ADRIANA MARIA SÁNCHEZ GONZÁLEZ

CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO DE BASALTO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Ciências

São Paulo
2013

ADRIANA MARIA SÁNCHEZ GONZÁLEZ

CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO DE BASALTO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Profa. Dra.
Ticiane Sanches Valera

São Paulo
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Sánchez González, Adriana Maria
Cristalização de um vidro de basalto / A.M. Sánchez Gonzá-
lez. --São Paulo, 2011.
145 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Basalto 2.Tratamento térmico 3.Cristalização
I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Samuel Márcio Toffoli, pela orientação e grande apoio no desenvolvimento desta pesquisa.

À Professora Ticiane pela sua disposição para me colaborar sempre.

Aos Doutores Mauro Akerman e Antônio Carlos Vieira Coelho, pelas contribuições neste trabalho.

Ao Rafael Maia, do laboratório de caracterização microestrutural "Hubertus Colpaert", do PMT, pela ajuda e apoio prestados.

À Valquíria e Wilson do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos LMPSol, pelo apoio técnico.

Ao Professor Doutor Martinelli do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, e ao pessoal da PME, pela disponibilização de equipamentos dos seus laboratórios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior CAPES, pelo apoio econômico para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, Marvin Chambi e Renata Andrade pela companhia e apoio no laboratório.

Aos meus pais Oscar e Luz Elena e meus irmãos Edwin e Sandra, pela motivação que me deram sempre durante a realização do meu mestrado.

Aos meus amigos e demais familiares na Colômbia pelo interesse no meu bem-estar.

Ao meu amigo Cristian por sua amizade, e minha amiga Ana Maria que me deu todo seu apoio sempre que precisei, mesmo longe.

Aos amigos que aqui conheci no Brasil, que foram minha família neste tempo, lhes agradeço todas as coisas boas que me brindaram.

A Deus, pela vida e por permitir-me viver esta experiência tão maravilhosa.

RESUMO

Os materiais vitrocerâmicos de basalto representam uma importante família de vitrocerâmicos. Sendo que um dos desempenhos técnicos exigidos atualmente é o efeito anti-desgaste dos materiais, as vitrocerâmicas de basalto cobrem essa necessidade e têm uma aplicação direta por suas boas propriedades mecânicas e anti-abrasivas, além da vantagem que têm as rochas basálticas quanto à baixa temperatura de fusão e maior fluidez do fundido, o que as torna mais adequadas para o processamento cerâmico. No presente trabalho, rejeitos da mineração de rocha basáltica da região de Campinas, São Paulo, foram fundidos em escala laboratorial em forno elétrico a 1350°C, usando cadinhos de alta alumina, para a obtenção de uma primeira série de amostras de vidro. Mais uma série foi obtida, realizando a fusão da matéria-prima com adição de 0,5% em massa de Cr_2O_3 como agente de nucleação. Os vidros foram tratados termicamente à máxima temperatura de cristalização como sendo 880°C e 820°C durante 5, 10, 20, 30 e 60 minutos e 5, 20 e 60 minutos respectivamente. A evolução das fases cristalinas foi acompanhada por análise de densidade (método de Arquimedes) e difração de raios X (DRX). Foi realizada a medição da microdureza Vickers e resistência à micro-abrasão, e o vidro cristalizado observou-se por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os vidros da primeira série foram também moídos, até tamanhos de partícula ASTM 80 e ASTM 325, para avaliar sua capacidade de cristalização como pó de vidro. Eles foram caracterizados mediante DRX e MEV.

Palavras chave: Basalto, tratamento térmico, cristalização, agente de nucleação.

ABSTRACT

Basalt glass-ceramics represent one of the most important family of glass-ceramics. The wear resistant, is now the technical performance requirement in material, basalt glass-ceramics cover that need and have a direct application for their good mechanical and anti-abrasive properties. In addition, the basaltic rocks have the advantage of a low melt temperature and higher fluidity melt. In this paper, a mining waste of basaltic rock from the city of Campinas, São Paulo, was melted in laboratory scale, in an electric furnace at 1350°C, in high-alumina crucibles, to obtain the first series of basalt glass samples. Other series was obtained by melting of the raw material with addition of 0,5% wt. of Cr_2O_3 as a nucleating agent. The glasses were heat treated at the maximum crystallization temperature: 880°C during 5, 10, 20, 30, and 60 minutes and 820°C during 5, 20 and 60 minutes, respectively. The evolution of the crystalline phases was accompanied by density and X-ray diffraction (XRD) analyses. Vickers hardness and micro-abrasion resistance of the samples were also carried out, and the crystallized glasses were observed in a scanning electron microscope (SEM). The first series of glasses were also milled, until particle sizes ASTM 80 e ASTM 325, for the evaluation of their ability to crystallization as glass powder. They were characterized by XRD and SEM.

Keywords: Basalt, heat treatment, crystallization, nucleating agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura em escala atômica de um silicato. a) Estrutura vítrea, segundo Zachariasen. b) Estrutura cristalina.....	6
Figura 2. Viscosidade em função da temperatura para um vidro sílico-sodo-cálcico real	7
Figura 3. Diagrama do comportamento do volume de um líquido em função da diminuição da temperatura.	7
Figura 4. Diagrama de transformação de resfriamento contínuo.....	9
Figura 5. Perfil de tratamento térmico em uma única etapa, para a obtenção de um material vitrocerâmico.....	14
Figura 6. Perfil de tratamento térmico em duas etapas, para a obtenção de um material vitrocerâmico.....	15
Figura 7. Curvas da energia livre específica em função da temperatura para as fases líquida e sólida	16
Figura 8. Variação da energia livre da nucleação em função do raio dos núcleos de cristalização	18
Figura 9. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida.....	20
Figura 10. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=180^\circ$	22
Figura 11. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=0^\circ$	22
Figura 12. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=90^\circ$	22
Figura 13. Energia livre por átomo em função da posição relativa na interface cristal-líquido.....	23
Figura 14. Variação das taxas de nucleação e crescimento cristalino, em função do grau de super-resfriamento para um líquido formador de vidro, com significativa superposição.	27
Figura 15. Variação das taxas de nucleação e crescimento cristalino, em função do grau de super-resfriamento para um líquido formador de vidro, com pouca superposição.	28
Figura 16. Esquema da evolução microestructural de um vidro, no processo de obtenção de um vitrocerâmico.....	29
Figura 17. Série de Bowen para a cristalização fracionada.....	34
Figura 18. a) Calçada dos gigantes, Irlanda do Norte. b) Modelo basalto colunar	35
Figura 19. Perfis de peças de materiais vitrocerâmicos de basalto (RINCÓN; ROMERO, 1996).	38
Figura 20. Peças com revestimentos de basalto comercializados no mercado Europeu, da empresa Espanhola Antidesgast S.A.	39

Figura 21. Peças com revestimentos de basalto comercializados no mercado Europeu, da empresa Abresist-Kalenborn (Fotografias tomadas dos sites das empresas).	39
Figura 22. Fotografia da amostra de rocha basáltica em pó, utilizada para este estudo.	45
Figura 23. Fotografia da amostra de óxido de cromo (Cr_2O_3), usado como agente de nucleação.	46
Figura 24. Procedimento esquemático da obtenção dos vidros base das séries 1, 2 e 3, a partir dos rejeitos de rocha basáltica.	49
Figura 25. Esquemas. a) Processo de fusão para a obtenção dos vidros base. b) Processo de recozimento para alívio de tensões.	49
Figura 26. Perfil do tratamento térmico usado para os vidros base da série 1.	52
Figura 27. Perfil do tratamento térmico usado para os vidros base da série 3.	52
Figura 28. Representação esquemática do princípio do ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa	57
Figura 29. Equipamentos de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa. a) Configuração “esfera livre”. b) Configuração “esfera fixa”	58
Figura 30. Distribuição de tamanho de partícula da rocha de basalto.	62
Figura 31. Diagrama de Le Maitre do conteúdo em sílica vs. o total de álcalis situando o basalto do presente trabalho.	64
Figura 32. Imagens. a) Fundido vertido em molde metálico. b) Recozimento da peça em forno elétrico.	65
Figura 33. Imagens. a) Cadinho após fusão da rocha de basalto sem aditivos. b) Cadinho após fusão da rocha de basalto com 1,0% em massa de Cr_2O_3	66
Figura 34. Peças de vidro de rocha basáltica das séries 1, 2 e 3, obtidas pelo processo de fusão.	66
Figura 35. Amostras de vidro cortadas com serra de disco diamantado de 3 mm. a) Série 1. b) Série 2 (lixada com lixa d’água #100). c) Série 3.	67
Figura 36. Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória da série 1, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 950°C em atmosfera de ar sintético.	70
Figura 37. Amostras de vidro após tratamento térmico, das séries 1 e 3.	72
Figura 38. Valores de densidade em função dos tempos de tratamento térmico usados por Nishimura em 2009 e dos tempos usados no presente trabalho para as séries 1 e 3.	75
Figura 39. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base recozido e sem tratamento térmico da série 1, com resfriamento natural dentro do forno.	77
Figura 40. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base sem tratamento térmico da série 1, resfriado em água. Padrão de difração da fase magnésio-ferrita.	78

Figura 41. Curvas de difração do vidro base e dos vidros de basalto da série 1, cristalizados por tratamento térmico durante 5, 10, 20, 30 e 60 minutos.	79
Figura 42. Diagrama de composição mostrando a extensão da solução sólida dos piroxênios.	81
Figura 43. Padrões de difração das fases diopsídio e augita.....	81
Figura 44. Padrão de difração da fase aegirina.	82
Figura 45. Curvas de difração do vidro de basalto da série 1 sem aditivos tratado termicamente durante 60 minutos, mostrando os dados dos três picos mais representativos, determinados pelo Software X'pert Data Viewer da PANalitycal.....	83
Figura 46. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base sem tratamento térmico da série 3.	84
Figura 47. Curvas de difração de raios X do vidro base e dos vidros de basalto B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-12-820 da série 3, cristalizados por tratamento térmico durante 5, 20 e 60 minutos.	85
Figura 48. Curvas de difração do vidro de basalto da série 3 tratado termicamente durante 20 minutos, mostrando os dados dos três picos mais representativos, determinados pelo Software X'pert Data Viewer da PANalitycal.....	87
Figura 49. Valores de microdureza Vickers, em função dos tempos de tratamento térmico aplicados, para as séries 1 e 3.....	89
Figura 50. Gráfico comparativo entre os valores de dureza de diversos materiais e o máximo valor obtido neste trabalho.	93
Figura 51. Micrografia de vidro de basalto base, atacado com HF durante 15 segundos, com aumento a 650X e análise de EDS em elementos no ponto 1.....	94
Figura 52. Micrografia de vidro de basalto base, atacado com HF durante 15 segundos, com aumento a 1000X e análise de EDS em óxidos no ponto 2.	95
Figura 53. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 20 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumento a 10000X e análise de EDS na área 1.	97
Figura 54. Micrografias de vidro de basalto com tratamento térmico por 30 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumentos a 1000X e 10000X.	97
Figura 55. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 5 minutos, com aumento a 1500X e análise de EDS dos pontos 4 e 5.	98
Figura 56. a) Seção longitudinal de um fenocristal de aegirina-augita. b) Fenocristal de aegirina-augita com aegirina nas bordas.	99
Figura 57. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos. a) Vista superior, aumento a 500X. b) Vista lateral, aumento a 650X.	100

Figura 58. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumento a 8000X e análise de EDS do ponto 6.	100
Figura 59. Curva de difração de raios X do vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, após ataque com HF durante 10 minutos (etching).	102
Figura 60. Micrografia de vidro base da série 3, atacado com HF durante 15 segundos e análise de EDS da área 3.	103
Figura 61. Micrografia de vidro com adição de cromo com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos e análise de EDS dos pontos 1 e 3.	104
Figura 62. Micrografia de vidro com adição de cromo com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos e análise de EDS dos pontos 1 e 3.	104
Figura 63. Micrografia da amostra série 3 tratada termicamente durante 60 minutos, testada por micro-abrasão durante 10 minutos.	106
Figura 64. Coeficiente de desgaste por micro-abrasão, em função do tempo de ensaio, das amostras das séries 1 e 3, sem tratamento térmico e cristalizados durante 60 minutos, e da amostra estudada por Cozza (2011).	108
Figura 65. Volume de desgaste por micro-abrasão, em função da série e o tratamento térmico das amostras.	109
Figura 66. Pó de vidro de basalto. a) Amostra para tratamento térmico. b) Amostra malha ASTM 80, tratada por 60 minutos a 880°C. c) Amostra malha ASTM 325, tratada por 60 minutos a 880°C.	110
Figura 67. Micrografia a 250X de vidro de basalto moído com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C. a) Peneirado malha ASTM 80, EDS área 1. b) Peneirado malha ASTM 325, EDS área 2.	111
Figura 68. Micrografias a 2000X de partículas de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C. a) Peneirado malha ASTM 80, EDS nos pontos 1 e 2. b) Peneirado malha ASTM 325, EDS nos pontos 3 e 4.	113
Figura 69. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto em pó. a) Peneirado malha ASTM 80. b) Peneirado malha ASTM 325, com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Faixas de tamanhos das microesferas fabricadas pela empresa Blasting S.A. para operações de <i>blasting</i>	60
Tabela II - Granulometrias dos grãos abrasivos e das microesferas de vidro fabricadas pela empresa Piedra Ibérica S.A. para a fabricação de discos o para projetar.	61
Tabela III - Composição química em porcentagem mássica de óxidos, da rocha de basalto usada nesta pesquisa, por espectrometria de fluorescência de raios X.	63
Tabela IV - Composição química em porcentagem mássica de óxidos, dos vidros base de basalto das séries 1 e 3 após fusão, por espectrometria de fluorescência de raios X.	68
Tabela V - Tabela informativa das composições químicas por espectrometria de fluorescência de raios X, dos materiais de basalto usados por Hammer, 2006; Manson, 1967; Toffoli, 1991; Yilmaz et al., 2006 e Cocić et al., 2010.	69
Tabela VI - Tabela comparativa das composições químicas da rocha de basalto versus o vidro base de basalto da série 1 após fusão.	70
Tabela VII - Especificações para os vidros de basalto das séries 1 e 3, indicando temperatura e tempo de fusão, e temperatura de cristalização.	73
Tabela VIII - Valores de densidade para os vidros de basalto base e os vidros cristalizados por diferentes tempos de tratamento térmico, das séries 1 e 3.	74
Tabela IX - Tabela comparativa das composições químicas do vidro base de basalto obtido neste trabalho versus o vidro obtido por Nishimura em 2009.	76
Tabela X - Largura na metade da altura dos picos de difração dos vidros da série 1, ângulo dos picos e diâmetro médio dos cristais determinado pela equação de Scherrer.	83
Tabela XI - Largura na metade da altura dos picos de difração dos vidros da série 3, ângulo dos picos e diâmetro médio dos cristais, medido pela equação de Scherrer.	88
Tabela XII - Valores de microdureza Vickers e seus respectivos desvios padrões para os vidros de basalto base e os vidros cristalizados por diferentes tempos de tratamento térmico, das séries 1 e 3.	89
Tabela XIII - Tabela comparativa para a composição química em porcentagem mássica de óxidos, do vidro base de basalto da série 1 por FRX versus EDS do ponto 3.	96
Tabela XIV - Valores dos parâmetros medidos nas amostras para os vidros de basalto não tratados e os vidros cristalizados das séries 1 e 3, em função dos tempos de ensaio por micro-abrasão.	107

LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSE	<i>Elétrons retro-espalhados</i>
CCR	<i>Velocidade de resfriamento crítico</i>
DA	<i>Densidade aparente</i>
DRX	<i>Difração de Raios X</i>
EDS	<i>Espectrometria de Energia Dispersiva</i>
FEPA	<i>Federação Europeia de Produtos Abrasivos</i>
FRX	<i>Espectrometria de Fluorescência de Raios X</i>
HF	<i>Ácido fluorídrico</i>
HV	<i>Microdureza Vickers</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
MOR	<i>Módulo de ruptura</i>
PF	<i>Perda ao fogo</i>
SE	<i>Elétrons secundários</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TTT	<i>Temperatura-Tempo-Transformação</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_E	Energia superficial específica de borda no crescimento cristalino superficial
σ_{IS}	Energia de interface entre a impureza e o sólido
σ_{LS}	Diferença de energia superficial na interface líquido-sólido
σ_{LI}	Energia de interface entre o líquido e a impureza
$\sigma_{sistema}$	Energia superficial do sistema no processo heterogêneo
λ	Crescimento lineal do cristal
θ	Ângulo de contato entre a fase heterogênea e o fundido
A_{LS}	Área do sólido (núcleo) em contato com o líquido
d	Diâmetro da cratera no teste de microabrasão
d	Diagonais projetadas no teste de microdureza Vickers
$f(\theta)$	Fator de proporcionalidade entre o cambio máximo na energia livre do sistema da transformação do processo heterogêneo e do processo homogêneo
ΔG	Cambio na energia livre do sistema da transformação (para a formação de núcleos)
ΔG_a	Energia de ativação
ΔG_{LS}	Diferença de energia livre entre as fases líquido-sólido
ΔG_{Thom}	Cambio na energia livre do sistema da transformação durante a nucleação homogênea
$\Delta G_{tm\acute{a}x\ hom}$	Cambio máximo na energia livre do sistema da transformação no processo
$\Delta G_{T\ het}$	Energia livre do sistema da transformação durante a nucleação heterogênea
$\Delta G_{Tm\acute{a}x\ het}$	Energia livre máxima do sistema da transformação durante a nucleação heterogênea
h	Profundidade da cratera
$I_{r=I_r\ normal}$	Velocidade de crescimento cristalino normal
$I_{r\ superficial}$	Velocidade de crescimento cristalino superficial
$I_{r\ helicoidal}$	Velocidade de crescimento cristalino helicoidal
I_N	Taxa de nucleação
$I_{N\ hom}$	Taxa de nucleação para o processo homogêneo
$I_{N\ het}$	Taxa de nucleação para o processo heterogêneo
K	Constante de Boltzmann
K_1	Fator de forma no crescimento cristalino superficial
k	Coeficiente de desgaste
M_i	Massa imersa
M_s	Massa seca
N	Força normal aplicada
P	Carga aplicada no teste de microdureza Vickers

Q	<i>Taxa de desgaste</i>
r	<i>Raio do núcleo</i>
r_c	<i>Raio crítico do núcleo</i>
R	<i>Constante dos gases perfeitos</i>
R	<i>Raio da esfera de ensaio no teste de microabrasão</i>
S	<i>Distância de deslizamento da esfera</i>
s	<i>Número de átomos (por unidade de volume)</i>
t_N	<i>Tempo crítico no nariz da curva TTT</i>
T	<i>Temperatura absoluta</i>
T_c	<i>Temperatura de cristalização</i>
T_f	<i>Temperatura de fusão</i>
T_g	<i>Temperatura de transição vítrea</i>
T_L	<i>Temperatura da massa fundida (liquidus)</i>
T_N	<i>Temperatura crítica no nariz da curva TTT</i>
ΔT	<i>Super-resfriamento</i>
ν_0	<i>Frequência vibracional atômica</i>
V	<i>Volume do núcleo no processo heterogêneo</i>
$V_{desgaste}$	<i>Volume de desgaste no teste de microabrasão</i>
v	<i>Volume ocupado por um átomo</i>
v_m	<i>Volume molar da fase cristalina</i>

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA.....	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 VIDRO.....	4
2.1.1 Definição	4
2.1.2 Obtenção.....	6
2.2 VITROCERÂMICAS	10
2.2.1 Definição	10
2.2.2 Métodos de conformação.....	12
2.2.3 Obtenção por tratamento térmico.....	13
2.2.4 Nucleação e crescimento cristalino	16
2.2.4.1 Nucleação.....	16
2.2.4.2 Crescimento cristalino	23
2.2.4.3 Influência das taxas de nucleação e crescimento cristalino.....	27
2.2.4.4. Agentes de nucleação	29
2.3 ROCHA BASÁLTICA	33
2.3.1 Tipos de basalto	35

2.3.2 Ocorrência no Brasil	36
2.4 VIDROS E VITROCERÂMICAS DE BASALTO	37
2.4.1 Produtos de basalto no mercado.....	38
2.4.2 Estudos sobre vitrocerâmicas de basalto.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS.....	45
3.1.1 Matéria-prima para a obtenção dos vidros base	45
3.1.2 Óxido de cromo iii como agente de nucleação	46
3.2 MÉTODOS	47
3.2.1 Caracterização do material de basalto	47
3.2.1.1 Análise granulométrica	47
3.2.1.2 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	47
3.2.2 Fusões para a obtenção dos vidros base	48
3.2.3 Caracterização dos vidros de basalto base	50
3.2.3.1 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	50
3.2.3.2 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	50
3.2.4 Tratamento térmico dos vidros base para sua cristalização.....	51
3.2.5 Caracterização dos vidros, sem tratamento térmico e cristalizados..	53
3.2.5.1 Densidade.....	53
3.2.5.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e determinação do tamanho dos cristais mediante a equação de scherrer	54
3.2.5.3 Microdureza Vickers (HV)	55
3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
3.2.5.5 Resistência ao desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa	56
3.2.6 Cristalização do vidro de basalto em pó	59

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE BASALTO	62
4.1.1 Análise granulométrica.....	62
4.1.2 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	63
4.2 FUSÕES PARA A OBTENÇÃO DOS VIDROS BASE	65
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS DE BASALTO BASE.....	68
4.3.1 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	68
4.3.2 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	70
4.4 TRATAMENTO TÉRMICO DOS VIDROS BASE PARA SUA CRISTALIZAÇÃO	72
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS SEM TRATAMENTO TÉRMICO E CRISTALIZADOS.....	73
4.5.1 Densidade	74
4.5.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e determinação do tamanho dos cristais mediante a equação de Scherrer	77
4.5.3 Microdureza Vickers (HV)	88
4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
4.5.5 Resistência ao desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa.....	106
4.6 CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO DE BASALTO EM PÓ	110
5. CONCLUSÕES	116
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
6. BIBLIOGRAFIA	121

1. INTRODUÇÃO

Os vidros são sólidos amorfos os quais, assim como os líquidos, não possuem a característica de ter ordem estrutural. Neles, os átomos desordenados quando consideradas as médias e longas distâncias atômicas, mas podem apresentar uma ordem de curto alcance, indetectável, que consiste na presença de pequenos agrupamentos ordenados de poucos átomos. Em temperaturas superiores à fusão, esses grupos não são estáveis e por causa da violenta agitação térmica se redissolvem quase imediatamente depois de formar-se, e são chamadas de embriões. À medida que a temperatura do líquido diminui, a agitação térmica é menor e a vida dos embriões é mais longa, os embriões maiores são estáveis e passam a ser chamados de núcleos, pois em lugar de dissolver-se, crescem por captação de novos átomos que adotam neles posições ordenadas dando lugar ao desenvolvimento de cristais em torno de cada núcleo. Pode-se ver então que ocorrem dois mecanismos: a aparição de embriões estáveis ou núcleos (nucleação) e o desenvolvimento de cristais a partir desses núcleos (crescimento ou cristalização). Assim, o material resultante, contendo fases cristalinas imersas em uma matriz vítrea é denominado vitrocerâmica.

Os materiais vitrocerâmicos, ou simplesmente vitrocerâmicas, podem ser definidos como materiais preparados por cristalização controlada de vidros através de um adequado tratamento térmico pelo qual uma fase estruturalmente desordenada converte-se (geralmente parcialmente) em uma fase com ordenação geométrica regular, processo também conhecido como devitrificação. A vitrocerâmica será composta por uma ou varias fases cristalinas embebidas em uma matriz vítrea. A cristalinidade pode exceder 90%, enquanto que o tamanho dos cristais não costuma ultrapassar 1 μm . As fases cristalinas presentes, sua proporção e sua microestrutura dependem da composição do vidro, da presença ou ausência de agentes de nucleação e da sua natureza, e do tratamento térmico aplicado.

No processo de obtenção das vitrocerâmicas, o vidro de partida pode ser conformado pelos métodos convencionais de moldagem de vidro e receber posteriormente o tratamento térmico para sua cristalização, ou pode cristalizar-se desde seu estado fundido por meio de um resfriamento lento, ou pode ainda ser obtido pela sinterização de pó de vidro na forma de frita e ao mesmo tempo cristalizá-lo. Com qualquer um desses processos se podem obter materiais, que com um adequado projeto de composição e microestrutura, podem resultar em numerosas aplicações domésticas, industriais e arquitetônicas.

Os materiais vitrocerâmicos estão adquirindo cada vez maior importância, já que o interesse do setor produtivo cerâmico é a produção de materiais que atendam às necessidades do mercado. Por exemplo, um dos desempenhos técnicos exigidos atualmente é o efeito anti-desgaste. Aqui, os materiais vitrocerâmicos podem desempenhar uma função importante, pois são uma classe de materiais que por sua natureza, podem apresentar, ao mesmo tempo as propriedades de cristais e vidros, adequando seu desempenho mecânico.

A finalidade desta pesquisa foi a obtenção de um material vitrocerâmico a partir do tratamento térmico de monolitos de vidro, produzidos pela fusão de rejeitos de rocha basáltica da região de Campinas, Estado de São Paulo, com e sem adição de Cr_2O_3 como agente de nucleação. Também foi tratado termicamente o pó de vidro sem aditivos. Para isso, foram estudadas as reações que ocorrem no estado sólido e que levam à nucleação e crescimento de fases cristalinas que fornecem o material vitrocerâmico. Foi avaliada a microestrutura obtida, assim como certas propriedades físicas e mecânicas. Neste caso tratou-se de potencializar a investigação do basalto, que por sua composição converte-se em uma muito boa opção para a produção de materiais vitrocerâmicos, e se avalia a possibilidade do uso dos vitrocerâmicos de basalto como produtos com grande resistência à abrasão.

1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.1.1 Objetivo geral

Obter vidros homogêneos a partir da fusão de rejeitos de uma mineração de basalto da região de Campinas, SP, e a seguir, determinar e avaliar as melhores condições de tratamento térmico para esses vidros, com e sem adição de Cr_2O_3 como agente de nucleação, visando à obtenção de vitrocerâmicos com propriedades superiores ao vidro base, e verificando principalmente seu potencial como produto resistente à abrasão.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter, em escala laboratorial, monolitos de vidro produzidos a partir da fusão de rocha basáltica, estudando sua temperatura de cristalização/nucleação através de análise térmica, como ponto de partida para a realização dos tratamentos térmicos.
- Realizar tratamentos térmicos aos vidros base, tentando o desenvolvimento de fases cristalinas, e acompanhar a evolução da cristalização com análises de densidade e difração de raios X.
- Caracterizar o vidro cristalizado por meio de testes de microdureza e ensaios de abrasão para verificar o incremento nas propriedades mecânicas e por fim, e análise da sua microestrutura por microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar a capacidade de cristalização do vidro de basalto em pó.
- Adicionar óxido de cromo como agente nucleante à composição inicial do basalto, e analisar as mudanças nas propriedades dos vidros após tratamento térmico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 VIDRO

2.1.1 Definição

A palavra *vidro* se deriva do termo latim *vitrum*, usada nas antigas civilizações para referir-se a materiais ou objetos transparentes e brilhantes.

