecer a densificação máxima do vitrocerâmico (SILIGARDI, 1999).

No entanto, a densificação resultante da sinterização ocorre em um intervalo estreito de temperatura e este intervalo encontra-se bastante próximo à temperatura nas quais tem início a cristalização. Assim, espera-se que seja necessário um controle rígido do tratamento térmico para evitar a interferência de um mecanismo sobre o outro.

A seqüência de micrografias mostra um mecanismo de densificação e cristalização bastante similar ao apresentado por Watanabe (WATANABE, 1985). Este modelo, representado esquematicamente pela Figura 5.42, pode ser utilizado para explicar a formação de porosidade residual como consequência da cristalização.



**FIGURA 5.41** Sequência de sinterização do vidro C<sub>70</sub>, taxa de aquecimento de 20 °C/min. (a) 830 °C; (b) 850 °C; (c) 870 °C; (d) 900 °C; (e) 1100 °C



**FIGURA 5.42** Esquema do processo de densificação e cristalização do pó de vidro (WATANABE, 1985).

Como foi visto, a influência do tempo de permanência está diretamente associada com a temperatura (Figura 5.40), tornando interessante a análise da influência da relação tempo-temperatura para o controle tanto da cristalização como da sinterização.

Quanto ao comportamento de cristalização, o melhor método para representar a relação entre cristalização, tempo e temperatura é a construção da curva TTT (Figura.5.43). Nesta curva podem ser identificadas as condições de tempo e temperatura que resultam em um material cristalizado, permitindo, assim, definir de forma adequada as condições ideais de tratamento térmico a serem empregadas.

A Figura 5.43 apresenta a curva TTT do sistema estudado. Os pontos pretos preenchidos correspondem a condições de tratamento térmico que resultaram em maior cristalização; os pontos vazados, a sistemas em que a cristalização não foi identificada por difração de raios-x.; os pontos cinzas, a situações intermediárias.

Deve-se ressaltar que variações, tanto na taxa de aquecimento quanto na granulometria do pó utilizado, resultarão em mudanças na curva TTT.

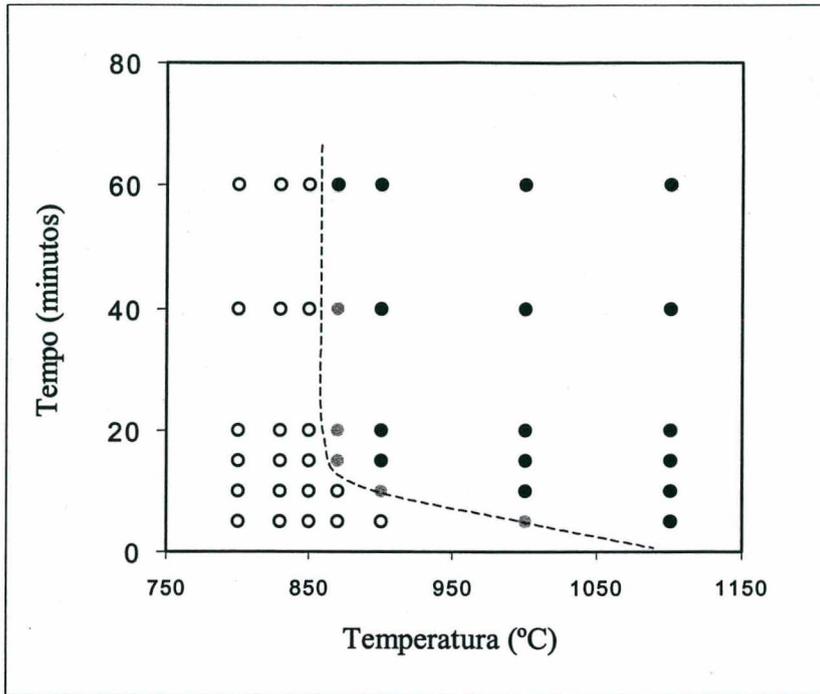


FIGURA 5.43 Curva TTT do vidro de composição C<sub>70</sub> com 2,5 % ZnO.

