

VITROCERÂMICOS RICOS EM FERRO OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUO DO SETOR SIDERÚRGICO

I. T. Alves^{1,2}, E. S. Gislon^{1,2}, C. A. Faller^{1,2}, P. C. Milak², F. D. Minatto², F. M. Bertan³, O. R. K. Montedo^{1,2*}

¹ Grupo de Pesquisa Valora

² Laboratório de Cerâmica Técnica - CerTec

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

³ Colorminas Colorifício e Mineração

* Av. Universitária, 1105 - Bairro Universitário, CEP 88806-000, Criciúma, SC, Brasil

e-mail: oscar.rkm@gmail.com

Resumo

A carepa apresenta elevado teor de ferro e é classificada como resíduo Classe 2 – Não Inerte (ABNT NBR 10.004:2004). Considerando sua disponibilidade, este trabalho teve como objetivo investigar vitrocerâmicos a partir deste resíduo, visando sua valorização. Influência de óxidos de lítio e de zircônio também foi avaliada. Seis formulações foram fundidas a 1350 °C e as fritas obtidas foram moídas a úmido, secas e caracterizadas: fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica, difratometria de raios X e análise termodiferencial e dilatometria. A seguir, corpos de prova compactados foram secos e tratados termicamente em forno a 950 °C. Após, os corpos de prova cristalizados foram caracterizados por diferentes técnicas: difratometria de raios X, densidade aparente e de sólidos, coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica à flexão. Resultados mostraram que os óxidos de lítio e de zircônio interferiram significativamente no comportamento térmico e estrutural dos vitrocerâmicos obtidos.

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

INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico nacional gera quantidades expressivas de vários resíduos sólidos, ou subprodutos, que têm sido destinados à reciclagem ou reaproveitamento na indústria cimentícia, por exemplo. Um destes subprodutos é conhecido como carepa de aço, ou apenas carepa, originada durante o processo de laminação do aço. Dentre as inúmeras alternativas de valorização deste resíduo destaca-se a

produção de vitrocerâmicos⁽¹⁾. De fato, a vitrificação é conhecida como uma interessante forma de imobilização de elementos tóxicos e, quando seguida de um tratamento térmico adequado, pode produzir materiais vitrocerâmicos⁽²⁾. Vitrocerâmicos são policristalinos obtidos por meio da fusão, solidificação e cristalização controlada de composições especialmente preparadas para este objetivo⁽³⁻⁴⁾. Interessantes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas podem ser obtidas a partir destes materiais, dependendo das fases cristalinas geradas a partir do vidro precursor⁽⁴⁻⁵⁾.

Luza et al.⁽¹⁾ estudaram a cinética de cristalização de duas composições vitrocerâmicas a base de carepa. Foi possível incorporar até 24% em peso de óxido de ferro ao vidro produzido por fusão que, após o tratamento térmico, gerou as fases cristalinas aluminato de cálcio e sódio, $\text{Fe}_{2.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$, hematita e magnetita. As energias de ativação variaram de $318 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $363 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o mecanismo de cristalização encontrado foi do tipo superficial. Eles concluíram que as composições investigadas poderiam apresentar interessantes propriedades magnéticas considerando as fases cristalinas desenvolvidas.

Entretanto, a temperatura de sinterização pode ser reduzida para ser empregado em aplicações de LTCC (*Low Thermal Co-fired Ceramics*) pela inclusão de óxido de lítio à composição e, por outro lado, a estabilidade térmica pode ser aumentada pela inserção de óxido de zircônio à composição.

Assim, este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar vitrocerâmicos a partir de carepa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Seis formulações de vidro com alto teor de ferro foram preparadas a partir de resíduo do setor siderúrgico (carepa de aço), alumina, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, óxido de zinco, quartzo, carbonato de lítio e dióxido de zircônio, conforme Tabela 1. A cada formulação foram adicionados 2% em peso de B_2O_3 e 2% de TiO_2 , com o objetivo de reduzir a viscosidade do fundido e atuar como agente nucleante, respetivamente. Cada formulação foi homogeneizada em moinho planetário de porcelana. As temperaturas de início de fusão de cada formulação foram determinadas por dilatométrica óptica (Misura® HSM ODHT 1400, Itália; $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar). A seguir, cada formulação foi calcinada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h em uma mufla (Jung LF2312, Brasil; $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e, após, fundida em forno elétrico tipo

elevador (Jung LF0916, Brasil; 4 °C.min⁻¹) em cadinhos de alumina por 2 h a 1350 °C.