O vidro é um material fabricado a partir de materiais inorgânicos em altas temperaturas. Entre seus constituintes o principal é a sílica e se encontra em maior proporção na formulação (vidro silicato ou vidro de sílica); dependendo dos outros componentes adicionados, se podem obter diversos vidros que são usados em diferentes aplicações dependendo das suas características específicas.

Só mencionando alguns deles estão, os vidros alumino-silicatos que se tornam mais viscosos em temperaturas elevadas pela adição de alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro silicato; assim, esses vidros comerciais podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem deformação.

Os vidros borossilicatos, onde a adição de óxido de boro resulta em vidros de menor expansão térmica do que os vidros de sílica; também por sua resistência química são utilizados principalmente para equipamentos de laboratório.

Os vidros ao chumbo que são usados largamente na indústria eletro-eletrônica devido a sua resistividade elétrica; são também utilizados em ótica devido aos seus altos índices de refração e maior brilho.

Também existe um tipo de vidro natural chamado obsidiana, formado pelo resfriamento rápido da lava, pelo qual algumas vezes é chamado de vidro vulcânico. O tipo mais comum de obsidiana contém um alto teor de sílica que pode chegar até um 75%, e quantidades consideráveis de outros elementos como alumínio e potássio (COBEAN, 2003). Em certas culturas da idade de pedra, a obsidiana era usada para fazer facas muito afiadas e outras ferramentas; na atualidade é usada para fazer escalpelos para cirurgia cardíaca.

Muitos dos avances no desenvolvimento das famílias dos vidros se apresentam em (AXINTE, 2011). Mas todos os vidros têm certas propriedades comuns entre eles, diferenciando-se de outros cerâmicos e sólidos cristalinos, em que o vidro é amorfo devido a que seus constituintes são aquecidos até a fusão e depois resfriados até um estado rígido sem que ocorra cristalização.

Em 1932, a base estrutural para a formação de vidros óxidos por fusão/resfriamento foi firmada por *William Zachariasen*. A proposição fundamental para a formação de vidros era que “o arranjo atômico em vidros deveria ser caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentasse ausência de simetria e periodicidade” (ZACHARIASEN, 1932), ou seja, que as moléculas estejam dispostas ao acaso.

Ainda segundo sua proposição, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. Seguindo esse modelo, na Figura 1 podem ser observadas as diferenças fundamentais nas estruturas atômicas entre vidros e cristais.

A Figura 1a é uma representação da configuração bidimensional de uma rede vítrea de um silicato, onde fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade, enquanto a Figura 1b mostra a representação de um arranjo cristalino simétrico e periódico para o mesmo composto.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura em escala atômica de um silicato. a) Estrutura vítrea, segundo Zachariasen. b) Estrutura cristalina (GIMENEZ; MAZALI; ALVES, 2008).

As estruturas são produzidas por união de tetraedros de sílica [SiO_4] ou outros grupos iônicos, ligados pelos vértices através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, por dois átomos de silício. Todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com outros quatro tetraedros formando uma rede tridimensional.

Na estrutura vítrea, quando são considerados conjuntos de dois ou mais tetraedros consecutivos, só existe ordem para poucas distâncias de angström. Se de um conjunto de átomos se escolhesse um deles como centro, os átomos ao redor não estariam a distancias fixas, por isso, se trata de uma estrutura reticulada não cristalina, mesmo sólida.

2.1.2 Obtenção

Uma explicação clássica para a formação de um vidro é que devido à forma geométrica dos tetraedros de sílica, quando o fundido de vidro é resfriado rapidamente, sua viscosidade aumenta de forma acelerada e se faz impossível para os tetraedros adotar uma posição de equilíbrio de mínima energia; as moléculas ficam impedidas para assumir a forma cristalina e o estado sólido é adquirido a uma grande diferença de temperatura, ficando sempre amorfo.

A completa dependência da viscosidade com a temperatura para um vidro dado é apresentado na Figura 2. A inclinação (*slope*) da curva depende da quantidade e o tipo de formadores e modificadores de rede presentes. Sendo o SiO_2 o maior óxido formador de rede, a curva dos vidros que contêm mais dele se desloca para mais altas temperaturas.

Figura 2. Viscosidade em função da temperatura para um vidro sílico-sodo-cálcico real (HÜLSENBERG; BISMARCK; HARNISCH, 2008).

A relação existente entre líquido, cristal e vidro, pode facilmente explicar-se por meio do diagrama Volume-Temperatura exposto na Figura 3 no qual, partindo de um líquido estável como o estado inicial, durante o resfriamento vai se dando uma redução contínua de volume. Porém, a magnitude dessa redução vai depender da taxa de resfriamento, por meio do qual o fundido converte-se em um sólido.

Figura 3. Diagrama do comportamento do volume de um líquido em função da diminuição da temperatura. Adaptação de (VARSHNEYA, 2006).

Se a taxa de resfriamento é muito alta (curva vermelha), o líquido estável torna-se um líquido super-resfriado já sem possibilidade de cristalização, porque não houve tempo para as moléculas se deslocassem umas em relação às outras para constituir cristais; a redução de volume só continua devido à diminuição do agitação térmico. Em menor temperatura chega-se na temperatura de transição vítrea T_g , que não é um ponto fixo porque este muda com a taxa de resfriamento, por isso, a T_g é denominada de uma faixa de transformação, a partir da qual a viscosidade é tão alta que impossibilita qualquer movimentação das moléculas e ainda mais, a cristalização.

Assim, só abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , o material se comporta essencialmente como um sólido; esse é o estado vítreo. A T_g "fictícia" pode ser tomada como a intersecção da prolongação da curva do líquido super-resfriado e a curva do vidro.

Caso contrário, se desde o estado líquido a taxa de resfriamento é muito lenta (curva verde), observa-se uma transformação de fase na temperatura de fusão T_f . Na fase líquida as moléculas aquecidas são mantidas livres com distribuição aleatória característica do estado líquido, mas quando a energia térmica não é mais suficiente para mantê-las livres, elas sofrem ordenação na forma cristalina ocorrendo uma redução abrupta no volume, o que se traduz em um aumento na densidade.

Essa teoria concorda com o modelo da estrutura cristalina apresentado anteriormente na Figura 1, onde nota-se uma ordem de longo alcance e uma maior densidade respeito da estrutura amorfa, devido à menor quantidade de espaços vazios existentes. Para este material, a contração menos marcada a partir da T_f , é consequência da menor liberdade de movimentação dos átomos agora arranjados na forma cristalina no estado sólido.

Vale ressaltar que tanto o sólido cristalino quanto o sólido amorfo, obtidos pela diferença nas taxas de resfriamento desde o estado líquido, sempre vão ter igual composição química desde que obtidos a partir do mesmo fundido. A representação da formação ou não, de cristais na matriz do fundido em função do tempo e temperatura, dá lugar às curvas TTT (Temperatura-Tempo-Transformação).

Essas curvas (Figura 4) são usadas para especificar as velocidades de resfriamento que devem ser usadas para obter um sólido vítreo (línea vermelha) ou um sólido cristalino (línea verde).

Figura 4. Diagrama de transformação de resfriamento contínuo. Adaptação de (CALLISTER, 2007).

Por meio desse diagrama pode ser observado mais claramente que, em princípio, qualquer líquido poderia transformar-se em vidro se resfriado suficientemente rápido de modo a evitar o início da nucleação e cristalização (RAO, 2002), que se dá justamente no ponto A da linha azul pontilhada, a qual está representando a taxa de resfriamento crítica (CCR) ou mínima que deve ser aplicada para evitar uma fração de volume cristalizado, e pode expressar-se aproximadamente, por meio da relação:

$$\left[\frac{dT}{dt} \right]_r \approx \frac{\Delta T_N}{t_N} = \frac{T_L - T_N}{t_N} \quad \text{Eq. (1)}$$

sendo T_L a temperatura da massa fundida e T_N e t_N a temperatura e o tempo, correspondente ao nariz da curva TTT, respectivamente.

Têm aparecido nos laboratórios e no mercado novos produtos que vão desde 100% de conteúdo vítreo ou fase vítrea "per se", até materiais obtidos por um processo de fusão e resfriamento a velocidades diferentes para chegar inclusive, com tratamentos de nucleação e crescimento cristalino, a uma ampla gama de produtos que contenham diferentes porcentagens dessa fase vítrea mais uma porcentagem de fase cristalina na microestrutura final.

Esses produtos que têm amplas aplicações desde domésticas até tecnológicas são chamados pelo nome genérico de vitrocerâmicas ou materiais vitrocerâmicos. É por isso, que o conceito de *vidro* hoje tem se expandido enormemente (RINCÓN, 2006).

2.2 VITROCERÂMICAS

2.2.1 Definição

Como comum na história da ciência, os materiais vitrocerâmicos foram descobertos por acaso. No final dos anos 50, o pesquisador norte-americano Donald Stookey da empresa Corning Glass, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos que escurecem com a luz, devido aos minúsculos cristais de prata dispersos no interior, quando deixou por esquecimento um par de lentes de óculos durante toda a noite em um forno aquecido.

Percebeu então que essas lentes se haviam transformado em outro material, opaco, completamente cristalizado e muito mais resistente, onde a prata tinha atuado como agente nucleante. Esse material ele acabou chamando de vitrocerâmica (glass ceramic), sendo realizada a primeira patente em 1960 intitulada *“Method of making ceramics and products thereof”*, na qual são mostradas diversas formulações de vitrocerâmicas (STOOKEY, 1960).

Os materiais vitrocerâmicos são então, materiais derivados de certos tipos ou produtos comuns de vidro. O vidro de partida (vidro base ou precursor) dá origem a esse material vitrocerâmico depois de submetê-lo para tratamentos térmicos controlados adequadamente. Ou seja, os materiais vitrocerâmicos são produtos obtidos da cristalização ou “devitrificação” controlada de um vidro, em que “precipita” uma ou mais fases cristalinas a partir da fase vítrea original.

O conceito de cristalização controlada de um vidro implica a separação de uma fase cristalina em forma de pequenos cristais, estando o número de cristais, sua velocidade de crescimento e seu tamanho final controlados pelo tratamento térmico,

por meio do qual pode cristalizar até cerca do 90% do material vítreo (ROMERO; RINCÓN, 2000), ficando uma fase vítrea residual, que preenche efetivamente o volume entre os diferentes grãos, resultando em uma estrutura livre de poros.

No processo de cristalização, podem se formar cristais com um tamanho final entre 0,1 e 1µm. Como resultado disso, o produto cerâmico final está caracterizado por uma resistência ao choque térmico e estabilidade química muito maior do que para seus vidros correspondentes, assim como uma maior temperatura de deformação e resistência ao impacto mecânico.

Por exemplo, muitos óxidos têm valores de T_g de 400 a 450°C e amolecem facilmente a temperaturas superiores a 600°C. Mas, um vitrocerâmico da mesma composição pode conservar sua integridade mecânica e rigidez em temperaturas tão altas quanto 1000 ou 1200°C.

Igualmente, corpos de vidro convencionais têm demonstrado valores de módulo de ruptura (MOR) em uma faixa aproximada de 35-60 MPa, quanto que os produtos de vitrocerâmicos criados a partir desses vidros exibiram um módulo de ruptura em uma faixa de 70-300 MPa (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2011).

Assim, os vitrocerâmicos são um dos materiais mais sofisticados, que possuem a natureza amorfa do vidro e a natureza cristalina da cerâmica. Uma grande vantagem é sua facilidade para serem fabricados e obter determinados produtos de uma forma econômica e precisa tal como ocorre com os vidros, e sua capacidade para incorporar diferentes elementos na sua composição.

Inclusive, o campo da investigação dos materiais vitrocerâmicos tem sido ampliado consideravelmente com trabalhos sobre a possível utilização de reciclagem e rejeitos industriais como matéria-prima. *Kniess et al. (2002)* por exemplo, para a obtenção de materiais vitrocerâmicos usaram como matéria-prima cinzas pesadas de carvão mineral, enquanto que *Martín et al. (2011)* trabalharam com cinza de casca de arroz. De outro lado, *Guerrero; Méndez; Méndez (2011)* criaram materiais vitrocerâmicos a partir de escoria de aciaria misturada com vidro reciclado e *Khater et al. (2012)* avaliaram uma composição com adição de resíduos da fabricação de louça sanitária.

Desde o descobrimento dos materiais vitrocerâmicos, tem havido inúmeras pesquisas por suas boas aplicações tecnológicas e têm experimentado um grande desenvolvimento, dando lugar a produtos com numerosas aplicações industriais. Atualmente são utilizados no campo da microeletrônica, micro-ondas, astronomia, telecomunicações e biomedicina (RINCÓN; ROMERO, 1996).

2.2.2 Métodos de conformação

As peças de materiais vitrocerâmicos podem ser produzidas por duas técnicas diferentes, descritas a seguir.

- A técnica da sinterização de pós, que consiste em obter o vidro pela fusão das matérias-primas, solidificação por resfriamento como fritas de vidro e moagem dessas fritas em pós finos. As peças são obtidas pela conformação desses pós, por prensagem, colagem, extrusão, etc. e são submetidas posteriormente ao correspondente tratamento térmico para atingir a completa sinterização e desenvolver as fases cristalinas na matriz vítrea. A sinterização do pó de vidro ocorre em temperaturas relativamente mais baixas pelo mecanismo de fluxo viscoso, mas às vezes os fenômenos de sinterização e cristalização ocorrem em uma etapa só. Cada uma das partículas de vidro na peça formada comporta-se como um bloco separado, assim, a elevada área superficial é considerada como o fator principal de condução para a cristalização. Uma desvantagem do processo de sinterização-cristalização de pós é a grande tendência à cristalização superficial ou "*Surface crystallization*" nas peças, pelo qual, a fabricação de vitrocerâmicos a partir de peças monolíticas de vidro, é mais amplamente usada.
- A técnica do moldado do fundido, que consiste em obter o vidro pela fusão das matérias-primas, e em seguida a solidificação do mesmo na forma final desejada. A peça é logo tratada termicamente para o desenvolvimento das fases cristalinas na matriz vítrea. Esse é o mais desejável mecanismo de cristalização usado na manufatura de quase todos os vitrocerâmicos comerciais, pois tem a grande vantagem de provocar uma cristalização em volume ou "*Bulk*

crystallization”, assegurando uma microestrutura uniforme com alto conteúdo de cristalinidade.