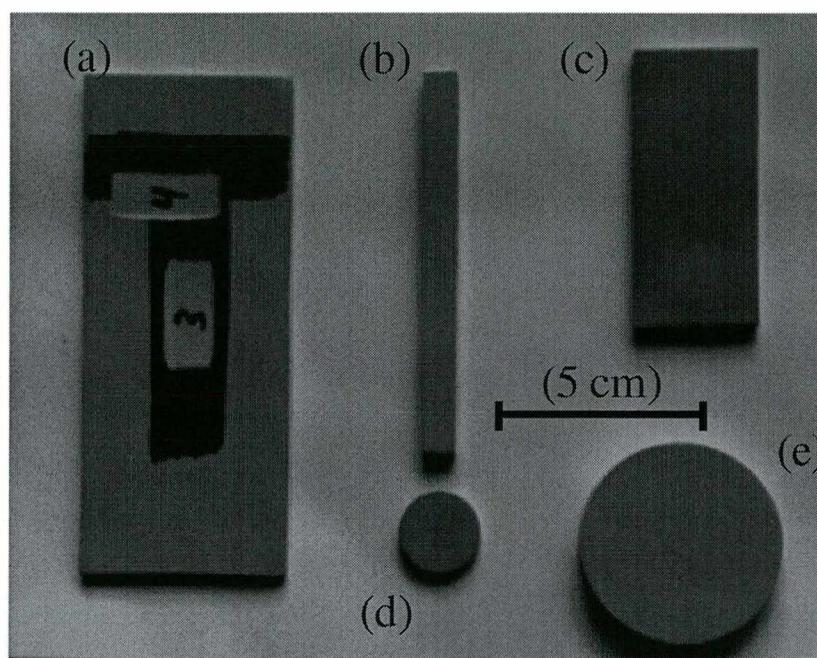
### 5.13 Caracterização do material obtido

Os vitrocerâmicos de condições C<sub>70</sub> com adição de 2,5 % de ZnO, obtidos por sinterização em tratamento térmico realizado a 950 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de patamar de 15 minutos, foram selecionados para a caracterização tanto química como física. Para cada condição foram preparadas amostras nas dimensões e formatos adequados a cada tipo de ensaio (Figura 5.44)

Esta caracterização físico-química teve como principais objetivos: a verificação da influência do aumento da temperatura de tratamento térmico sobre diferentes propriedades dos vitrocerâmicos; a comparação das propriedades do vitrocerâmico obtido neste trabalho com as de outros vitrocerâmicos; a comparação das propriedades dos vitrocerâmicos obtidos com a de materiais utilizados como revestimento.

Apesar das duas amostras terem sido obtidas por tratamento térmico em temperaturas distintas, observa-se, pela análise das duas primeiras colunas da tabela 5.8, que os valores de

densidade alcançados e cristalinidade apresentaram resultados bastante próximos. Isto indica que o uso de temperaturas elevadas para o tratamento térmico não trouxe como benefício a densificação nem o aumento da cristalinidade. Pelo contrário, ocorreu uma ligeira redução desta. Assim, não se poderia esperar uma diferença significativa no comportamento dos materiais obtidos por tratamento térmico em diferentes temperaturas.



**FIGURA 5.44** Corpos de prova preparados para os ensaios físicos: (a) resistência a abrasão profunda; (b) resistência à fratura; (c) resistência ao risco; (d) medidas de densidade; (e) módulo de elasticidade.

Estes resultados confirmam, como já havia sido observado no item 5.12, que o tratamento térmico ideal para a obtenção do vitrocerâmico não deve ultrapassar a temperatura de 1000 °C, pois pode resultar em um aumento de custo de processo sem trazer benefícios para o produto final.

A comparação dos resultados obtidos, para o vitrocerâmico deste trabalho, com os apresentados para vitrocerâmicos contendo  $ZrO_2$ , vitrocerâmicos de resíduos industriais, vitrocerâmicos do sistema  $Li_2O-ZrO_2-SiO_2$ , e produtos comerciais como neoparies, mostra que o

vitrocerâmico produzido a partir da combinação de escórias e cinzas volantes apresenta, de maneira geral, propriedades compatíveis ou superiores às de outros vitrocerâmicos ou produtos comerciais.

Como característica negativa, deve ser citada a baixa resistência do vitrocerâmico ao ataque ácido. Este efeito já era esperado, em função do elevado caráter básico do sistema.

