ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE VITROCERÂMICOS RICOS EM FERRO OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUO DO SETOR SIDERÚRGICO

A. L. Luza, D. C. N. Fabris, E. S. Gislon, M. de M. Machado, I. T. Alves, O. R. K. Montedo*

Grupo de Pesquisa Valora, Instituto de Engenharia e Tecnologia - IDT
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC
* Av. Universitária, 1105 - Bairro Universitário, CEP 88806-000, Criciúma, SC, Brasil
e-mail: oscar.rkm@gmail.com

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de cristalização de vitrocerâmicos obtidos a partir de carepa de aço. Duas composições foram fundidas a cerca de 1350 ^{o}C. As fritas obtidas foram secas e refundidas. Cada composição foi então moída a úmido, seca e caracterizada quimicamente (fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica), estruturalmente (difratometria de raios X) e termicamente (análise termodiferencial). A seguir, os pós foram compactados e os corpos de prova foram secos e tratados termicamente em forno mufla entre 690 e 890 ^{o}C. Após, os corpos de prova cristalizados foram moídos e as fases cristalinas identificadas por difratometria de raios X. Os resultados mostraram que as principais fases cristalinas formadas foram magnetita, hematita, $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$ e $CaAl_2Fe_4O_{10}$. As energias de ativação pelo método de Kissinger foram entre 318 e 363 kJ.mol^{-1}, enquanto que o parâmetro de Avrami obtido foi entre 0,76 e 1,1.

Palavras-chave: cerâmicos, vitrocerâmicos, carepa de aço, cristalização, cinética.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial global ao longo das últimas décadas tem gerado uma grande quantidade de resíduos inorgânicos, parte da qual é tóxico e perigoso. A maioria dos resíduos industriais é depositada em aterros sanitários ou simplesmente se acumulam em áreas abertas, que é caro e ambientalmente insatisfatório, pois metais pesados são ambientalmente poluentes. É aconselhável a reutilização desses resíduos industriais ricos em metal. Portanto, é essencial encontrar uma solução para reciclar ou reutilizar os resíduos inorgânicos. Entre as diferentes metodologias de tratamento e de reciclagem que têm sido desenvolvidos para reutilizar o resíduo industrial e para imobilizar o elemento tóxico, a vitrificação é provada ser um método atraente. Se o processo de vitrificação é seguido por um tratamento térmico adequado, é possível obter vitrocerâmicos (1). Vitrocerâmicos

podem ser considerados materiais policristalinos contendo quantidades variáveis de fase vítrea residual e obtidos por meio da fusão, solidificação e cristalização controlada de vidros especialmente preparados para este objetivo (2-4). São materiais caracterizados por possuírem elevada tenacidade, resistência ao choque térmico (algumas composições), resistência ao desgaste, resistência química, etc., devido à microestrutura composta por cristais de tamanho submicrométrico aleatoriamente distribuídos por todo volume.

Desde a descoberta desta classe de materiais cerâmicos na década de 1940 por Stookey na Corning Glass Works (5), muitos sistemas têm sido estudados com base nas fases cristalinas formadas, destacando-se eucriptita-β, espodumênio-β, quartzo-β, cordierita, dissilicato de lítio, dentre outros (4). Recentemente, um novo sistema vitrocerâmico tem sido estudado, denominado LZSA (Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3), devido às seguintes propriedades: elevada resistência química, boa resistência ao choque térmico, boa resistência ao desgaste e elevado módulo de ruptura à flexão (6). Isto se deve às fases cristalinas majoritárias deste sistema, composta por cristais de solução sólida de espodumênio-β ($Li_2O.Al_2O_3.4\text{-}10SiO_2$) e de silicato de zircônio de tamanhos inferiores a 1 μm. Segundo Montedo (6), em corpos-de-prova do sistema LZSA conformados a partir do pó, a taxa de sinterização foi reduzida praticamente a zero devido ao início do processo de cristalização, impedindo a obtenção de corpos com densidade relativa superior a 95%. Além disso, não foi possível investigar parâmetros cinéticos, como a taxa de cristalização em função da temperatura, a temperatura de máxima taxa de cristalização e a velocidade de cristalização em função da temperatura.