Outra vantagem considerável desse processo é que as peças vitrocerâmicas podem ser moldadas pelos procedimentos convencionais empregados para o conformado de vidro tais como estirado, laminado e soprado.

2.2.3 Obtenção por tratamento térmico

Os primeiros fundamentos científicos sobre a cristalização de líquidos super-resfriados foram determinados nos fins do século XIX pelo químico alemão *Gustavo Tamman*, mesmo que foi entre 1960 e 1980 que as teorias gerais sobre nucleação e cristalização ficaram realmente estabelecidas, devido à importância que adquire o controle do processo de devitrificação na produção de materiais vitrocerâmicos. Investigando a relação entre vidros e cristais, *Tamman* encontrou que a devitrificação é um processo que ocorre em duas etapas chamadas de formação de centros de cristais ou nucleação, e o crescimento desses centros ou núcleos para a formação dos cristais (MINGARRO; CALLEJAS; RINCÓN, 1993).

Conforme explicado na Figura 3, com o resfriamento lento desde o estado fundido é satisfeita a condição necessária para a obtenção de um material cristalino. Igualmente, na Figura 4 (Curvas TTT) se visualiza que uma taxa de resfriamento baixa garante ultrapassar o ponto A do cone (que corresponde ao tempo a partir do qual ocorre a nucleação e o crescimento de cristais), e se atinge o lugar da transformação através da qual se origina o material vitrocerâmico.

Tendo em conta as anteriores considerações, o tratamento térmico aplicado a um vidro, que como já mencionado é de grande importância para a produção de uma microestrutura cristalina, uniforme e de granulação fina que influa positivamente nas suas propriedades, se resume em ciclos de nucleação e cristalização e o ciclo de resfriamento lento até a temperatura ambiente.

Existe um tratamento térmico, realizado dentro de um único ciclo de fusão-resfriamento ou uma etapa. O processo em uma única etapa, cujo esquema é apresentado na Figura 5, é o mais expandido na produção de materiais vitrocerâmicos a partir de matérias-primas naturais e resíduos industriais.

Figura 5. Perfil de tratamento térmico em uma única etapa, para a obtenção de um material vitrocerâmico (MINGARRO; CALLEJAS; RINCÓN, 1993).

Esse processo consiste em obter materiais vitrocerâmicos seguindo ciclos térmicos similares aos processos naturais de gênese mineral, ou seja, a partir da nucleação e cristalização de um fundido desde sua temperatura de liquidus e durante seu resfriamento até a temperatura ambiente. É por isso que neste caso, a devitrificação vai depender da capacidade dos constituintes do fundido para se organizarem e formar estruturas cristalinas estáveis, assim, a composição química deve favorecer a obtenção de fundidos em que possam cristalizar fases com facilidade de substituições isomorfos.

Também, o tratamento térmico pode ser realizado em duas etapas. Esse é o método seguido para a obtenção da maioria dos materiais vitrocerâmicos comercializados, fabricados a partir de matérias-primas puras ou de síntese, e está apresentado esquematicamente na Figura 6.

Figura 6. Perfil de tratamento térmico em duas etapas, para a obtenção de um material vitrocerâmico (MINGARRO; CALLEJAS; RINCÓN, 1993).

Em geral, o procedimento seguido é a fusão e homogeneização do fundido e colagem sobre moldes pré-forma. Quando conformadas as peças, o primeiro estágio do tratamento térmico implica o aquecimento do corpo de vidro a uma temperatura dentro do intervalo da temperatura de transição vítrea, ou um pouco acima, por um período de tempo suficiente para induzir o desenvolvimento de suficientes núcleos no vidro. No segundo estágio, o corpo de vidro agora nucleado é aquecido a uma temperatura maior dentro do intervalo de cristalização, durante um tempo suficiente para completar-se o crescimento dos cristais. A seguir, é realizado o resfriamento lento para obter o efeito desejado em termos de um composto de vitrocerâmica.

A temperatura máxima para o crescimento cristalino é escolhida geralmente para maximizar sua cinética. Essa temperatura e o tempo aos que é mantida a amostra dependem tanto da composição quanto das fases e propriedades desejadas no material final.

2.2.4 Nucleação e crescimento cristalino

A nucleação e a cristalização são definidas como aqueles processos termodinâmicos e cinéticos pelos quais, a partir de uma fase estruturalmente desarranjada, se forma uma fase sólida estável com uma ordenação geométrica regular.

2.2.4.1 Nucleação

Termodinamicamente, a nucleação de um vidro é a etapa na qual se inicia um ordenamento espontâneo dos átomos ou componentes, dando lugar a pequenas unidades chamadas núcleos cristalinos. Sendo que os vidros são substâncias líquidas super-resfriadas, esse processo de ordenação é consequência da diminuição da energia livre do sistema quando o fundido está resfriado abaixo da sua temperatura de liquidus T_L (PASCUAL, 1996).

Na Figura 7 é apresentado um esquema dos câmbios de energia livre que ocorrem com a variação da temperatura.

Figura 7. Curvas da energia livre específica em função da temperatura para as fases líquida e sólida (RAO, 2002).

Observa-se que com o grau de super-resfriamento, a nucleação se vê favorecida devido à diminuição da energia livre do sistema. Quando a temperatura T desce abaixo da temperatura de equilíbrio, ou seja, onde $T < T_f$, a fase sólida (curva azul) vai ter uma energia livre mais baixa e será mais estável, e por tanto, tenderá a formar-se.

A nucleação pode ser de dois tipos diferentes. Pode-se falar de nucleação homogênea ou heterogênea, dependendo da natureza dos núcleos em formação.

2.2.4.1.1 Nucleação homogênea

Esse tipo de nucleação ocorre quando os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes do fundido, com a mesma composição química da fase cristalina formada.

Os núcleos quando formados, poderiam dissolver-se se não alcançarem um tamanho igual ou superior ao valor crítico que exige sua estabilidade. Os núcleos de tamanho menor ao crítico, ou seja, a formação de pequenas agrupações com $r < r_c$ a nível local que aumentam a energia livre do sistema e se designam com o nome de embriões, tenderão a dissolver-se novamente, sendo que o sistema tenderá sempre a evolucionar no sentido de diminuir a energia livre total. Aquelas agrupações que chegam nesse tamanho crítico $r > r_c$, são denominados núcleos de cristalização, crescerão já que conduzem a uma diminuição da energia livre total e, em consequência, a um sistema estável (MINGARRO; CALLEJAS; RINCÓN, 1993).

A estabilidade de um núcleo da nova fase na nucleação homogênea depende de duas contribuições: uma, da diferença de energia superficial na interface líquido-sólido (σ_{LS}), e outra, da diferença de energia livre entre as fases líquida e sólida (ΔG_{LS}).

Supondo que os núcleos formados têm formato aproximado com uma esfera de raio r , a área superficial é $4\pi r^2$ e o volume do núcleo é $(4/3)\pi r^3$. Assim, a mudança

na energia livre do sistema da transformação ΔG_T (para a formação de núcleos) no processo homogêneo está dado por:

$$\Delta G_{T_{\text{hom}}} = 4\pi r^2 \sigma_{LS} - \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \Delta G_{LS} \quad \text{Eq. (2)}$$

O raio crítico r_c dos núcleos é, então:

$$r_c = \frac{2\sigma_{LS}}{\Delta G_{LS}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Assim, a energia livre do sistema da transformação homogênea ΔG_T , tem um máximo quando $r=r_c$ e corresponde a:

$$\Delta G_{T_{\text{máx(hom)}}} = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3(\Delta G_{LS})^2} \quad \text{Eq. (4)}$$

Na Figura 8 se têm representados os termos da Eq. (2), onde a curva superior representa a energia livre de superfície, e a inferior representa a energia livre de volume. A curva em forma de campana representa a soma desses termos em função do raio r .

Figura 8. Variação da energia livre da nucleação em função do raio dos núcleos de cristalização (RAO, 2002).

Para valores grandes de r , segundo a Eq. (2) predominará o termo da energia livre de volume, e $\Delta G_{T_{\text{hom}}}$ passará a ser negativo. Assim, para núcleos com $r > r_c$, a energia livre decresce (pelo qual são estáveis) e $\Delta G_{T_{\text{máx hom}}}$ constitui uma barreira

termodinâmica junto com outra barreira cinética que é a energia de ativação (ΔG_a) requerida para um átomo cruzar a interface líquido-sólido.

A taxa de nucleação, além da probabilidade da formação de núcleos estáveis (maiores do que o tamanho crítico), depende também da difusão dos átomos necessários para o desenvolvimento do núcleo como consequência das vibrações térmicas.

Se cada vibração atômica permite aos átomos juntar-se para formar um núcleo, então a taxa de nucleação I_N para o processo homogêneo pode expressar-se assim:

$$I_{N_{\text{hom}}} = s\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{T_{\text{máx}} \text{ hom}}}{kT}\right) \quad \text{Eq. (5)}$$

sendo ν_0 a frequência à qual vibra cada átomo devido à energia térmica, s o número de átomos (por unidade de volume) que devem superar as duas barreiras para formar o núcleo, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Uma vez que o núcleo tem atingido o raio crítico necessário, vencendo a barreira cinética e termodinâmica, ele pode logo crescer no processo de crescimento cristalino descrito mais adiante.

2.2.4.1.2 Nucleação heterogênea

Esse tipo de nucleação ocorre quando superfícies ou partículas estranhas presentes no fundido têm grande probabilidade de desenvolver um núcleo com raio acima do tamanho crítico (CADIOLI; BAITILO, 2009). Essas superfícies ou partículas têm composição química diferente ao fundido e os núcleos originados são devidos, por exemplo, a impurezas. Desde o ponto de vista tecnológico, a maior parte da nucleação se produz dessa forma em defeitos tais como discordâncias, interfaces, poros, limites de grão, e em especial nas superfícies livres.

Esses lugares apresentam vantagens para a nucleação por três motivos. Em primeiro lugar, são regiões de alta energia livre, e o excesso de energia está disponível para o sistema durante o processo de nucleação.

Em segundo lugar, a preexistência de superfícies devidas à presença de impurezas, borbulhas, o às paredes do recipiente que contém o fundido, reduzem a energia interfacial σ_{LS} e, por tanto se diminui o valor da variação de energia livre em relação a um processo de nucleação homogênea, com o que a energia livre do sistema da transformação heterogênea alcançará, com um super-resfriamento menor, o valor crítico a partir do qual começa a diminuir.

Em terceiro lugar, a presença de poros ou superfícies livres reduzirá qualquer contribuição de energia de deformação que possa suprimir os processos de nucleação ou crescimento.

Quando ocorre nucleação heterogênea, a variação máxima da energia livre para a nucleação homogênea ($\Delta G_{T\text{máx hom}}$) decresce. Nesse caso, a energia livre da transformação ΔG_T dependerá além, de um fator de proporcionalidade que será função da afinidade existente entre a fase heterogênea e o fundido, ou seja, o ângulo de contato θ ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida. Adaptação de (RAO, 2002).

O valor do ângulo de contato θ pode expressar-se como,

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LI} - \sigma_{IS}}{\sigma_{LS}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Na Eq. (6) são consideradas duas tensões superficiais ou energias de interface adicionais que são σ_{LI} que é a energia de interface entre o líquido e a heterogeneidade ou impureza, e σ_{IS} que é a energia de interface entre a impureza e o sólido (representadas na Figura 9 como vetores). Assim, a energia superficial do sistema no processo heterogêneo seria,

$$\sigma_{sistema} = A_{LS}\sigma_{LS} + (\pi r^2 \text{Sen}^2 \theta) (\sigma_{IS} - \sigma_{LI}) \quad \text{Eq. (7)}$$

onde A_{LS} é a área do sólido (núcleo) em contato com o líquido, e que segundo a Figura 9 se pode expressar como $A_{LS} = 2\pi r^2 (1 - \text{Cos} \theta)$.

A energia livre do sistema da transformação durante a nucleação heterogênea $\Delta G_{T \text{ het}}$, também tem um máximo quando $r=r_c$ e seria então:

$$\Delta G_{T \text{ máx (het)}} = V\Delta G_{LS} + \sigma_{sistema} \quad \text{Eq. (8)}$$

onde o volume do núcleo no processo heterogêneo V , estaria dado por $V = \left(\frac{\pi r^3}{3}\right)(1 - \text{Cos} \theta)^2 (2 + \text{Cos} \theta)$ e o tamanho crítico r_c seria igual do que para a nucleação homogênea.

Manipulando o anterior, calcula-se $\Delta G_{T \text{ máx}}$ para a nucleação heterogênea:

$$\Delta G_{T \text{ máx(het)}} = \left[\frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3\Delta G_{LS}^2} \right] \left[(1 - \text{Cos} \theta)^2 \frac{(2 + \text{Cos} \theta)}{4} \right] \quad \text{Eq. (9)}$$

Segundo a Eq. (9), o valor de $\Delta G_{T \text{ máx (het)}}$, se pode expressar em função da energia livre requerida em um processo de nucleação homogênea, vezes um fator de proporcionalidade $f(\theta)$.