O vitrocerâmico obtido apresenta resistência mecânica e tenacidade à fratura semelhante aos valores obtidos para outros vitrocerâmicos. Valores superiores destes parâmetros poderão ser alcançados através de ajustes de processo que permitam uma melhor relação entre aumento da cristalinidade e redução da porosidade.

Por último, o maior destaque deve ser dado aos valores de propriedades associadas com a resistência superficial, isto é, a resistência ao risco e à abrasão profunda. Os valores obtidos são significativos indicando que estes materiais podem ser utilizados em condições de elevada abrasão. A presença majoritária de fases cristalinas, pouco citadas na literatura e incomuns em produtos cerâmicos para revestimentos, tem como característica marcante a elevada resistência à abrasão.

**TABELA 5.8** Propriedades do vitrocerâmico em estudo. Temperatura de sinterização de 950 °C e 1100 °C. Valores comparativos de Marmore, Granito, Neoparies e Porcelanato.

Propriedade	Vitrocerâmico		Materiais de referência - Vitrocerâmicos				Materiais de referência - Comercial			
			1	2	3	4	M	G	NP	GP
T(°C) de sinterização	950	1100								
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,81±0,02	2,79±0,02	3,66-3,90		2,95	2,61	2,69	2,70	2,70	2,37
Cristalinidade	68	62				51-56			40	<40
$\sigma_f$ (MPa)	125 ± 8	125 ± 10	57-82			149-157	14-16	27	50	73
E (Gpa)	93 ± 3	95 ± 2		42-106	121-134	107-113	27-82	42-60	51	65-72
$K_{Ic}$ (MPa/m <sup>1/2</sup> )	1,06±0,06	1,13±0,06	0,89-2,98	0,7-2,1	1,5					
Abrasão Profunda (mm <sup>3</sup> )	112 ± 2	114 ± 2				34-35	609-650	142		120-150
Resistência ao risco										
100 g (N/mm <sup>2</sup> )	9607,6	8110,1								
500 g (N/mm <sup>2</sup> )	9158,3	8234,9				29293,2		2431,85	736,42	1492,43
Resistência química										
Ácido (% em peso)	0,16	0,3				0,06	5,8	0,15	0,08	0,01
Base (% em peso)	0,005	0,005				0,36	0,005-8,9	0,10	0,05	0,03
CET (25-325) (10 <sup>-60</sup> .K <sup>-1</sup> )	5,38	5,2	11,7-13,3		9	10	12-19	19,8		8,3

1- Vitrocerâmico contendo ZrO<sub>2</sub> (SRIDHARAN, 1995); 2 e 3- Vitrocerâmico de resíduos industriais (ROMERO, 1999a) (BARBIERI, 1999); 4 – Vitrocerâmicos do sistema Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; M – Mármore; G - Granito; NP - Neoparies; GP – Grês-Porcelanato (OLIVEIRA, 1998; OLIVEIRA, 1997).

## Conclusões

### Quanto aos procedimentos de caracterização do comportamento de cristalização dos vidros de resíduos

- O uso do diagrama de equilíbrio quaternário CMAS, para estudar o comportamento de fusão de um vidro de resíduos e prever as fases cristalinas formadas durante a cristalização é um procedimento adequado. Esta metodologia pode ser seguida mesmo quando se considera que o material estudado apresenta um elevado teor de componentes secundários, ou minoritários, que não são considerados na análise. Os valores de temperatura de fusão da mistura de matérias-primas e a definição das fases cristalinas que deveriam ser originadas são coerentes com os resultados obtidos por ATD e difratometria de raios-x.
- O uso da análise térmica diferencial, empregando o material em forma de pó, fornece informações importantes sobre o comportamento do vidro durante o aquecimento. Entretanto, a variação da temperatura de máximo do pico exotérmico com a mudança de parâmetros de ensaio (taxa de aquecimento e granulometria) impediu, em princípio, a utilização dos valores determinados como valores ótimos. Assim, com base nos resultados não é possível definir com precisão o valor da temperatura de máxima taxa de cristalização do sistema.
- É possível a determinação dos valores de temperatura de início da cristalização, de máxima taxa de cristalização e de energia de ativação, utilizando-se como princípio a medição do tamanho da camada cristalizada em função das variáveis tempo e temperatura. Os valores obtidos não coincidem com aqueles obtidos por ATD. As diferenças entre os resultados obtidos pelos dois métodos estão relacionados, principalmente, com a forma com que as amostras são utilizadas (monolito ou pó) e com a taxa de aquecimento aplicada em cada método.