Tabela 1. Formulações empregadas (% em peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	CaCO ₃	ZnO	ZrO ₂
G1	34,5	5,5	27,0	10,5	-	14,5	8,0	-
G2	38,5	4,0	23,5	11,0	-	16,0	7,0	-
G1L	27,5	4,5	22,0	8,0	19,5	12,0	6,5	-
G2L	31,0	3,0	19,0	8,5	19,5	13,0	6,0	-
G1Z	31,0	5,0	24,5	9,5	-	13,5	7,5	9,0
G2Z	35,0	3,5	21,5	9,5	-	14,5	7,0	9,0

Os fundidos foram vazados em água a temperatura ambiente obtendo-se fritas. Cada frita foi moída a úmido em moinho planetário por 20 min e, então, peneiradas (400 mesh, 38 µm). Em seguida, cada formulação foi secada em estufa e caracterizada. O diâmetro médio de partícula foi determinado por meio de um granulômetro a laser (CILAS 1064L, França), com valores variando entre 7,84 e 12,58 µm, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Diâmetro médio de partícula das formulações empregadas (µm).

G1	G2	G1L	G2L	G1Z	G2Z
9,73	12,58	7,84	10,09	8,14	8,30

A composição química foi determinada em um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400, Holanda). Os teores dos elementos boro e lítio foram determinados em um espectrômetro de absorção atômica (Unicam Solaar 969, Reino Unido). A natureza amorfa dos vidros e as fases cristalinas obtidas após tratamento térmico de cada formulação foram determinadas por difratometria de raios X (Bruker D2 PHASER, Alemanha; radiação CuK α , 2 θ = 15 a 60°, passo de 0,04°). O comportamento térmico de cada formulação foi determinado por análise térmica diferencial (ATD, TA Instruments SDTQ 600, EUA; 10 °C.min⁻¹ em gás nitrogênio) para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) e por dilatometria óptica (Misura® HSM ODHT 1400, Itália; 10

°C.min⁻¹ em ar) para determinar a temperatura de sinterização (T_s). A seguir, os pós de cada formulação foram conformados em prensa hidráulica (650 kg/cm²). Os compactados foram tratados termicamente por 30 min a 950 °C em forno de laboratório (Fortelab FEV-1600, Brasil; 10 °C.min⁻¹). Após tratamentos térmicos, as formulações foram caracterizadas. A densidade relativa das amostras a verde e sinterizadas foi determinada relacionando-se as densidades aparente, medidas por imersão em mercúrio (princípio de Arquimedes) a 20 °C, e teórica de pós, por picnometria a gás hélio (Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e, Inglaterra). A partir dos valores de densidade aparente (ρ) e densidade real de sólidos (ρ_o), a porosidade (P) de cada corpo de prova foi determinada de acordo com a Eq. (A)⁽⁶⁾.

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_o} \quad (A)$$

A resistência à flexão dos corpos de prova foi determinada em uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC DL10000, Brasil). A dureza Knoop foi determinada em um microdurômetro (Future Tech modelo FM700, Japão). A seguir, cada amostra foi fraturada, submetida a ataque químico (HF a 2% por 25 s), lavada em água destilada e secada em estufa. Em seguida, as amostras foram recobertas com fina camada de ouro para análise da microestrutura em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Zeiss EVO MA10, Inglaterra).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, a Tabela 3 mostra as composições químicas dos vidros (fritas) obtidos. Os vidros G1 e G2 são as composições de referência estudadas anteriormente por Luza et al.⁽¹⁾. Nestas, há diferenças significativas nos teores de sílica, alumina e óxido de ferro. Importante salientar que foi possível incorporar até 24% em peso deste óxido ao vidro. Tendo como base estas composições, outras quatro foram projetadas para se obter diferentes comportamentos térmicos. Assim, pode-se também notar nesta tabela que as mudanças mais significativas se referem aos teores de óxido de lítio (Li₂O) nos vidros G1L e G2L e de óxido de zircônio (ZrO₂) nos vidros G1Z e G2Z, devido respectivamente às adições de carbonato de lítio e óxido de zircônio aos vidros G1 e G2. O efeito da adição destes óxidos aos vidros G1 e G2 será discutido a seguir.