Ou seja, $\Delta G_{T \text{ máx(het)}} = \Delta G_{T \text{ máx(hom)}} * f(\theta)$, sendo esse fator:

$$f(\theta) = \left[(1 - \text{Cos} \theta)^2 \frac{(2 + \text{Cos} \theta)}{4} \right] = \frac{2 - 3\text{Cos} \theta + \text{Cos}^3 \theta}{4}$$

Se existir uma absoluta falta de afinidade entre a heterogeneidade e a fase nucleante, o valor do ângulo de contato será $\theta=180^\circ$ e resultará em $f(\theta)=1$ (Figura 10), o que indica que o trabalho de nucleação seria o mesmo que se necessitaria em um processo de nucleação homogênea.

Figura 10. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=180^\circ$.

No outro caso limite de que a afinidade entre as duas fases fosse ideal, se teria $\theta=0^\circ$ e, portanto $f(\theta)=0$ (Figura 11), pelo qual o trabalho de nucleação resultaria nulo.

Figura 11. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=0^\circ$.

Qualquer ângulo compreendido entre 0° e 180° (Figura 12), corresponde ao caso de que o líquido molha ao sólido e proporciona um valor de $f(\theta)$ inferior à unidade, o que significa que a energia de ativação requerida para formar um núcleo heterogêneo de raio r é menor, e portanto mais provável do que a formação de um núcleo homogêneo de igual raio (HIDALGO; RINCÓN; CALLEJAS, 1992).

Figura 12. Formação do núcleo cristalino sobre uma superfície sólida com $\theta=90^\circ$.

Ao igual que para a taxa de nucleação homogênea, a taxa de nucleação heterogênea depende por um lado da energia de ativação para a difusão ΔG_a , e por outro lado da probabilidade da agrupação de átomos para a formação de um núcleo de tamanho crítico no processo heterogêneo.

Assim, a taxa de nucleação I_N para o processo homogêneo é dada por:

$$I_{Nhet} = s v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{Tmáxhet}}{kT}\right) \quad \text{Eq. (10)}$$

2.2.4.2 Crescimento cristalino

A cristalização é o passo subsequente à etapa de nucleação e toma lugar em uma temperatura maior. O crescimento cristalino ocorre então a partir dos núcleos formados na etapa de nucleação. A velocidade de crescimento cristalino se vê influenciada pela capacidade de transporte dos componentes químicos até o cristal em desenvolvimento, ou seja, a velocidade à qual os átomos chegam e permanecem sobre a superfície dos núcleos.

Na Figura 13, está representada a variação na energia dos átomos, quando pulam desde o líquido para o núcleo atravessando a barreira cinética ΔG_a , dando como resultado o crescimento do mesmo e por tanto, a formação do cristal.

Figura 13. Energia livre por átomo em função da posição relativa na interface cristal-líquido (PAUL, 1990).

Pode-se observar que quando o átomo atravessa a interface desde o líquido para o cristal, sua energia em relação com um átomo ainda no líquido se reduz em $\nu\Delta G/\nu_m$. Nessas circunstâncias, a velocidade de crescimento está determinada pela velocidade com que os átomos pulam através da interface.

Quando os átomos pulam com uma frequência ν_0 , o cristal cresce λ (λ =crescimento lineal do cristal igual a um espaço interatômico aproximadamente).

Assim, a taxa de crescimento do cristal ν_c , estaria dada por:

$$I_c = \lambda\nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu\Delta G_{LS}}{\nu_m kT}\right)\right]$$
 Sendo que $\frac{\nu}{\nu_m k} = \frac{1}{R}$, onde R é a constante dos gases perfeitos, ν é o volume ocupado por um átomo e ν_m é o volume molar da fase cristalina.

Então, a taxa de crescimento do cristal I_c , se expressa:

$$I_c = \lambda\nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{LS}}{RT}\right)\right] \quad \text{Eq. (11)}$$

2.2.4.2.1 Modelos de crescimento cristalino

Existem três modelos padrão que são usados para descrever o processo de crescimento cristalino em vidros e estão baseados em diferentes pontos de vista da natureza da interface cristal-líquido.

O processo de crescimento cristalino anteriormente descrito corresponde a aquele chamado de **Modelo de crescimento normal**. Nessa teoria se assume que todos os átomos que chegam à interface cristal-líquido podem incorporar-se ao cristal em crescimento, assim, os átomos podem aderir-se em qualquer sitio sobre ela.

Na prática, tal modelo só pode aplicar-se quando esta interface é muito rugosa em escala atômica, por exemplo, quando tem presente imperfeições que proporcionam um número grande de sítios igualmente favorecidos. A taxa de crescimento do cristal está então representada pela Eq. (11) na qual I_c é em realidade a taxa de crescimento normal do cristal ($I_{c \text{ normal}}$) e $v_o \lambda = 1$.

Outro modelo é o **Modelo de crescimento por nucleação superficial**. Nesse tipo de cristalização, o crescimento do cristal a partir dos núcleos formados na interface vidro-atmosfera, usualmente ocorre de forma perpendicular a essa interface. Mas diferente da teoria do crescimento normal, assume-se que a interface é atômica e lisa e o primeiro átomo que chega à interface pode unir-se em todas as partes, já que todos os sítios são equivalentes. O seguinte átomo pode ocupar um sítio isolado ou uma posição adjacente ao primeiro átomo. A última posição é energeticamente mais favorável devido à união mais forte entre os átomos. Assim, o crescimento procederá por extensão de uma monocamada através da superfície até que esta se cubra totalmente.

Para que o crescimento prossiga é necessário que um ou vários átomos alcancem sítios ao princípio desfavoráveis para começar outra camada. Assim cada camada tem que nuclear-se separadamente e o processo se denomina como crescimento por nucleação superficial.

Nesse caso, a taxa de crescimento vem dada por:

$$I_{c \text{ superficial}} = v_o \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad \text{Eq. (12)}$$

sendo ΔG_T a barreira termodinâmica do crescimento superficial dada por

$$\Delta G_T = -\frac{K_1 \sigma_E^2 Vm}{\Delta G_{LS}}, \text{ onde } K_1 \text{ é um fator de forma e } \sigma_E \text{ é a energia superficial}$$

específica de borda.

A Eq. (12) se deduz de um modo similar às equações para nucleação do cristal, exceto que agora o núcleo é bidimensional e ΔG_T é devido à energia superficial de borda e não à energia superficial de área.

Um último modelo é o **Modelo de crescimento por discordâncias em hélice**, também chamado de crescimento com deslocamento em parafuso. Os modelos de crescimento normal e de crescimento por nucleação superficial estão baseados nas duas descrições extremas da interface cristal-líquido atômicamente rugosa y atômicamente lisa, respectivamente. Um terceiro modelo é possível no qual o número de imperfeições da interface (e por tanto o número de sítios disponíveis para o crescimento) é ilimitado. Isso ocorre onde as discordâncias em hélice se interceptam com a interface. Uma discordância em hélice proporciona uma plataforma que dá lugar a um jogo de sítios.

Quando os átomos se adicionam ao rebordo, as últimas espirais rodeiam a línea de discordância e continuam proporcionando mais lugares de rebordo para que cheguem mais átomos à interface cristal-líquido. Assim, para o crescimento por discordâncias em hélice a taxa de crescimento resultante é:

$$I_{Chelicoidal} = v_o \lambda \frac{\Delta T}{2\pi T_f} \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{LS}}{RT}\right)\right] \quad \text{Eq. (13)}$$

onde para um líquido de um único componente, o primeiro termo representa a probabilidade de que um átomo que chega à interface encontre um sitio de crescimento. ΔT é o super-resfriamento e corresponde a $(T_f - T)$ (FOKIN; NASCIMENTO; ZANOTTO, 2005).

2.2.4.3 Influência das taxas de nucleação e crescimento cristalino

Tanto a taxa de nucleação quanto a taxa de crescimento devem passar por um máximo de desenvolvimento. Esses máximos variam em função do super-resfriamento de acordo com a curva apresentada na Figura 14a.

Figura 14. Variação das taxas de nucleação e crescimento cristalino, em função do grau de super-resfriamento para um líquido formador de vidro, com significativa superposição. Adaptado de (RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006).

Quando a taxa de aquecimento é muito rápida, a velocidade de crescimento cristalino pode não ser suficientemente rápida também, e isso pode resultar na deformação do vidro. Em contraste, quando a taxa de aquecimento é muito lenta de modo de proporcionar suficiente tempo para induzir o crescimento dos cristais, a deformação é menos provável que ocorra na fase vítrea restante, que diminui progressivamente com o incremento da temperatura. Taxas de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, podem ser empregadas com sucesso (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2011).

Quando a região de sobreposição entre as curvas para as taxas de nucleação e crescimento é muito extensa, conforme mostrado na Figura 14a e que se ressalta como a área sombreada, a cristalização é muito provável. Neste caso, a nucleação e o crescimento podem acontecer durante um tratamento térmico de um estágio, como se indica na Figura 14b.

Caso contrário, quando existe uma menor superposição entre as curvas, mais fácil será a formação de um material vítreo. Assim, o tratamento térmico em dois estágios (Figura 15b), é uma consequência da limitada superposição entre as curvas de nucleação e crescimento cristalino, como mostrado na Figura 15a.

Figura 15. Variação das taxas de nucleação e crescimento cristalino, em função do grau de super-resfriamento para um líquido formador de vidro, com pouca superposição. Adaptado de (RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006).

Por tratar-se de processos ativos, existe uma zona metaestável para cada mecanismo. A zona metaestável é aquela onde a nucleação homogênea/cristalização é improvável. Na zona metaestável de alta temperatura, os núcleos formados não têm o tamanho crítico necessário para sua estabilidade e se dissolvem no fundido.

A cinética com a qual transcorrem ambos os processos (nucleação e crescimento cristalino) influi grandemente sobre o resultado final da cristalização.

Se o resfriamento é rápido na temperatura correspondente à velocidade máxima de nucleação e lenta no intervalo onde é máximo o crescimento dos cristais, se obterá um pequeno número de cristais, mas de tamanho maior. Se o resfriamento é lento na zona de máxima velocidade de nucleação, conduzirá à formação uniforme de muitos cristais mais ou menos desenvolvidos, segundo a velocidade com que se continue resfriando o vidro a partir desse momento.

Na Figura 16, se apresenta um esquema da evolução da microestrutura de um vidro como o aumento da temperatura.

Figura 16. Esquema da evolução microestrutural de um vidro, no processo de obtenção de um vitrocerâmico. Adaptação de (RINCÓN; ROMERO, 1996).

Contudo, o tamanho e o número de cristais obtidos podem ser controlados variando as taxas de nucleação e crescimento. Assim, se é preciso obter poucos cristais, mas de tamanhos maiores, se deve favorecer a taxa de crescimento versus a taxa de nucleação, enquanto que, se é preciso obter muitos cristais, mas pequenos, deve-se favorecer a taxa de nucleação (RINCÓN, 1992); esta última opção é mais favorável em termos das propriedades dos materiais vitrocerâmicos.

Quando as peças de vitrocerâmica são maquinadas com ferramentas metálicas convencionais, não quebram como ocorre com as peças de vidros normais. Os vitrocerâmicos têm essa habilidade porque as fissuras criadas durante o processo de maquinado não se propagam catastroficamente através da peça toda e são desviadas pelos pequenos cristais (BACH; KRAUSE, 2005). As fissuras podem também ser desaceleradas ou inclusive detidas pelos limites de grão. Elas poderiam continuar pelos limites de grão, mas o tamanho de grão fino nos vitrocerâmicos, sem dúvida, tem um papel importante na determinação das suas propriedades mecânicas.

2.2.4.4. Agentes de nucleação

Uma grande vantagem dos materiais vitrocerâmicos é que têm a capacidade de incorporar diferentes elementos dentro da sua composição. Algumas composições de vidros são auto-nucleantes, mas certos componentes conhecidos

como agentes de nucleação são usados no processo vitrocerâmico para favorecer a devitrificação de um vidro.

Os agentes de nucleação são “elementos de impureza ou dopagem” que devem satisfazer segundo *Stookey (1959)*, uma série de condições para que seu comportamento seja eficaz.

a) O nucleante deve ter alta solubilidade no vidro em altas temperaturas, mas essa solubilidade deve ir diminuindo durante o resfriamento, facilitando sua segregação de modo a formar descontinuidades na rede do vidro que atuem como centros de nucleação sobre os quais se deposite a fase cristalina majoritária, assim, eles proporcionarão uma densidade de núcleos considerável, que facilite o processo de cristalização.

b) A velocidade de nucleação deve ser elevada e, portanto, a energia livre de ativação para a nucleação, pequena. Essa condição se favorece quando o grau de sobre-saturação durante o resfriamento é elevado e quando a energia superficial entre as duas fases do nucleante (fundida e cristalizada) é pequena.

c) A energia de ativação necessária para a difusão dos átomos do nucleante, tem que ser igualmente pequena para que as partículas catalisadoras possam crescer facilmente até um tamanho estável.

d) O crescimento cristalino posterior deve estar garantido por uma baixa tensão de interface entre as partículas nucleantes e a fase vítrea.

e) É preciso que exista uma alta semelhança entre os parâmetros reticulares da fase cristalina que precipita e a fase nucleante. Os parâmetros reticulares das duas fases ou seus múltiplos inteiros, não devem diferir em mais do 15% para que a nucleação seja possível.

Os agentes de nucleação utilizados comumente podem dividir-se em dois grupos:

O primeiro grupo inclui óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , halogenetos e fosfatos, etc. Eles atuam por diferentes mecanismos (mudança de valência e descompensação de carga), segregando-se na matriz vítrea e promovendo a formação de núcleos. Este tipo de nucleantes, muitas vezes é incorporado em proporções entre 1% e 10%. A adição de óxidos como titânia, que

não modifica o vidro, pode reforçar a nucleação das fases vítreas imiscíveis e contribuir à cristalização homogênea ou em volume no corpo do material.