- A técnica a ser utilizada para prever o comportamento de cristalização de um sistema deve ser escolhida tendo como base o processo a ser utilizado na produção do vitrocerâmico. Para vitrocerâmicos sinterizados mostrou-se vantajoso o uso da análise térmica diferencial como maior fonte de informações.
- Os difratogramas de raios-x dos vitrocerâmicos sinterizados ou monolíticos são semelhantes quando analisados do ponto de vista qualitativo, mas não quantitativo, mostrando que a área superficial tem influência sobre o volume cristalizado de cada fase.
- Os resultados obtidos para a análise quantitativa por difração de raios-x são importantes, mas as dificuldades encontradas no uso desta técnica, relativas à obtenção de padrões e à definição dos picos para análise, em função do elevado número de fases presentes, restringem o seu uso para o controle de processo.
- A mesma análise quantitativa é definida como procedimento adequado para identificar o teor de fase cristalina final do vitrocerâmico, o que pode ser utilizado como resultado importante na avaliação de propriedades dos materiais.
- A construção de curvas TTT, utilizando a difração de raios-x, mostrou-se uma técnica satisfatória para o controle de processo, visto que são utilizados resultados apenas qualitativos.

### **Quanto à obtenção de vidros e vitrocerâmicos utilizando resíduos industriais**

- A obtenção de vidros utilizando como única matéria-prima a escória de alto-forno é inviável em função do elevado efeito corrosivo deste material sobre os refratários durante o aquecimento. Por sua vez a inviabilidade do uso apenas das cinzas volantes é justificada pelo alto teor de ferro presente neste material e pela temperatura de fusão apresentada por esta, superior a 1600 °C.
- A combinação de cinzas volantes e escória de alto-forno traz como vantagens para a composição  $C_{70}$  a possibilidade de reduzir o efeito corrosivo dos refratários. Esta combinação de resíduos resulta em um vidro de viscosidade adequada para o envase. O principal efeito negativo foi a obtenção de um vidro de coloração escura, decorrente da introdução de um elevado teor de ferro.

- O uso de diferentes aditivos na formulação do vidro de composição  $C_{70}$  não interferiu no mecanismo de cristalização, que é predominantemente de superfície para todos os aditivos empregados. Em alguns casos, estes aditivos influenciaram na velocidade de cristalização e na morfologia dos cristais formados;
- Nenhum dos aditivos empregados promoveu a cristalização volumétrica. O uso de ZnO interfere pouco no comportamento de cristalização, mas atua favorecendo a densificação, o que deve estar associado com a redução da viscosidade do sistema. O  $ZrO_2$ , nas proporções utilizadas, não favoreceu a formação de precipitados que poderiam levar a cristalização volumétrica, mas atuou como inibidor da cristalização. Por fim, o  $TiO_2$  interferiu tanto no volume de fase cristalina final, como também na proporção entre as fases;
- Apesar dos aditivos interferirem de forma diferenciada sobre o comportamento de cristalização, não levaram a uma modificação acentuada da taxa de cristalização, o que pode ser explicado pela facilidade natural do sistema  $C_{70}$  cristalizar;
- Para estas análises, não foi encontrado um parâmetro significativo que definisse as vantagens de um vidro sobre o outro. A energia de ativação para cristalização apresentou valores bastante próximos. A taxa de cristalização determinada com base em peças monolíticas, também apresentou resultados semelhantes, com exceção da composição contendo  $ZrO_2$ , na qual se evidenciou o efeito deste aditivo na redução da taxa de cristalização;
- O uso de ZnO, apesar de não interferir significativamente no comportamento de cristalização, mostrou-se como a melhor alternativa para favorecer a densificação do sistema. A análise deste comportamento permite concluir que, para o sistema em estudo, mais importante que favorecer a cristalização é reduzir a viscosidade para uma melhor densificação durante a sinterização.

### **Quanto à produção do vitrocerâmico em escala ampliada**

- Na obtenção de vidros, utilizando-se resíduos ricos em carbono e enxofre, o controle da taxa de aquecimento da mistura e da atmosfera do forno são fundamentais. Atmosferas redutoras, resultantes da presença de elevados teores de carbono, resultam na formação de sulfetos de ferro que alteram a coloração do vidro e o seu comportamento de cristalização.