Tabela 3. Composição química dos vidros obtidos (% em peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	ZnO	MgO	MnO	TiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂ + HfO ₂
G1	37,22	9,44	24,37	4,90	-	8,82	6,03	0,14	0,29	1,61	1,25	0,29
G2	42,32	7,81	19,78	5,26	-	10,03	6,11	0,16	0,23	1,66	1,11	0,07
G1L	33,72	12,76	17,80	3,62	10,40	8,60	6,43	0,23	0,22	1,76	0,82	<0,1
G2L	33,46	10,10	22,86	4,76	8,12	8,29	5,08	0,21	0,26	1,67	0,73	<0,1
G1Z	36,16	10,95	18,73	4,36	-	8,09	6,39	0,22	0,23	1,29	0,95	5,30
G2Z	38,13	9,00	17,90	4,12	-	8,26	5,84	0,20	0,22	1,52	1,04	5,21

A Figura 1 mostra os termogramas dos vidros obtidos. Foram identificados nos termogramas da Figura 1 vários eventos exotérmicos em cada um dos vidros investigados, devido possivelmente aos processos de cristalização, além da temperatura de transição vítrea. Estas temperaturas são mostradas na Tabela 4. A investigação das possíveis fases cristalinas formadas em cada uma destas temperaturas, assim como seu efeito sobre as propriedades finais, será investigada posteriormente. Além disso, as temperaturas de sinterização obtidas por microscopia óptica (Figura 2) são também apresentadas na Tabela 4.

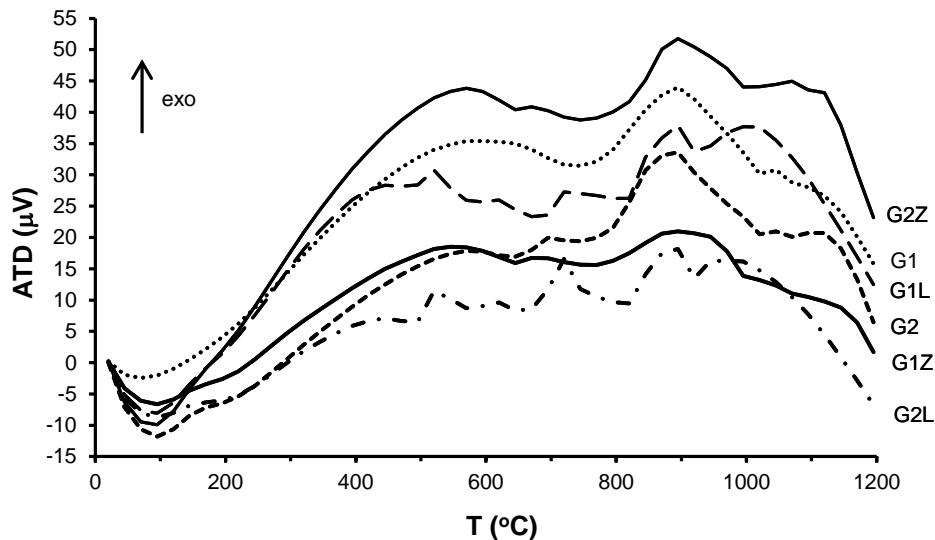


Figura 1. Termogramas (ATD) dos vidros obtidos.