A nucleação, como já mencionado antes, requer de formações locais de íons. Isso é possível pela presença de íons de elevada polarizabilidade, com elevado índice de coordenação ou que apresentem diferentes estados de valência. Por isso, os óxidos citados no parágrafo anterior, alguns fosfatos e arseniados, com uma pequena energia superficial e, portanto, com um valor baixo da sua barreira de nucleação, formam núcleos mais facilmente e cristalizam com uma maior velocidade do que os silicatos (FERNÁNDEZ-NAVARRO, 1968).

O segundo grupo, menos solúvel, está composto por alguns sulfetos e certos metais na forma elementar tais como Pt (platina), Ag (prata), Cu (cobre) e Au (ouro) (McMILLAN, 1982). Os agentes nucleantes do grupo do Pt e dos metais nobres, usados com sucesso em proporções muito baixas da ordem de 0,001-0,1%, parecem funcionar formando diretamente uma fase cristalina que nucleia em um processo de precipitado. A fase ou fases cristalinas principais vão crescendo em partículas da fase nucleante. Este processo poderia dar-se também com óxidos como agentes nucleantes, mas em muitos casos estas agregações fundidas parecem ser efetivas em promover um processo de separação de fases. A separação pode produzir uma fina dispersão de uma segunda fase do material, que pode formar então uma fase cristalina nucleante.

Elementos como Ag, Cu e Au também formam dispersões coloidais no vidro, mas são requeridos tratamentos térmicos mais prolongados para conseguir sua nucleação. Porém, a menor solubilidade desses agentes de nucleação, geralmente é resolvida aplicando processos de foto-sensibilização (devitrificação controlada foto-estimulada), amplamente utilizados na cristalização de vidros pertencentes ao sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (McMILLAN, 1979).

A adição de nucleantes faz que, em grande medida, sejam obtidos produtos com microestruturas muito finas evitando as deformações produzidas por crescimentos cristalinos irregulares e incrementando as propriedades mecânicas dos materiais com maior proporção de fase cristalina. Roy V. Harrington e Donald F.

Beal, (1976) na sua patente, falam sobre a adição de agentes nucleantes em vitrocerâmicos de cordierita para aumentar a porcentagem desta fase no material.

Também, segundo alguns estudos, os agentes de nucleação são usados com a finalidade de obter certas características nos materiais, mudando algumas propriedades. Conde, C; Conde, A, (1997), estudaram o efeito da adição de cromo e molibdênio na devitrificação e propriedades magnéticas de um vidro metálico. Encontraram que a estabilidade térmica do vidro após cristalização aumenta, e a temperatura de Curie da fase amorfa inicial diminui por causa dos agentes de dopagem. Também, existe uma patente sobre o método para obter maior cristalinidade e luminescência em vitrocerâmicos de forsterita (Mg_2SiO_4) dopados com cromo, onde se indica que os íons de cromo podem entrar na estrutura do material como Cr^{3+} nos sítios octaédricos e como Cr^{4+} nos sítios tetraédricos (GEORGE H. BEALL; JOSEPH E. PIERSON; LINDA R. PINCKNEY, 2003).

Ressalta-se que os agentes nucleantes óxidos, são de grande uso como agentes de nucleação em sistemas que contêm grandes teores de SiO_2 , e também significantes quantidades de Al_2O_3 . Nos trabalhos apresentados a seguir foram usados diferentes óxidos como agentes de nucleação a diferentes sistemas de vitrocerâmicos.

Baldi et al., (1993) avaliaram o efeito de alguns agentes de nucleação (entre eles o TiO_2), na cristalização de diopsídio em vitrocerâmicos para azulejos do sistema CaO-MgO-SiO_2 . A temperatura de cristalização e a energia de ativação apresentaram valores menores que o sistema sem adição do agente nucleante, verificando o efeito positivo da sua adição.

Alizadeh; Marghussian, (2003) estudaram os efeitos da presença de CaF_2 e MoO_3 como agentes nucleantes na cristalização de um vidro do sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Encontraram que esses agentes diminuem a viscosidade e a tensão superficial, facilitando o processo de nucleação e cristalização. Também, foi induzida a cristalização em volume das amostras.

Também, pode acontecer que os agentes nucleantes se encontrem intrinsecamente nas matérias-primas de um vidro. O Silceram, por exemplo, é um vitrocerâmico que foi produzido por cientistas do Imperial College no Reino Unido durante os anos 80's, a partir de escórias de alto forno e outros rejeitos, que têm entre os óxidos da sua composição, Fe_2O_3 e Cr_2O_3 que atuam como agentes nucleantes da cristalização. Esses óxidos promoveram a formação de cristais de espinélio (MgCr_2O_4) em uma nucleação primária, e uma nucleação secundária foi formada como fase principal, o piroxênio de composição igual ao diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) (ACOSTA; RINCÓN; AINETO, 2005).

2.3 ROCHA BASÁLTICA

A palavra “basalto” é de origem latina, cujo termo “*basalte*” tem sentido referente à rocha vulcânica. O basalto é de cor cinza-escura ao preto, denso, de granulação fina, e é o principal constituinte das ilhas oceânicas e um componente comum das massas de terra continentais (GEORGE H. BEALL; HERMANN L. RITTLER, 1971).

A rocha de basalto por ser de origem vulcânica (rochas magmáticas ou ígneas), é originada de magmas básicos no interior da Terra, fundidos em altíssima temperatura. Os magmas tendem a emergir por erupção dos vulcões; o basalto é consolidado a partir da solidificação do magma no exterior da crosta terrestre.

A composição química e mineralógica das rochas constituintes do magma é interpretada como relativamente homogênea, já que o processo de evolução magmática (evolução química por resfriamento e consequente cristalização) é similar em qualquer região do mundo.

Essa evolução química a pode ocorrer de várias formas de acordo com a composição química do magma, pressão, teor de fluídos, etc. Devido à diversidade dos fracionamentos magmáticos, as rochas ígneas formam séries de cristalização fracionada, ou seja, um magma basáltico pode produzir também rochas distintas ao basalto, como peridotito, andesito e riólito, mediante o processo de cristalização fracionada apresentado na Figura 17, junto com a série de Bowen (modelo de evolução magmática), mostrando que umas das primeiras rochas em cristalizar são as rochas basálticas.

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Figura 17. Série de Bowen para a cristalização fracionada.

Existe um basalto que por sua peculiar característica é chamado de *basalto colunar* (Figura 18), formado por certas condições de resfriamento do magma. No processo de resfriamento, o magma sofre contração e se fratura na forma de colunas verticais de seção hexagonal, originando disjunção em prismas perpendiculares ao topo e à base do derrame magmático.

Em derrames muito espessos, a zona central não apresenta disjunção. Essa zona chamada de entablamento ou miolo é mais resistente à erosão do que as áreas colunares.

Figura 18. a) Calçada dos gigantes, Irlanda do Norte (BLOG CASA OBJETO). b) Modelo basalto colunar (HARTMANN, 1843).

O magma que deu origem aos basaltos é anidro, e por isto é raro encontrar minerais hidratados. A rocha está constituída principalmente por óxidos de silício, alumínio e ferro, sendo $3/4$ de rocha de composição ultramáfica (rica em ferro e magnésio), composta de olivina, ortopiroxênio, clinopiroxênio e granada, e $1/4$ de rocha de composição máfica, de clinopiroxênio e granada. O teor de SiO_2 varia só entre 45 e 55%. Os teores de cálcio geralmente são elevados, enquanto que os teores de potássio são baixos. Porém, em base a uma maior ou menor quantidade de sílica, alumina ou elementos alcalinos, existem diferentes “tipos” de basalto. Alguns deles são descritos brevemente.

2.3.1 Tipos de basalto

Os *basaltos toleíticos* são originados a partir de magmas resultantes da fusão parcial de peridotito, apresentando cor cinzento escuro e elevada densidade.

Contêm abundante sílica, muito estranhamente são observados cristais de quartzo a olho nu e a olivina é escassa. Esses basaltos são pobres em alcalinos (Na_2O e K_2O) e em titânia, pelo qual são designados como basaltos subalcalinos. O piroxênio é pouco cálcico e o plagioclásio sempre é labradorita, mesmo que se aproxima à bytownita. Os basaltos toleíticos são utilizados como pedras de calçada, na feitura de britas e como balastro para linhas de caminho de ferro.

Os *basaltos alcalinos* são rochas escuras que se encontram com frequência nas margens continentais ativas e nas zonas continentais estáveis, por vezes apresentam uma estrutura microlítica, são chamados também de basaltos com olivina porque a contêm em abundância, são muito pobres em sílica e ricos em alcalinos e titânia, o piroxênio é cálcico e o plagioclásio é ainda labradorita, mas se aproxima à andesina (DERCOURT; PAQUET, 1984).

Por último, os *basaltos alumínicos* encontrados nos cinturões orogênico, são ricos em alumina (Al_2O_3) geralmente mais do 17%, e sua composição em sílica e em alcalinos é intermédia à dos tipos anteriores. O plagioclásio contém mais anortita (bytownita).

2.3.2 Ocorrência no Brasil

O basalto é pouco conhecido no Brasil em geral, mas a Região Sul do país foi objeto de espessos e extensos derrames de basalto, com idade entre 120 a 160 milhões de anos da era Mesozoica, período Jurássico, localizados na bacia geológica do Paraná, com cerca de 1 milhão de Km^2 (alcançando o Paraguai, a Argentina e o Uruguai), dos quais mais de 800.000 Km^2 estão localizados no Brasil, onde constitui a formação Serra Geral, do grupo São Bento, tendo os arenitos da formação Botucatu como base e os arenitos do grupo Bauru como cobertura. Sua espessura média é de 650 m, alcançando em alguns locais até 1.800 m.

Esta família de rochas peculiares aparece especialmente nos Estados de São Paulo, do Paraná, de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul (SEABRA et al., 1995). Neste último Estado, estão presentes a maioria das pedreiras do basalto e a sua

produção está concentrada em uma área relativamente pequena que abrange 17 municípios em torno de Nova Prata e Parai, RS.

Esta rocha é amplamente aplicada nas indústrias de construção civil para confeccionar pisos e paredes, com enfoque especial de usos ornamentais, como no caso das calçadas das praias de Copacabana no Rio de Janeiro, e existem trabalhos onde é demonstrado o grande potencial que têm os rejeitos da mineração da rocha basáltica como matéria-prima para clínquer Portland (ANDRADE et al., 2010).

2.4 VIDROS E VITROCERÂMICAS DE BASALTO

Embora desde faz séculos a natureza fornece os componentes essenciais para a fabricação de vidro, abundantes e de fácil extração, hoje também podem ser usados rejeitos de mineração de rocha basáltica como matéria-prima para a fabricação de vitrocerâmicas, aspecto no qual está baseado o presente trabalho.

As rochas vulcânicas têm sido tradicionalmente vistas como uma matéria-prima ideal para a produção de materiais do tipo vitrocerâmico. A investigação e o desenvolvimento dos materiais vitrocerâmicos baseados em basaltos iniciou-se nos fins do século XIX pelo Fouqué e Michel Levy, o que deu lugar às primeiras aplicações industriais de vitrocerâmicos de origem basáltico (ABELLA et al., 1990).

Existem diferentes sistemas de vitrocerâmicos, entre os que se encontra o sistema cálcia–magnésia–alumina–sílica, que pode ser obtido a partir de matérias-primas naturais de tipo basáltico (ZANOTTO, 1986); esse sistema é obtido então por fusão e recristalização controlada de rochas basálticas. O basalto encontrado no Brasil é muito rico nesses quatro óxidos e, além disso, intrinsecamente tem agentes nucleantes: ferro e cromo.

Nos processos, é usual a adição de agentes nucleantes nas composições originais para favorecer a nucleação, sobre todo em aqueles sistemas que dão lugar a vidros muito estáveis e, portanto, apresentam uma baixa tendência à devitrificação.

Mesmo seu uso é geral, em vidros formulados a partir de rochas, minerais e resíduos industriais (que têm uma alta tendência a cristalizar), seu uso se justifica mais para o refinado da microestrutura e melhora de propriedades que para provocar a nucleação, já que por suas composições e características estruturais, a nucleação parece que é produzida por mecanismos de nucleação homogênea, como se tem demonstrado em estudos sobre os mecanismos de nucleação e cristalização de vidros obtidos por fusão a partir de composições basálticas (MINGARRO, 1992).

A obtenção de produtos elaborados a partir de diferentes tratamentos térmicos, incluindo a fusão, constitui uma área de atividade em ciência de materiais conhecida pelo nome de tecnologias SYNROC (*Synthetic Rocks Technology*). Em essência, a tecnologia industrial tenta reproduzir e controlar os mecanismos naturais de fusão das rochas e sua subsequente recristalização. Em alguns casos, pode-se mesmo até falar de metamorfismo induzido (LOSADA; MITIANS, 1997).

2.4.1 Produtos de basalto no mercado

Apesar dos estudos já publicados mostrarem que o basalto é um produto vantajoso economicamente como matéria-prima para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos com ótimas propriedades, estes ainda são pouco fabricados no Brasil. No mercado mundial, é possível encontrar alguns produtos comercializados de vitrocerâmicas de basalto apresentando muitas aplicações industriais, constituindo uma valiosa alternativa a materiais e metais tradicionais.

Na Figura 19, se observam alguns perfis de peças de vitrocerâmica de basalto, fabricadas pela firma EUTIT, na República Checa.

Figura 19. Perfis de peças de materiais vitrocerâmicos de basalto (RINCÓN; ROMERO, 1996).