- Em processos industriais onde as matérias-primas são aquecidas rapidamente é fundamental a introdução de uma etapa de calcinação para a eliminação tanto do carbono como do enxofre.
- O comportamento de sinterização e cristalização do vidro é fortemente influenciado pelas seguintes variáveis de processo: granulometria do pó, taxa de aquecimento, tempo de permanência na temperatura de cristalização e temperatura de tratamento térmico de cristalização. Estas variáveis têm influência direta sobre: o tamanho e distribuição dos poros; morfologia e dimensão dos cristais formados; volume de fase cristalina formada.

### **Quanto ao comportamento mecânico do vitrocerâmico obtido**

- O vitrocerâmico obtido apresenta resistência mecânica e tenacidade à fratura semelhante aos valores obtidos para outros vitrocerâmicos. Valores superiores destes parâmetros poderão ser alcançados através de ajustes de processo que permitam uma melhor relação entre aumento da cristalinidade e redução da porosidade.
- O maior destaque deve ser dado aos valores de propriedades associadas com a resistência superficial, que são a resistência ao risco e à abrasão profunda. Os valores obtidos são significativos indicando que estes materiais podem ser utilizados em condições de elevada abrasão. A presença majoritária de fases cristalinas, pouco citadas na literatura, e incomuns em produtos cerâmicos para revestimentos, como a gehlenita e a arkemanita, tem como principal característica a elevada resistência à abrasão.

### **Como sugestões para dar prosseguimento ao presente estudo, tem-se:**

- Estudar a relação entre o uso de aditivos e a viscosidade do vidro, associando-se estas medidas ao comportamento de sinterização e cristalização. A determinação da viscosidade pode ser utilizada para confirmar a hipótese de que o uso de aditivos que reduzam a viscosidade tem efeito fundamental no comportamento de sinterização do vidro;

- Estudar os efeitos de perda de forma durante o tratamento térmico de sinterização/cristalização e a relação desta perda com a viscosidade do vidro e o volume de fase líquida formada em função da temperatura de aquecimento.
- Obter vidros com diferentes composições, permitindo a produção de vitrocerâmicos com diferentes proporções entre os teores de gehlenita, anortita e diopsita. O material pode ser utilizado para avaliar o efeito de cada uma das fases sobre o comportamento mecânico do vitrocerâmico;
- Complementar o estudo do comportamento físico-químico do vitrocerâmico, procurando mostrar a relação entre parâmetros microestruturais e propriedades dos materiais. Como parâmetros importantes, são considerados: o volume de poros residuais; o tamanho destes poros; o volume de fase vítrea residual.

## Referências Bibliográficas

- AGARWAL, G.; SPEYER, R.F. Devitrification hardening of cupola slag glass with CaO and SiO<sub>2</sub> additions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.135, 95-104, 1991.
- AGARWAL, G.; SPEYER, R.F. et al. Crystallization behavior of cupola slag glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.130, 187-97, 1991.
- BALDI, G., GENERALI, E., LEONELLI, C. et al. Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application. **Journal of Materials Science**, v.30, 3251-55, 1995.
- BARBIERI, L. et al. Kinetic study of surface nucleated MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. **Journal of Thermal Analysis**, v.38, 2639-47, 1992.
- BARBIERI, L.; MANFREDINI, T.; PAGANELLI, M.; PELLACANI, J.A. Microstructure and thermal properties in the RO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R= Ca, Sr, Ba, Zn) glass ceramic systems. XVI congresso Internacional del vidrio. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrios**, 31C, 27-32, 1992.
- BARBIERI, L. et al. Non-isothermal kinetic equations applied to crystallization of glasses. **Thermochimica Acta**, v.227, 125-33, 1993.
- BARBIERI, L.; CORADI, A.B.; LEONELLI, C.; et al. Effect of TiO<sub>2</sub> addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass-ceramics. **Materials Research Bulletin**, 32, [6], 637-48, 1997.
- BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; MANFREDINI, T.; et al. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. **FUEL**, 78, 271-6, 1999.
- BARSOU, M.W. Sintering and grain growth. **Fundamentals of ceramics**. McGraw-Hill, 1997, 331-89