Ampliar a faixa de temperatura entre a transição vítrea e a cristalização permitiria obter corpos mais densificados e, por conseguinte, com suas propriedades melhoradas. Determinar estas temperaturas com precisão para as várias composições estudadas permitiria aperfeiçoar esta faixa de sinterização antes da etapa de cristalização. Além disso, determinar as entalpias das transformações de fase envolvidas, principalmente a cristalização, proporcionaria fazer comparações com modelos teóricos existentes.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de cristalização de vitrocerâmicos obtidos a partir de carepa de aço.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas duas composições para os vidros com alto teor de ferro, G1 e G2, cada matéria-prima foi pesada de forma a se obter 700 g de cada composição para fusão, sendo que para elas, foram adicionados 10 g de TiO_2 como agente nucleante. Cada formulação foi homogeneizada em moinho rápido tipo "periquito", sendo retiradas amostras das composições para serem ensaiadas em dilatômetro óptico (Misura 3.32 HSM-ODHT, até 1400 ºC, 50 ºC.min^{-1}), assim determinando a temperatura para fusão. As composições foram calcinadas por 1 h a 1000 °C em forno mufla (Jung, modelo LF2312), com taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}. Após, estas composições foram moídas em moinho planetário até obtenção de um pó fino, sendo então fundidas em forno elétrico do tipo “elevador" (Jung, modelo LF0916) em cadinhos de alumina por 2 h a 1350 °C (4 ºC.min^{-1}). A seguir, cada composição foi vazada em água fria para se obter a frita, sendo as mesmas moídas a úmido em moinho rápido por 20 min e, então, peneiradas (400 mesh) em recipiente adequado. Após, cada composição foi seca em estufa estacionária de laboratório e caracterizada quimicamente por fluorescência de raios X (FRX, modelo PHILIPS PW2400), estruturalmente por difração de raios X (DRX, Shimadzu, XRD-6000) para comprovação do caráter amorfo das fritas obtidas. Amostras de cada composição foram encaminhadas para ensaio de análise termodiferencial (ATD, modelo RB 3000 - 20) para determinar os picos de cristalização e também o tratamento térmico a ser aplicado para cada composição. Com os termogramas, foram estimados os parâmetros cinéticos (energia de ativação e mecanismo de cristalização). As fases cristalinas presentes após tratamento térmico foram determinadas por difratometria de raios X (DRX, Shimadzu, XRD-6000), em um intervalo de ângulo 2θ de 10 a 65º.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

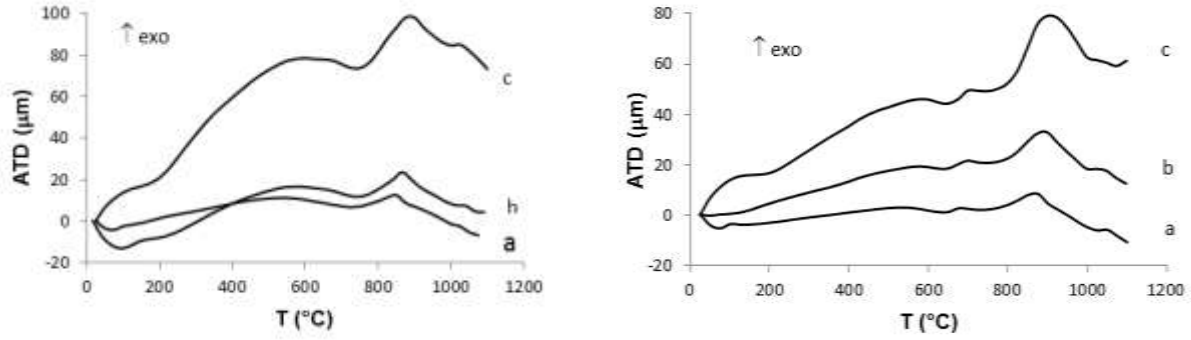
Primeiramente, a Tabela 1 mostra as formulações projetadas e as correspondentes análises químicas obtidas. Pode-se observar nesta tabela que houve algumas mudanças da formulação projetada para a obtida, destacando-se o aumento percentual da sílica e da alumina. A alumina é toda incorporada por ser um formador de rede e a sílica por ser o principal formador de rede e dissolver elementos em solução em sua estrutura de rede formando silicatos. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes nos carbonatos diminuíram seu percentual

por decomposição de CO_2 e/ou de outros gases ou por não terem sido totalmente absorvidos pela estrutura de rede do fundido. Notou-se que nem todo ferro foi dissolvido no vidro, pois ao verter o material foi notado resíduo no fundo do cadinho (o qual foi descartado), deixando claro que possivelmente esses resíduos foram a causa da diminuição do percentual dos elementos iniciais da composição. As fritas foram refundidas para maior homogeneização. A efetiva incorporação dos óxidos à frita será demonstrada nos difratogramas que serão apresentados mais adiante.

Tabela 1. Composição estequiométrica e química das formulações empregadas (% em massa).

Formulação		Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	ZnO	SiO_2	ZrO_2	B_2O_3	TiO_2
G1	Teórico	27	5,5	10,5	14,5	8	34,5	-	2	1,4
	Experimental	24,4	9,4	4,9	8,8	6,0	37,2	-	1,3	1,6
G2	Teórico	23,5	4	11	16	7	38,5	-	2	1,4
	Experimental	19,8	7,8	5,3	10,0	6,1	42,3	-	1,1	1,7

A Figura 1 mostra os termogramas das composições estudadas em diferentes taxas de aquecimento (φ).