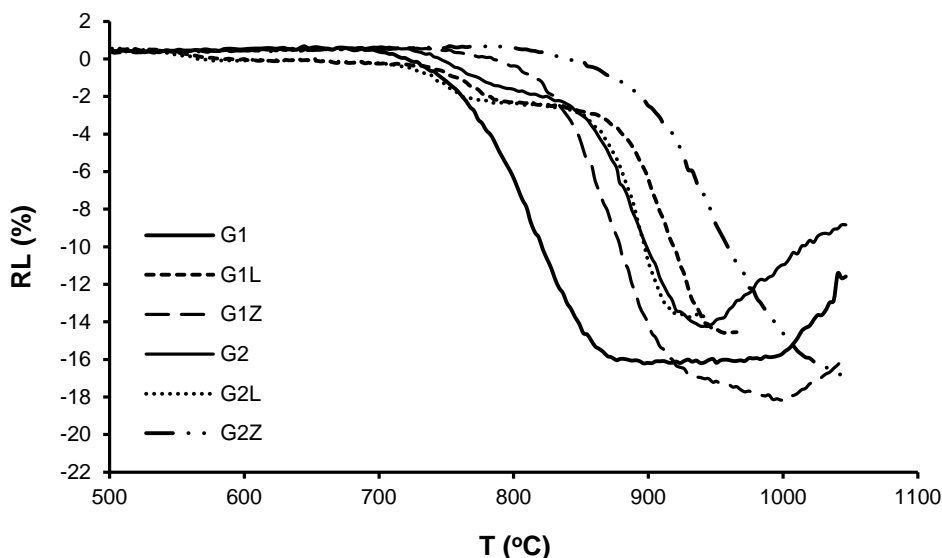


Figura 2. Retração Térmica Linear (RL) dos vidros obtidos.

Tabela 4. Temperaturas características dos vidros obtidos (°C).

Temperaturas características	G1	G2	G1L	G2L	G1Z	G2Z
T_g	559	585	442	444	607	613
T_{c1}	873	665	499	507	640	651
T_{c2}	1048	828	598	598	743	776
T_{c3}	-	1038	741	731	945	-
T_{c4}	-	-	841	860	-	-
T_{c5}	-	-	895	907	-	-
T_s	810	880	920	910	890	950

A Figura 2 mostra que os pós de vidro investigados sinterizam na faixa entre aproximadamente 730 e 1050 °C, com os valores de máxima taxa de sinterização mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que a adição de óxido de lítio Li_2O e ZrO_2 reduziu a retração linear (RL), o que deve ter contribuído para o aumento da porosidade dos vidros com estas adições em relação aos vidros G1 e G2. Assim, os corpos de prova foram sinterizados a 950 °C para posterior caracterização, cujas fases cristalinas são mostradas na Figura 3.

A Figura 3 mostra que as principais fases cristalinas formadas foram Albita ($\text{Na}_{0,685}\text{Ca}_{0,347}\text{Al}_{1,46}\text{Si}_{2,54}\text{O}_8$), Aluminossilicato de Lítio ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), Aluminossilicato de Sódio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), Anortita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Calzirtita ($\text{Ca}_{1,8125}\text{Zr}_{5,1625}\text{Ti}_{1,725}\text{Fe}_{0,275}\text{O}_{16}$), Franklinita (ZnFe_2O_4), Hardystonita ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4), Morimotoita ($(\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,1}\text{Na}_{0,04})(\text{Ti}_{1,06}\text{Fe}_{0,69}\text{Al}_{0,14}\text{Zr}_{0,04}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,03})(\text{Si}_{2,35}\text{Fe}_{0,65})\text{O}_{12}$), Óxido de Ferro, Zinco e Lítio ($\text{Li}_{0,435}\text{Zn}_{0,195}\text{Fe}_{2,37}\text{O}_4$), Silicato de Lítio (Li_2SiO_3) e Wolastonita ($(\text{Ca},\text{Fe})\text{SiO}_3$), sumarizadas na Tabela 5.