- BOCCACCINI, A.R.; ONDRACEK, G. Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder. **Glastech. Ber.**, 65, 3, 73-8, 1992.
- BOCCACCINI, A.R.; KÖPF, M.; STUMPF, W. Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators. **Ceramics International**, 21, 231-35, 1995.
- BOCCACCINI, A.R.; PETITMERMET, M.; WINTERMANTEL, E. Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash. **The American Ceramic Society Bulletin**, 75-8, 1997.
- BUDD, M.I. Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. **Journal of Materials Science**, 28, 1007-14, 1993.
- CASTRO, L. F.A. et al. **Controle e otimização de escória no alto-forno**. 1ª edição. Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, 1989.
- CHENG, K.; WAM, J.; LIANG, K. Differential thermal analysis on the crystallization kinetics of K<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-F glass. **Journal of the American Ceramic Society**, 82, [5], 1212-16, 1999
- CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. Microstructure. **Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering**, Wiley, 1997, 351-499.
- CHUNG, F.H. Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of applied Crystallography**, 7, 519-25, 1974.
- CIOFFI, R.; PERNICE, P. et al. Nucleation and crystal growth in a fly-ash derived glass. **Journal of Materials Science**, v.28, 6591-4, 1993.
- CIOFFI, R.; PERNICE, P. et al. Glass-Ceramic from fly-ash with added MgO and TiO<sub>2</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v.14, 517-21, 1994.
- CLARK, T.J.; REED, J.S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, 69, [11], 837-46, 1986.
- CUMPSTON, B.; SHADMAN, F et al. Utilization of coal-ash minerals for technological ceramics. **Journal of Materials Science**, v.27, 1781-4, 1992.

- CUTLER, I.B.; HENRICHSEN, R.B. Effect of particle shape on the kinetics of sintering of glass. **Journal of American Ceramic Society**, Discussions and notes, 53,7,406, 1970
- DAVIES, M. W. et al. Slagceram: A glass ceramic from blast-furnace slag. **Journal of the Iron and Steel Institute**, abril, 348-70, 1970.
- DOREMUS, R.H. Glass formation. **Glass Science**. 2<sup>a</sup> edição, New York: John wiley & Sons Inc., 1994, 13-25.
- DOREMUS, R.H. Optical absorption in glasses. **Glass Science**. 2<sup>a</sup> edição, New York: John wiley & Sons Inc., 1994, 306-20.
- DUAN, R.G.; LIANG, K.M.; GU, S.R. Effect of changing TiO<sub>2</sub> content on structure and crystallization of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, 18, 1729-35, 1998.
- EILEEN, J. G.; SUBHASH, H.R. Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v.19, 1760-6, 1984.
- FEIJÃO, J.F.M., ALARCON, O. E.; et al. Estudo do mecanismo de abrasão de pavimentos cerâmicos utilizando a técnica esclerométrica. **Cerâmica**, 42, [275], 205-8, 1996.
- FELTZ, A. Amorphous and vitreous state of inorganic substances. **Amorphous Inorganic Materials and Glasses**. VCH Publishers, Inc., New York, NY, 1993, 7-152.
- FREDERICCI, C. **Vitro-cerâmicas a partir de escória de alto-forno**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1996.
- GERASUL, Publicação interna, 1999.
- GERMAN, R.M. Liquid-phase sintering. **Sintering theory and practice**, Wiley-Interscience publication, 1996, 225-312.
- GIESS, E.A.; FLETCHER, J.P.; HERRON, L.W. Isothermal sintering of cordierite-type glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, 67, [8], 549-52, 1984.
- GRIMSHAW, R.W. The chemical and mineralogical composition of ceramic raw materials. **The Chemistry and Physics of Clays**. Ernest Benn Limited, Grã Bretanha, 1971, 272-358.

GUTZOW, A. K., et al. Synthesis of wall-covering glass-ceramics from waste raw materials. **Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.**, v.67, n 8, 227-30, 1994.

GUTZOW, I., SCHMELZER, J. State of aggregation thermodynamic phase, phase transformations and the vitreous state. **The vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. 1ª edição, Berlin: Springer, 1995, 5-62.