(i) (ii)

Figura 1. Termogramas das composições G1 (i) e G2 (ii): (a) 5 °C.min^{-1}, (b) 10 °C.min^{-1} e (c) 20 °C.min^{-1}.

Assim, analisando os picos exotérmicos de cristalização, foram determinadas a temperatura para tratamento térmico e também os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e parâmetro de Avrami (η). Este último foi estimado com base no formato do pico de cristalização, a partir da equação (7,8):

$$\eta = \frac{2{,}5 * T_p^2 * R}{\Delta T_p * E_a} \quad \text{(A)}$$

onde ΔT_p é a largura a meia-altura do pico de cristalização, E_a é a energia de ativação para a cristalização, R é a constante universal dos gases (8,314 $J.K^{-1}mol^{-1}$) e T_p é a temperatura do máximo do pico de cristalização. A equação é válida desde que para diferentes taxas de aquecimento (φ) tenha-se η constante.

A Tabela 2 mostra os resultados de η obtidos, indicando mecanismo de cristalização do tipo superficial.

Tabela 2. Coeficientes de Avrami (η).

Formulação	**Coeficiente de Avrami (η)**		
	5 °C.min^{-1}	**10 °C.min^{-1}**	**20 °C.min^{-1}**
G1	0,76	0,82	0,93
G2	1,01	0,63	0,79

Para se determinar o valor de η a partir da Eq. A, o valor da energia de ativação para a cristalização, E_a, teve que ser obtido a partir do método de Kissinger (Eq. B), que se baseia no deslocamento do máximo do pico de cristalização com a variação da taxa de aquecimento (φ) (7,8):

$$\ln \varphi = -\frac{E_a}{R * T_p} + constante \quad \text{(B)}$$

onde E_a é a energia de ativação obtida pelo método de Kissinger.

Deste modo, um gráfico de ln φ versus $1/T_p$ fornece uma reta de inclinação $-E_a/R$ (Figura 2), cujos valores de E_a são mostrados na Tabela 3. A energia de ativação para a cristalização deve-se às fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico.

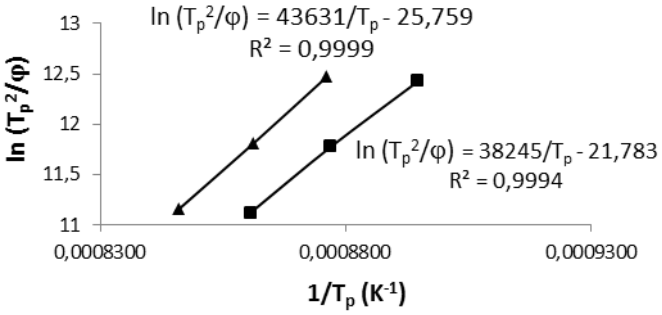


Figura 2. Método de Kissinger: ■ = G1; ▲ = G2.

Tabela 3. Energias de ativação pelo método de Kissinger.

Energia de ativação η (kJ.mol^{-1})	
G1	**G2**
318,0	362,7

As Figuras 3 e 4 mostram as fases cristalinas formadas nas composições G1 e G2, respectivamente. Os difratogramas das Figuras 3 e 4 mostram que várias fases cristalinas são desenvolvidas nas respectivas temperaturas de tratamento térmico obtidas a partir dos ATD's de cada uma das composições testadas. Investigação específica deverá ser realizada para se determinar o desenvolvimento destas fases cristalinas durante os tratamentos térmicos.

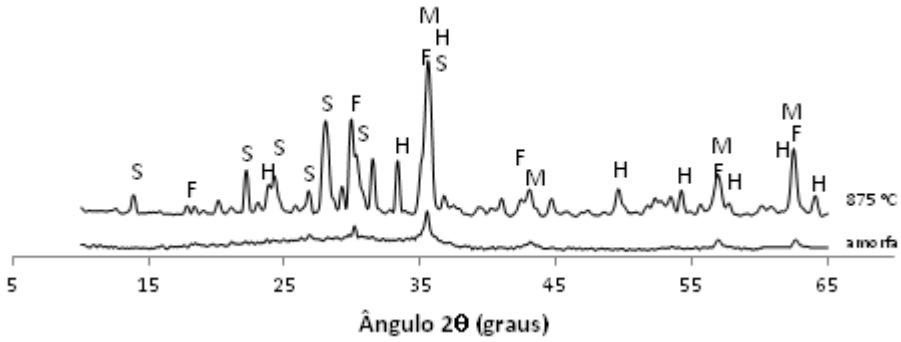


Figura 1. Difratogramas da composição G1 amorfa e tratada a 875 °C: S = Aluminato de Cálcio e Sódio; F = $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$; M = Magnetita; H = Hematita.