As vitrocerâmicas de basalto como revestimento, apresentam uma aplicação direta em hidrociclones por suas condições anti-desgaste favoráveis (Figura 20), assim como para a proteção de tubulações de ferro (Figura 21) por sua resistência à abrasão em conduções de suspensões de cinzas ou em conduções hidráulicas de qualquer tipo de sólidos. Da mesma forma, são aptos para sistemas hidráulicos de transporte na condução de líquidos corrosivos nas indústrias químicas, devido a sua grande inércia química (HIDALGO; RINCÓN; CALLEJAS, 1992).

Atualmente as empresas *Antidesgast S.A.* e a *Abresist Corporation*, oferecem revestimentos a base de basalto como proteção contra o desgaste por abrasão, para diversos setores na indústria, em geral.

Figura 20. Peças com revestimentos de basalto comercializados no mercado Europeu, da empresa Espanhola Antidesgast S.A.

Figura 21. Peças com revestimentos de basalto comercializados no mercado Europeu, da empresa Abresist-Kalenborn (Fotografias tomadas dos sites das empresas).

Na produção de materiais vitrocerâmicos, o uso preferencial de rochas de tipo ígneas é devido à relativamente maior constância da composição química e homogeneidade mineralógica, o que favorece ainda mais o processamento. Além disso, as rochas basálticas têm vantagens como sua baixa temperatura de fusão e maior fluidez do fundido, o que as torna mais adequadas para o processamento cerâmico.

2.4.2 Estudos sobre vitrocerâmicas de basalto

Alguns dos trabalhos realizados sobre vitrocerâmicas de basalto são apresentados a seguir.

Yilmaz; Ozkan; Gunay, (1996), experimentaram com rochas de basalto vulcânico da Turquia para o estudo do desenvolvimento da cristalização de vidro estudando as fases formadas depois do tratamento térmico. A temperatura de fusão utilizada foi 1450°C com recozimento a 600°C por um tempo de 1 hora. O tratamento térmico foi feito entre 800°C e 1100°C durante 1 hora. Encontraram que para o tratamento a menores temperaturas, as fases formadas foram Diopsídio e Augita, enquanto que somente a última fase foi encontrada para o tratamento a temperaturas acima de 900°C.

Yilmaz et al., (2006), estudaram a vitrocerâmica de basalto em aplicação como recobrimento em substrato de aço AISI 1040, encontrando por meio de análise térmicas de DSC dois picos exotérmicos de cristalização a 841°C e 880°C, confirmando as temperaturas para os tratamento térmicos entre 800°C e 1000°C feitos no seu estudo anterior com Ozkan e Gunay em 1996. Desta vez, os tratamentos foram feitos também durante tempos maiores de 1 hora, chegando até 4 horas para promover a cristalização interna do recobrimento de vidro de basalto, mas as fases identificadas com análises de difração de raios X foram as mesmas (Diopsídio e Augita).

Matović; Bosković; Logar, (2003), usaram um basalto da localidade de Vrelo, na Sérvia. O teor de SiO₂ foi inferior a 50%, o que é de especial importância procedimentos de fusão, devido à viscosidade mais baixa do fundido. A fusão foi feita numa faixa entre 1250°C e 1300°C. Para o tratamento térmico, usaram temperaturas de cristalização de 950°C, 1000°C e 1050°C e um patamar de 3 e 8 horas. Encontrou-se que entre menor seja a temperatura de cristalização e o tempo do tratamento, os cristais de piroxênio formados Diopsídio e hiperstênio apresentam um tamanho cada vez menor e o numero deles aumenta. A resistência ao desgaste foi maior para o tratamento a 950°C durante 8 horas.

Cocić et al., (2010), usaram o mesmo basalto de Vrelo, usando a temperatura de cristalização de 950°C durante 3 horas. Foi obtido um vitrocerâmico com duas fases: piroxênio (onfacita) e fase vítrea residual em uma relação aproximada de 69:31. A resistência à compressão uniaxial foi de 550 MPa, que é um valor cerca de dez vezes maior que o valor comum para o vidro (50 MPa), devido à estrutura com formato de dendritos da onfacita na matriz de vidro.

Toffoli; Rouse (1985), estudaram a recristalização e propriedades de um vidro de basalto, cuja composição correspondia à média de um lote de basalto obtido pela mistura de 12 amostras diferentes. Observaram que para uma fusão com boa homogeneidade da rocha basáltica não era preciso mais que 1 hora na temperatura de 1300°C, e que o melhor tratamento térmico era aquele em que a amostra ficava na temperatura de nucleação durante 2 horas. Caracterizaram as principais fases cristalinas presentes como piroxênio e magnésio-ferrita.

Toffoli (1991), aprofundou esse estudo e em seu trabalho caracterizou o vidro obtido pela fusão a 1400°C por 3 horas, de uma rocha basáltica da região de São Carlos-SP. A vitrocerâmica obtida pelo tratamento térmico do vidro a 750°C por 4 horas e 930°C por 2 horas, também foi caracterizado em relação às propriedades físicas. Nos seus resultados conseguiu um aumento nas propriedades dos vidros base, tais como densidade, resistência à abrasão e microdureza Vickers.

Hashizume (2006), realizou um estudo sobre o fenômeno de cristalização em um vidro de basalto fundido a 1350°C durante 1, 2 e 4 horas encontrando melhor homogeneidade do fundido com o maior tempo de fusão. Desenvolveu tratamentos térmicos em uma única etapa a 880°C, durante 30, 60, 120 e 240 minutos. O desenvolvimento de fases cristalinas foi evidenciado pelo aumento da densidade e por picos indicadores de cristalinidade nas curvas de difração de raios X. Evidenciou a presença da fase diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$.

Nishimura (2009) retoma o trabalho de *Hashizume* em 2006, realizando a fusão do basalto a 1400°C durante 4 horas, fazendo os tratamentos térmicos em uma faixa de temperaturas que se estende 20°C abaixo e acima da temperatura de máximo crescimento de fases cristalinas (880°C), determinada por análise térmica, com a finalidade de ampliar o estudo da cinética de cristalização. Os tempos de tratamento foram 30, 60, 120 e 240 minutos.

Na presente pesquisa, foi usado o mesmo material do *Nishimura*, avaliando tempos de cristalização mais curtos aos usados pelo autor, tentando proceder ao desenvolvimento de fases cristalinas, desde alguns poucos minutos de tratamento térmico.

Também, à composição inicial do material (rejeitos de rocha basáltica) foi adicionado cromo como agente de nucleação, para avaliar seu efeito nas propriedades dos vidros após cristalização, já que muitos investigadores que têm estudado o processo de nucleação em sistemas $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ e outros similares, concordam em que uma das principais dificuldades para a cristalização desses vidros é a iniciação da nucleação em volume e o Cr_2O_3 é um dos óxidos mais recomendáveis pois tem a capacidade de induzir a nucleação com muita eficácia (REZVANI et al., 2005).

O efeito na cristalização de vidros com Cr_2O_3 como agente de nucleação tem sido investigado por vários autores. *Barbieri et al., (1994)*, estudaram o efeito do Cr_2O_3 em algumas vitrocerâmicas de anortita-diposídio usando quantidades de até 5% mol e realizando a fusão a 1400°C por 3 horas. Foi encontrado que solubilidade do óxido é total para a composição estudada, mas para as quantidades superiores a 0,5 % mol, precipita um espinélio insolúvel MgCr_2O_4 .

Marghussian; Arjomandnia, (1998), trabalharam com uma vitrocerâmica do sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ (R_2O , Fe_2O_3 , TiO_2) usando Cr_2O_3 como agente de nucleação. Encontraram que o Cr_2O_3 é efetivo na provocação de separação de fases, mas não foi suficiente para induzir a cristalização em volume sem a existência de outros óxidos como Fe_2O_3 e TiO_2 . Os autores também encontraram que tanto um

processo de fusão prolongado quanto uma atmosfera redutora, afetam negativamente a nucleação.

Karamanov; Prisciella; Pelino, (1999), investigaram o efeito do Cr_2O_3 como agente de nucleação em vidros ricos em ferro para a obtenção de vitrocerâmicos, adicionando quantidades desde 0,4 até 1% em massa e realizando a fusão a 1450°C por 2 horas. Por análise térmica foi identificado o pico de cristalização a temperaturas menores em relação a aqueles sem adição, reduzindo-se assim, a temperatura do tratamento térmico. O efeito máximo correspondeu para a adição de 0,7%. Foi identificado piroxênio como a fase principal.

Álvarez (2007), trabalhou com vitrocerâmicos do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir de resíduos industriais inorgânicos, realizando a fusão a 1350°C por 2 horas e meia, moendo o vidro e fundindo mais 3 vezes. Comprovou que a energia de ativação é menor para os vidros com adição de Cr_2O_3 como agente nucleante, indicando que foi efetiva sua incorporação. A fase que precipitou nesse sistema foi o diopsídio.

Tem-se encontrado que o Cr_2O_3 se separa rapidamente em forma de pequenas gotinhas ricas em cromo que durante o tratamento térmico dos vidros, atuam como centros para a posterior cristalização das fases principais (ABDEL-HAMMED; ELWAN, 2012).

Segundo (McMILLAN, 1979), o cromo em condições oxidantes de fusão pode existir no vidro em forma de cátion intersticial nos estados trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}). No estado hexavalente, o cromo tem alta intensidade de campo, pelo qual ocupa uma posição intersticial, exercendo um marcado efeito sobre a ordenação dos íons de oxigênio ao seu redor.

Para o caso de vidros ricos em ferro, como é este caso, o Cr_2O_3 tem afinidade para se misturar com cátions como Fe^{3+} e Fe^{2+} , formando a fase espinélio quem atua como sítios de cristalização ou núcleos para uma posterior cristalização.

Anteriormente foi feita uma alusão ao fato das vitrocerâmicas terem a capacidade para incorporar elementos na sua composição. Assim, têm sido realizados trabalhos onde o cromo é incorporado na forma de escórias. Isso é possível devido a que, os vidros são basicamente materiais inertes mesmo contendo elementos tóxicos, pois com a vitrificação eles ficam embebidos na matriz vítrea que é extremamente estável desde o ponto de vista químico, o que impede a liberação de quantidades significativas desses elementos ao médio ambiente (BARBIERI; BONAMARTINI; LANCELOTTI, 2000).

De fato, no México foi obtido um produto vitrocerâmico (muito parecido ao Silceram), por fusão de rocha basáltica com adição de lodos dessecados ricos em óxidos de cromo procedentes de plantas de galvanoplastia, e pedra calcária. Esse material apresenta elevada resistência à abrasão, dureza e tenacidade à fratura em comparação com materiais similares comercializados, devido a que os óxidos de cromo, como já mencionado, atuam como agentes nucleantes da cristalização (BALLESTEROS; ROMERO; RINCÓN, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais empregados para a realização da pesquisa, assim como as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais obtidos.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matéria-prima para a obtenção dos vidros base

A matéria-prima usada para a fabricação dos vidros base (de partida) para a posterior obtenção dos materiais vitrocerâmicos por tratamento térmico, foram rejeitos da mineração de rocha basáltica, fornecidos pela Pedreira Basalto 05 da região de Campinas, São Paulo. Esse material sem aproveitamento econômico pode ser uma matéria-prima economicamente vantajosa para a fabricação de vidros, já que por ser o material menos nobre proveniente da britagem, é de baixo custo.

Uma quantidade suficiente de amostra foi retirada diretamente de uma pilha dos finos da Pedreira de granulometria mais fina, sendo previamente misturados e quarteados. Os vidros preparados com esse material de basalto sem aditivos, serão denominados no presente trabalho como a Série 1.

As características físicas do material bruto se observam na Figura 22; cor acinzentada e aparência porosa.

Figura 22. Fotografia da amostra de rocha basáltica em pó, utilizada para este estudo.

3.1.2 Óxido de cromo iii como agente de nucleação

Para investigar o efeito dos agentes de nucleação sobre a cristalização dos vidros preparados a partir da fusão do basalto, foi incorporado cromo na composição inicial. Devido a que o Cr (III) é o estado de oxidação mais estável do cromo, foi adicionado à composição base do vidro na forma de Cr_2O_3 . Foi determinada uma quantidade de 5 gramas, equivalente ao 1,0% em massa da amostra preparada (500gr.). *Karamanov; Prisciella; Pelino, (1999)* e *Álvarez (2007)* usaram quantidades de Cr_2O_3 entre 0,4 e 1,2 % em massa, mas verdadeiramente a quantidade deve ser escolhida segundo a que dê a menor temperatura de cristalização na análise térmica por calorimetria diferencial exploratória.

Os vidros preparados com o material de basalto + 1,0% em massa de Cr_2O_3 , serão denominados como a Série 2. O óxido de cromo usado é de cor verde escuro, e uma fotografia se apresenta na Figura 23.

Figura 23. Fotografia da amostra de óxido de cromo (Cr_2O_3), usado como agente de nucleação.

Segundo a literatura, o cromo tem uma baixa solubilidade em vidros de silicato (0,54% em massa) (HUANG et al., 2004). Por isso, mais outra quantidade de óxido de cromo foi testada, como sendo 0,5% em massa de Cr_2O_3 , tomada também como referência de *Álvarez (2007)*, sendo que essa foi uma das quantidades usadas pelo autor para um vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, e a que melhor resultados lhe proporcionou. Os vidros preparados com o material de basalto + 0,5% em massa de Cr_2O_3 , serão denominados como a Série 3.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do material de basalto

3.2.1.1 Análise granulométrica

No processo de fabricação de vidro, a dimensão das partículas é importante, pois se as partículas são muito grossas então as condições de fusão podem não ser suficientes para sua completa incorporação na massa vítrea, dando infundidos como resultado. De outro lado, partículas de tamanho fino em altas quantidades podem ocluir gases (bolhas de ar) no interior, dificultando sua eliminação (afinado), contribuindo assim à porosidade. Devido a que o material de basalto está composto por partículas com diferentes dimensões, a análise granulométrica foi realizada para definir, para determinadas faixas de tamanhos de grãos, a porcentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra.