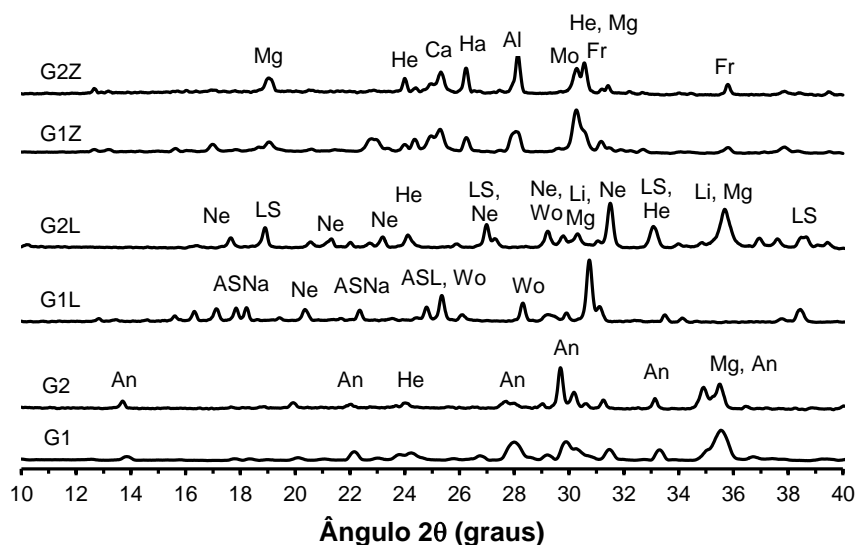


Figura 3. Difratogramas dos vidros tratados termicamente a 950 °C: Albita – Al; Aluminossilicato de Lítio – ASL; Aluminossilicato de Sódio – ASNa; Anortita – An; Calzirtita – Ca; Franklinita – Fr; Hardystonita – Ha; Hematita – He; Magnetita – Mg; Morimotoita – Mo; Óxido de Ferro, Zinco e Lítio – Li; Silicato de Lítio – SL; Wolastonita – Wo.

A complexidade e variedade das fases formadas devem-se à diversidade de elementos presentes na composição da carepa de aço e das outras matérias-primas não puras empregadas. Pode-se perceber que os vidros G1 e G2 apresentaram principalmente as fases cristalinas anortita, hematita e magnetita. A adição de Li_2O a estes vidros levou à formação das fases aluminossilicato de lítio, óxido de ferro, lítio e zinco, e silicato de lítio. Já a adição de ZrO_2 permitiu a formação das fases albita, calzirtita, franklinita, hardystonita, e morimotoita. A evolução destas fases com a temperatura deve interferir significativamente nas propriedades do material e o efeito desta evolução microestrutural será objeto de estudo posterior.

Tabela 5. Principais fases cristalinas desenvolvidas nos vidros obtidos a 950 °C.

Vidros	Principais fases cristalinas
G1	anortita, hematita e magnetita
G2	anortita, hematita e magnetita
G1L	aluminossilicato de lítio, aluminossilicato de sódio e wolastonita
G2L	hematita, magnetita, nefelina, óxido de ferro, lítio e zinco, e silicato de lítio
G1Z	albita, calzirtita, franklinita, hardystonita, hematita, magnetita e morimotoita
G2Z	albita, calzirtita, franklinita, hardystonita, hematita, magnetita e morimotoita

A Tabela 6 mostra os resultados de coeficiente de expansão térmica (CET) dos vidros investigados. Inicialmente, a inclusão de Li₂O aos vidros G1 e G2 tinha como objetivo obter fases cristalinas de baixo CET⁽⁷⁻¹⁰⁾, como eucryptita (LiAlSiO₈) e espodumênio (LiAlSiO₁₂). Entretanto, dentre os vidros estudados, as composições G1L e G2L apresentaram os mais elevados CET, possivelmente devido à formação de silicato de lítio. A adição de ZrO₂, por outro lado, reduziu de forma pouco significativa o CET.

Tabela 6. Coeficientes de expansão térmica (CET) dos vidros estudados.

Vidro	CET (x 10⁷ °C⁻¹)
G1	87,4
G2	86,0
G1L	112,2
G2L	114,6
G1Z	81,8
G2Z	78,2

A Tabela 7 mostra os resultados de porosidade, dureza Knoop e módulo de resistência à flexão (MRF) dos vidros estudados. Esta tabela mostra que os resultados de dureza e resistência à flexão estão em boa concordância com outros vitrocerâmicos. Habelitz et al.⁽¹¹⁾ obtiveram valores de dureza entre 3,2 e 4,5 GPa para vitrocerâmicos à base de mica, enquanto Sung⁽¹²⁾ encontrou valores entre 2,0 e 7,4 GPa para vitrocerâmicos do sistema LSA (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂). Anusavice et al.⁽¹³⁾

encontraram valores de resistência à flexão de vitrocerâmicos do sistema LACS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) em torno de 84 MPa, enquanto Sung⁽¹²⁾ obteve valores entre 25,4 e 31,7 MPa para vitrocerâmicos do sistema LSA.

Tabela 7. Porosidade, dureza Knoop e módulo de resistência à flexão (MRF) dos vidros estudados.