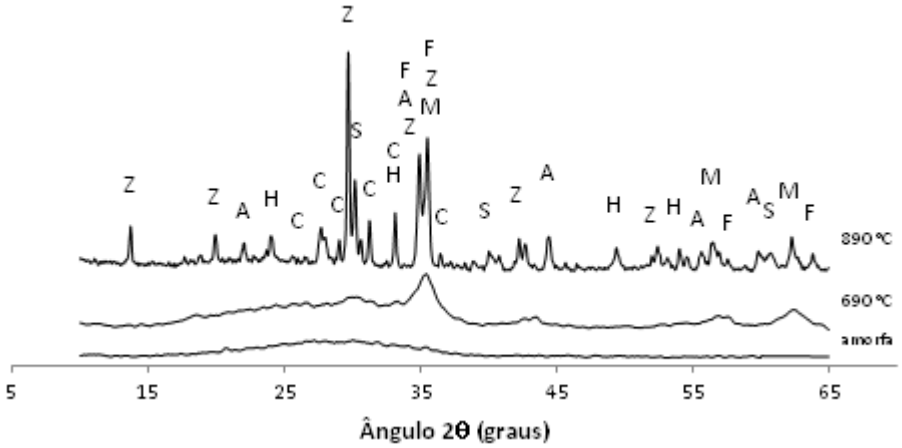


Figura 2. Difratogramas da composição G2 amorfa e tratada a 690 e 890 °C: Z = Petedunita; A = Almandina; S =Estishovita; H = Hematita; M = Magnetita; F = $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$; C = $CaAl_2Fe_4O_{10}$.

CONCLUSÃO

Ao final do estudo foi possível constatar a incorporação de 24 e 19% em massa de ferro às composições G1 e G2, respectivamente. As energias de ativação variaram de 318 kJ.mol^{-1} a 363 kJ.mol^{-1} e mecanismo de cristalização superficial para ambas (η = 1). Foram identificadas majoritariamente as fases cristalinas aluminato de cálcio e sódio, $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$, magnetita e hematita para Composição G1 e hematita, magnetita, $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$ e $CaAl_2Fe_4O_{10}$ para a Composição G2 após tratamento térmico. Os resultados mostraram que as composições investigadas podem apresentar interessantes propriedades magnéticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo suporte para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) HAN, W., Glass ceramic of high hardness and fracture toughness developed from iron-rich wastes, Acta Metall. Sin., v.22, n.3, p.181-190, 2009.
(2) ZANOTTO, E.D. Proc. 4th Int. Symp. On Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses, Stone Mountain, USA (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993) p.65.
(3) VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of inorganic glasses. New York, Academic

Press, 1994, p.13-82.

(4) STRNAD, Z. Glass Science and Technology. New York, Elsevier, 1996, p.9.

(5) PANNHORST, W. Overwiew. In: BACH, H. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Germany, Springer, 1995, p.1-12.

(6) MONTEDO, O.R.K. Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do Sistema LZSA. Florianópolis, 2005. 147p. Tese de Doutorado, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

(7) BANSAL, N.P.; DOREMUS, R.H.; BRUCE, A.J.; MOYNIHAN, C.T. Kinetics of crystallization of ZrF_4-BaF_2-LaF_3 glass by differential scanning calorimetry. J. Am. Ceram. Soc., v.66, n.4, p.233-238, 1983.

(8) RAY, C.S.; DAY, D.E. Determination the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. J. Am. Ceram. Soc., v.73, n.2, p.439-442, 1990.

STUDY OF CRYSTALLIZATION KINETICS OF IRON RICH GLASS-CERAMIC OBTAINED FROM WASTE OF STEEL INDUSTRY

ABSTRACT

The main objective of this work was to study the crystallization kinetics of glass-ceramic obtained from steel waste. Two compositions were melted at about 1350 ^oC. The obtained frits were dried and re-melted. Each composition was then ground wet, dry and chemically characterized (X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry), structurally (X-ray diffraction) and thermally (thermal differential analysis). Then the powders were compacted and the samples were dried and heat treated in a kiln between 690 and 890 ^oC. After, the crystallized bodies were ground and crystalline phases were identified by X-ray diffraction. Results showed that the main formed crystalline phases were magnetite, hematite, $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$, and $CaAl_2Fe_4O_{10}$. The activation energies by the method of Kissinger were between 318 and 363 $kJ.mol^{-1}$, whereas the Avrami parameter was obtained between 0.76 and 1.1.

Keywords: ceramics, glass-ceramics, steel waste, crystallization, kinetics.