HERMAN, D. Glass and glass-ceramic binder obtained from waste material for binding alundum abrasive grains into grinding wheels. **Ceramics International**, 24, 515-20, 1998.

HING, P.; SINHA, V.; LING, P.B. The effect of some processing parameters on the sinterability, microstructures and properties of sintered cordierite glass ceramics. **Journal of Materials Processing Technology**, 63, 604-9, 1997.

IBS Instituto Brasileiro de Siderurgia. Inventário e destino da geração de escórias siderúrgicas no Brasil. **Estudo sobre o uso de escórias**. 1998.

JAMES, P.F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.73, 517-0, 1985.

JEAN, J.H.; GUPTA, T.K. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system: particle size effect. **Journal of Materials Science**, 27, 4967-73, 1992.

JEAN, J.H.; GUPTA, T.K. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system. **Journal of Materials Science**, 27, 1575-84, 1992.

KARAMANOV, A.; CANRALINI, C.; PELINO, M.; HREGLICH, A. Kinetics of phase formation in jarosite glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 19, 527-33, 1999.

KIM, H.S.; RAWLINGS, R.D.; ROGERS, P.S. Sintering and crystallization phenomena in silceram glass. **Journal of Materials Science**, 24, 1025-37, 1989.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. Grain growth, sintering and vitrification. **Introduction to Ceramics**, 2nd edition, John Wiley and sons, New York, 1976, 449-516.

KRUCHININ, Y. D. Some physicochemical conditions favoring the production of castable acid-resistant and wear-resistant materials from blast furnace slag. **Translated from Neorganicheskie Materialy**, v.2, n 9, 1678-83, 1966.

- LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. et al. Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors. **Journal of Materials Science**, v.26, 5041-6, 1991
- LIRA, C.; NASCIMENTO, R.M.; PANDINI, L.; et al. Microestrutura e propriedades de um vitroceramico sinterizado a partir do sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  – Um estudo comparativo. **Anais do 44 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, CD-rom, 1999.
- MANFREDINI, T., LEONELLI, C. Los materiales vitrocerámicos, estructura, propiedades y aplicaciones. Parte I: aspectos teóricos. **Cerámica Información**, 258, 53-7, 1998
- MARABINI, A.M.; PLESCIA, P.; MACCARI, D.; et al. New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre. **International Journal of Mineral Processing**, 53, 121-34, 1998.
- MARGHUSSIAN, V.K; ARJOMANDNIA, S. Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on nucleation of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-(R}_2\text{O, Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$  glass ceramics. **Physics and chemistry of glasses**, 39, [4], 246-51, 1998.
- MAROTTA, A. et al. Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves. **Journal of Materials Science**, v.17, 105-8, 1982.
- MAVRIDIS, F. **Utilizzo di sistemi vitroceramici nella preparazioni di impasti da gres porcellanato**. Tesis di laurea. Università degli studi di Modena, 1996.
- Mc MILLAN, P.W. **Glass Ceramics**, American Press, 1964.
- MUKHAMEDZHANOVA, M. T.; IRKAKHODZHAeva, A. P. Slag waste in the production of glass crystallite. **Glass and Ceramics**, v.52, 129-30, 1995.
- NAVARRO, J.Ma. F. Propriedades opticas. **El Vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 1991, 452-555.
- NEVES, E. **Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- OLIVEIRA, A. P.N. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema  $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}$** . Modena, Itália, 1998. Tese. Università Degli Studi di Modena.

- OLIVEIRA, A.P.N. Sintering, crystallization and properties of a  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  glass-ceramic for ceramic tile applications. *Qualicer 98*, PGI 193-204, 1998.
- ÖVERÇOGLU, M.L.; KUBAN, B.; OZER, H. Characterization and crystallization kinetics of a diopside-based glass-ceramic developed from glass industry raw materials. **Journal of the European Ceramic Society**, 17, 957-62, 1997.
- ÖVERÇOGLU, M.L. Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100 °C. **Journal of the European Ceramic Society**, 18, 161-8, 1998.
- PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. **Glass Technology**, v.35, n 3, 116-27, 1994.
- PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics. Part 2. Joining, minor applications and future. **Glass Technology**, v.35, n 4, 171-82, 1994.
- PAUL, A. Glass Formation. **Chemistry of Glass**, New York: Chapman and Hall, 1982, 1 – 15.
- PEREZ, M.R. **Procesado y caracterización de nuevos vidrios y materiales vitroceramicos obtenidos por reciclado de residuos industriales de goethita**. Tesis doctoral – Instituto E. Torroja de Ciencias de la construcción – Universidad de Alcala de Henares, Madrid, 1995.
- RABINOVICH, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, 20, 4259-97, 1985.
- RAY, C.S.; YANG, Q.; HUANG, W.; DAY, D.E. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, 79, [12], 3155-60, 1996.
- ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes. **Journal of the European Ceramic Society**, 18, 153-60, 1998.
- ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the  $\text{Na}_2\text{O-CaO-ZnO-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system derived from a goethite waste. **Journal of the American Ceramic Society**, 82, 5, 1313-17, 1999.