Vidro	P (%)	Dureza Knoop (GPa)	MRF (MPa)
G1	10,99	2,7	72,50 ± 9,04
G2	28,39	2,1	59,76 ± 19,63
G1L	32,79	3,7	39,37 ± 5,96
G2L	20,16	2,4	45,22 ± 3,34
G1Z	14,99	2,6	63,15 ± 21,30
G2Z	37,48	3,1	54,25 ± 19,05

A Figura 4 mostra as microestruturas dos vidros G1, G2, G1L e G1Z. A porosidade destes vidros mostrada na Figura 4 está em boa concordância com os valores apresentados na Tabela 7. A adição de Li_2O e ZrO_2 aos vidros G1 e G2 aumentou a porosidade, possivelmente devido à maior cristalinidade alcançada, gerando maior porosidade na microestrutura, e também devido à menor retração linear, conforme mostrado na Figura 2.

CONCLUSÃO

Tendo-se como base duas formulações ricas em ferro obtidas a partir de carepa de aço, adições de óxido de lítio e óxido de zircônio foram realizadas com o intuito de formar fases cristalinas de baixo coeficiente de expansão térmica à base aluminossilicato de lítio e fases para reforço da microestrutura à base de óxido ou silicato de zircônio, respectivamente. Apesar destes efeitos não terem sido obtidos, foi possível se adicionar elevados teores de ferro a partir do resíduo e cristalizar fases cristalinas para inertizar o resíduo empregado. Os vidros estudados sinterizados a 950 °C apresentaram CET entre 78 e 114 x 10⁻⁷ °C⁻¹, porosidade entre 11 e 37%, dureza Knoop entre 2,1 e 3,7 GPa e resistência à flexão entre 39 e 72 MPa, em boa concordância com valores apresentados em trabalhos anteriores.

Assim, a carepa de aço pode ser empregada eficientemente para a obtenção de materiais vitrocerâmicos.