- ROMERO, M.; RAWLINGS, R.D.; RINCÓN, J.Ma. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration. **Journal of European Ceramic Society**, v19, 2049-58, 1999.
- ROMERO, M.; RINCÓN, J.Ma.; BOCCACCINI, A.R. Materiales de construcción a partir de la vitrificación devitrificación controlada de residuos industriales inorgánicos. **Ceramic News**, 7, 1, 10-5, 2000
- SILIGARDI, C.; LEONELLI, C.; BALDI, G.; GENERALI, E. Studio di sinterizzazione di polveri di fritte vetro-ceramiche. **Ceramica Informazione**, dicembre, 929-32, 1999.
- SIMMONS, C.J.; BAYOUMI, O.H. **Experimental Techniques of Glass Science**. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1993, 101-27.
- SLAG ATLAS. Prepared by the Committee for Fundamental Metallurgy. Edited by the Verein Deutscher Eisenhütte . Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf 1981.
- SRIDHARAN, S.; TOMOZAWA, M. Toughening of glass-ceramics by both transformable and transformed zirconia. **Journal of Non Crystalline Solids**, 182, 262-70, 1995
- STRNAD, Z. Survey of manufactured glass-ceramics materials, their properties and use. **Glass-Ceramic Materials**, New york, 1986, 185-254.
- STRNAD, Z. The properties os glass ceramic materials. **Glass-Ceramic Materials**, New york, 1986, 166-82.
- TANG, S.; LIANG, Z. et al. Studies on the antimony containing slag glass ceramic. **Journal of the American Ceramics Society**, v.75, n 2, 440-46, 1992.
- TANG, S.; LIANG, Z. et al. Crystallization heat treatment of an antimony containing slag glass ceramic. **Glass Technol.**, v.36, n 2, 61-64, 1995.
- TASHIRO, M. Crystallization of glasses: science and technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 73, 575-84, 1985.
- TOPPING, J. A. The fabrication of glass-ceramic materials based on blast furnace slag – A review. **Journal of the Canadian Ceramic Society**, v.45, 63-7, 1976.

VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of the glassy state. **Fundamentals of inorganic glasses**, New York: Academic press, inc, 1994, 13 – 25.

VARSHNEYA, A.K. Glass formation principles. **Fundamentals of inorganic glasses**, New York: Academic press, inc., 1994, 27 – 59.

VOGEL, W. Freezing of a melt to a vitreous solid. **Chemistry of Glass**, Ohio: The American Ceramic Society, 1985, 16 – 24.

WANG, M. C., HON, M. H. Preparation of  $\beta$ -Spodumen glass-ceramics from blast furnace slag. **Journal of the Ceramic Society of Japan, Intl. Edition**, v.98, 634-8, 1990.

WARPECHOWSKI, N.I.; et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. [Nelii@pampa.tche.br](mailto:Nelii@pampa.tche.br), 2000

WATANABE, K.; GIESS, E.A. Coalescence and crystallization in powdered high-cordierite ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) glass. **Journal of the American Ceramic Society**, 68, [4], C102-C103, 1985.

WILLIAMSON, J.; TIPPLE, A.J.; ROGERS, P.S. Influence of iron oxides on kinetics of crystal growth in  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  glasses. **Journal of the Iron and Steel Institute**, september, 898-903, 1968.

[WWW.ecotrader.net/](http://WWW.ecotrader.net/) . Escórias de alto-forno como una solución., 1999

XU, X.J.; Ray, C.S.; DAY, D.E. Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, 74, [5], 909-14, 1991.