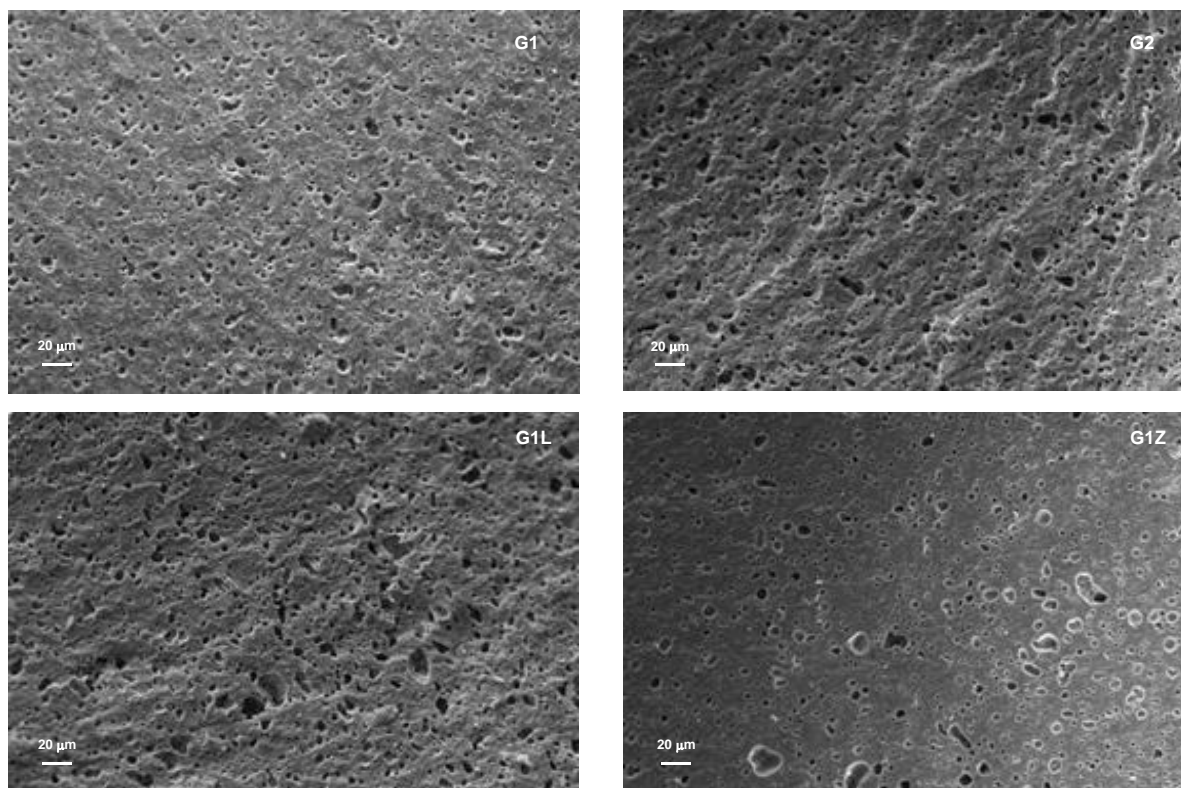


Figura 4. Micrografias (MEV) dos vidros tratados termicamente a 950 °C.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) LUZA, A.L.; FABRIS, D.C.N.; GISLON, E.S.; MACHADO, M.M.; MONTEDO, O.R.K. Crystallization kinetics of iron rich glass-ceramic obtained from waste of steel industry, *Mater. Sci. Forum*, v.775-776, p.244-249, 2014.
- (2) 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.
- (3) VARSHNEYA, A.K. *Fundamentals of inorganic glasses*. New York, Academic Press, 1994.
- (4) STRNAD, Z. *Glass Science and Technology*. New York, Elsevier, 1996.
- (5) PANNHORST, W. Overview. In: BACH, H. *Low Thermal Expansion Glass*

Ceramics. Germany, Springer, 1995, p.1-12.

(6) RODRIGUES, J.A.; ORTEGA, F.S.; PAIVA, A.E.M.; VILLABOIM, E.L.G.; PANDOLFELLI, V.C. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas via "gel casting", *Cerâmica*, v.50, p.209-216, 2004.

(7) MONTEDO, O.R.K.; BERTAN, F.M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; KLEIN, A.N.; OLIVEIRA, A.P.N. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. *Amer. Cer. Soc. Bul.*, v.87, p.34-47, 2008.

(8) MONTEDO, O.R.K.; FLORIANO, F.J.; OLIVEIRA, J.; ANGIOLETTO, E.; BERNARDIN, A.M. Sintering behavior of LZSA glass-ceramics. *Mater. Res.*, v.12, p.197-200, 2009.

(9) MONTEDO, O.R.K.; FLORIANO, F.J.; OLIVEIRA, J.; GOMES, C.M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Sintering kinetics of a $18.8\text{Li}_2\text{O}8.3\text{ZrO}_264.2\text{SiO}_28.7\text{Al}_2\text{O}_3$ glass ceramic. *Ceram. Int.*, v.37, p.1865-1871, 2011.

(10) MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; MESZAROS, R.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation kinetics of a β -spodumene-based glass ceramic. *Adv. in Mater. Sci. and Eng.*, v.2012, p.1-8, 2012.

(11) HABELITZ, S.; CARL, G.; RIISSEL, C.; THIEL, S.; GERTH, U.; SCHNAPP, J.-D.; JORDANOV, A.; KNAKE, H. Mechanical properties of oriented mica glass ceramic, *J. of Non-Cryst. Sol.*, v.220, p.291-298, 1997.

(12) SUNG, Y.M. Mechanical properties of α -cordierite and β -spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments, *Ceram. Int.*, v.23, p.401-407, 1997.

(13) ANUSAVICE, K.J.; ZHANG, N.-Z.; MOORHEAD, J.E. Influence of colorants on crystallization and mechanical properties of lithia-based glass-ceramics, *Dental Mater.*, v.10, p.141-146, 1994.

IRON-RICH GLASS-CERAMICS OBTAINED FROM WASTE OF STEEL INDUSTRY

ABSTRACT

Waste obtained from steel waste contains high amounts of iron and it is classified as residue Class 2 – Not Inert (ABNT NBR 10.004:2004). Considering its availability, this study aimed to investigate glass-ceramics from this residue, seeking its valorization. The influence of lithium oxide and zirconium oxide was also evaluated. Six

formulations were melted at 1350 °C and frits obtained were ground wet, dry and characterized: X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry, X-ray diffraction and thermal differential analysis and dilatometry. Pressed bodies were dried and heat treated at 950 °C. After, crystallized samples were characterized by different techniques: X-ray diffraction, apparent and theoretical density, coefficient of thermal expansion, and bending strength. Results showed that lithium oxide and zirconium oxide significantly influenced the thermal and structural behavior of glass-ceramics obtained.

Key-words: ceramics, glass-ceramics, steel waste, crystallization, properties.