Foi usada a seguinte sequência de malhas: ASTM 4 (4,699mm), 8 (2,360mm), 14 (1,168mm), 16 (1,0mm), 20 (0,85mm), 35 (0,417mm), 80 (0,175mm), 100 (0,150mm), 150 (0,106mm), 270 (0,053mm), 325 (0,044mm). As malhas foram colocadas sobre um agitador eletromagnético, que com a geração da vibração facilita a passagem da amostra através das peneiras; o equipamento foi programado por um tempo de 20 minutos. A amostra usada para o teste foi preparada por quarteamento; foi usada uma fração de amostra de 200 gramas equivalente a 121,21cm³ de volume, sendo que a densidade do basalto é de 3,03 gr/cm³.

3.2.1.2 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Na obtenção de vidro, o controle das matérias-primas seja natural ou como neste caso a partir de um resíduo, é fundamental já que a eficiência do processo de fusão, seu comportamento do vidro, suas propriedades e até sua qualidade dependem da composição. Por isso, foi realizada a análise química semi-quantitativa

por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, para conhecer a composição química em óxidos dos rejeitos da rocha basáltica. A amostra foi preparada por moagem em almofariz de ágata até obter pó da rocha de basalto.

O equipamento usado foi um espectrômetro Axios Advanced, marca PANalytical que possui tubo de raio X de 4kW, sete cristais analisadores (LiF 200, 220 e 420, Ge, PE, PX1 e PX4) e três sistemas de detecção (detector de fluxo, detector selado de xenônio e cintilação). A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1050 °C por 1 hora.

3.2.2 Fusões para a obtenção dos vidros base

Em escala laboratorial, uma primeira série de vidros base foi obtida, realizando a fusão da matéria-prima homogeneizada e usada no seu estado bruto (série 1). Uma segunda série de vidros foi obtida, realizando a fusão da rocha de basalto com adição de 1,0% em massa de Cr_2O_3 como agente de nucleação (série 2). Já uma terceira série foi obtida, pela fusão do basalto com adição de 0,5% em massa de Cr_2O_3 (série 3).

Para os vidros da série 1, foram fundidas aproximadamente 150 gramas do material em cadinhos de alta alumina, usando um forno elétrico de carbeto de silício e ambiente de atmosfera natural a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. até alcançar uma temperatura de 1350°C, sendo que esta é a máxima temperatura alcançada pelo forno usado.

Tendo então essa limitante do equipamento, as fusões realizaram-se por um tempo de 4 horas nesse patamar, pois segundo estudos anteriores (HASHIZUME, 2006), onde foi usado o mesmo material desta pesquisa (sem aditivos), à temperatura de 1350°C, 4 horas é o tempo com o qual se atinge uma maior homogeneidade do fundido quando solidificado.

O fundido foi em seguida vertido em um molde de cobre com formato quadrado, preaquecido a uma temperatura de 730°C. A peça assim que desmoldada

foi colocada em um forno marca EDG Equipamentos a esta mesma temperatura em atmosfera natural durante 1 hora para seu recozimento e alívio de tensões residuais. O resfriamento foi realizado a uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até os 500°C , para atravessar lentamente a faixa da temperatura de transição vítrea. A partir dos 500°C , o resfriamento foi natural dentro do forno.

Inicialmente as mesmas condições de fusão, recozimento e resfriamento usadas para os vidros da série 1 foram usadas para os vidros das séries 2 e 3. Porém, para a série 3 foi necessária a avaliação de outro tempo de fusão maior, como sendo 12 horas.

Uma imagem ilustrativa do procedimento seguido para a obtenção dos vidros base se apresenta na Figura 24.

Figura 24. Procedimento esquemático da obtenção dos vidros base das séries 1, 2 e 3, a partir dos rejeitos de rocha basáltica.

Na Figura 25 se apresentam os esquemas dos processos da fusão da rocha basáltica e do recozimento das peças de vidro obtidas das séries 1, 2 e 3.

Figura 25. Esquemas. a) Processo de fusão para a obtenção dos vidros base. b) Processo de recozimento para alívio de tensões.

3.2.3 Caracterização dos vidros de basalto base

A seguir, foi realizada análise química e térmica, para conhecer algumas das particularidades dos vidros de partida. As análises não foram realizadas para a série 2; o motivo principal foi a qualidade ruim dos vidros obtidos com adição de 1,0% em massa de Cr_2O_3 , o que levou a deixar de lado esses vidros, e continuar a caracterização e cristalização dos vidros das séries 1 e 3.

3.2.3.1 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Depois do processo de recozimento, as peças de vidro foram cortadas usando uma microcortadora Isomet 1000 Buehler com disco de diamante de 0.3mm, para obter de quatro a nove amostras ou corpos de prova por cada peça.

A análise química semi-quantitativa realizada para conhecer a composição dos vidros, realizou-se a partir da superfície de uma amostra de cada série (1 e 3), usando Espectrometria de Fluorescência de Raios X com o mesmo equipamento descrito no numeral 3.2.1.2.

3.2.3.2 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Para o estudo da evolução térmica dos vidros base da série 1, estes foram submetidos a ciclos térmicos mediante análises de calorimetria com o principal objetivo de identificar processos endotérmicos, ou exotérmicos associados à temperatura de nucleação e/ou crescimento de fases cristalinas. Com essa análise podem ser vistos também, outros picos relacionados a outras transições térmicas que acontecem com a variação da temperatura, por exemplo, temperatura de transição vítrea.

A análise desses vidros (série 1), foi realizada em um calorímetro marca TA Instruments modelo SDTQ600, no qual a amostra analisou-se com atmosfera de ar sintético (mistura de 80% nitrogênio e 20% oxigênio), e uma taxa de aquecimento de

20°C/min. até uma temperatura de 950°C (temperatura acima da temperatura de cristalização de vidros de basalto de composições relativamente parecidas, estudadas por *Yilmaz et al.*, (2006) e *Ergul et al.*, (2009).

No caso dos vidros base da série 3, a análise térmica por calorimetria diferencial exploratória não foi realizada devido à dificuldade e custo de realizar essa análise, tendo em conta que o cadinho usado é rejeitado após uso. Neste caso, a temperatura de nucleação/cristalização foi definida em base a um estudo anterior sobre a obtenção de materiais vitrocerâmicos com adição de Cr_2O_3 em proporções muito próximas à deste estudo.

3.2.4 Tratamento térmico dos vidros base para sua cristalização

Depois de realizada a caracterização dos vidros de partida, prosseguiu o tratamento térmico controlado dos mesmos, visando o desenvolvimento de fases cristalinas. O processo consistiu em provocar a desvitrificação do vidro para obter a microestrutura desejada.

O valor da temperatura de cristalização obtida para a série 1 com a análise térmica, foi usada como critério para a escolha da temperatura do tratamento térmico. Em relação à série 3, como já mencionado, a escolha da temperatura de cristalização esteve baseada em estudos anteriores. Os tempos de tratamento são escolhidos de forma a abranger diferentes estágios de nucleação e crescimento desde pequenas frações cristalinas até a possível cristalização completa das amostras (BRAUN, 2008), para posteriormente avaliar a influência destas frações nas propriedades do material.

Os tratamentos foram feitos em forno elétrico marca EDG Equipamentos 3000, com uma taxa de aquecimento de 30°C/min. até atingir a temperatura de cristalização para cada série de vidros. A baixa taxa de aquecimento usada permite a formação de um grande número de núcleos que dão lugar a cristais de tamanho pequeno. Foram estabelecidos vários tempos no patamar com a finalidade de estudar a capacidade dos vidros de gerar fases cristalinas: 5, 10, 20, 30, e 60

minutos para a série 1, e 5, 20 e 60 minutos para a série 3, após os quais se realizou o resfriamento natural das amostras dentro do forno.

Na Figura 26 se apresenta um esquema do ciclo térmico aplicado às amostras de vidro de basalto da série 1 no tratamento térmico.

Figura 26. Perfil do tratamento térmico usado para os vidros base da série 1.

A Figura 27 ilustra as condições de tratamento térmico, aplicados para as amostras de vidro da série 3.

Figura 27. Perfil do tratamento térmico usado para os vidros base da série 3.

A seguir foi realizada a caracterização das amostras tratadas termicamente, e dependendo do grau de devitrificação poderão ser chamados propriamente de materiais vitrocerâmicos.

3.2.5 Caracterização dos vidros, sem tratamento térmico e cristalizados

As amostras de vidro obtidas por fusão foram analisadas e caracterizadas física, mineralógica e mecanicamente. Uma vez realizados os tratamentos térmicos para induzir a devitrificação, as propriedades desenvolvidas nos vidros tratados foram também caracterizadas, procurando descobrir nos resultados, indícios de cristalização.

3.2.5.1 Densidade

A medida da densidade foi realizada por meio de análise hidrostática pelo princípio de Arquimedes segundo a norma da American Society for Testing and Materials, ASTM C 20-00 (Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water). Para uma medida bem rigorosa, a preparação das amostras foi cuidadosamente efetuada, lixando todas as suas superfícies com lixas d'água 100# à 600#, para livrá-las de impurezas tais como resquícios de alumina provenientes do cadinho usado na fusão.

Em balança digital foram medidas as massas das amostras secas e imersas em água. Considerando que o material não é poroso, não foi necessária a medição das massas das amostras úmidas, facilitando dessa forma o cálculo dos valores de densidade, utilizando a equação 14, a seguir:

$$DA = \left[\frac{M_s}{M_s - M_i} \right] * \text{densidade } H_2O \quad \text{Eq. (14)}$$

onde **DA** é a densidade aparente das amostras expressa em unidades de gramas/cm³ e, **Ms** e **Mi** são as massas das amostras seca e imersa, respectivamente, expressadas em unidades de gramas.

3.2.5.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e determinação do tamanho dos cristais mediante a equação de Scherrer

A natureza amorfa dos vidros depois da fusão foi analisada por Difração de Raios X (DRX). Para isso, foi usado do mesmo pó de vidro preparado para a análise térmica.

As amostras tratadas termicamente por diferentes tempos, convertidas em pó depois de ser moídas em almofariz de ágata, foram também caracterizadas por esta técnica, para a identificação das fases cristalinas resultantes da cristalização, e com fins de comparação em termos da evolução da cristalização.

O equipamento usado foi um difratômetro marca Philips X'Pert MPD com radiação do $\text{CuK}\alpha$. As medições foram feitas a uma velocidade de varredura do goniômetro de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$. As curvas obtidas na análise foram comparadas com curvas e fichas de um banco de dados de materiais cristalinos para a identificação de fases.

Em relação ao tamanho das partículas ou cristais das fases, a *equação de Scherrer (SCHERRER, 1918)*, permite uma boa estimativa. Assim, essa equação, apresentada a seguir, foi usada para determinar o tamanho médio dos cristais das diferentes fases desenvolvidas.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. (15)}$$

onde **D** é o diâmetro médio dos cristais, **K** é o fator que depende da forma do cristal (esfera=0,94), **λ** é o comprimento de onda da radiação utilizada (0,15406 nm, para o tubo de cobre do difratômetro), **β** é a largura na metade da altura do pico de difração (em radianos) e **θ** é o ângulo/posição do pico de difração.

3.2.5.3 Microdureza Vickers (HV)

Esta técnica esta baseada em um método que obedece ao princípio, que segundo a norma da ASTM C1327-99 (Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics), é aplicada uma carga determinada a um penetrador bastante duro, o qual está em contato com a superfície do material a testar. As dimensões da marca de penetração (indentação) assim deixada na superfície são então medidas.

Para efetuar o teste foi utilizado um durômetro marca Zwick & Co. KG. com indentador piramidal de base quadrada e ângulo entre faces de 136° próprio da microdureza Vickers. Nesse ensaio calculou-se a microdureza Vickers (**HV**), a partir da carga aplicada **P** (em unidades de Kg-f), e do comprimento médio das diagonais projetadas **d** (em unidades de mm²) por meio da equação:

$$HV = \left[\frac{1.8544P}{d^2} \right] \quad \text{Eq. (16)}$$

Com a finalidade de obter maior precisão nos resultados, foram tomadas várias medidas depois de que as amostras foram polidas com pasta diamantada de 9 e 1 microns para um bom acabamento superficial e tentando obter uma superfície plana que ficasse idealmente ortogonal à direção de avanço da ponta do indentador.

Foram realizadas então 10 indentações nas superfícies de cada uma das amostras, aplicando uma carga de 300 gramas (2.94 N) durante 15 segundos, deixando entre cada impressão uma distância de pelo menos quatro vezes a diagonal de indentação. Esse teste foi realizado sob a carga indicada (sendo a mínima permitida no durômetro usado), tendo em conta que o vidro é um material frágil e por tanto não deve ser promovida a formação de trincas pela indentação, pois sua formação causa desvios nos valores da microdureza, uma vez que parte da energia que seria gasta para a criação da indentação, nesse caso estaria perdida com a formação da trinca.

Por esta razão, as indentações trincadas não foram tidas em conta para o cálculo da microdureza. Somente as diagonais de impressão aceitáveis foram medidas com o auxílio da régua que possui o mesmo durômetro, e foi realizada uma média entre os dados de cada uma das amostras.

3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das fases das amostras da série 1 tratadas termicamente durante 20, 30 e 60 minutos, e 60 minutos para a série 3, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais.

A observação direta das superfícies de fratura das amostras foi realizada após o preparo das mesmas; a fratura se efetuou mecanicamente e as amostras foram submetidas ao correspondente tratamento de ataque químico superficial, com uma solução aquosa de 5% de ácido fluorídrico (HF) com a intenção de revelar os grãos das fases cristalinas formadas pelo tratamento térmico. Foram feitos ataques às amostras durante 5 e 10 minutos.

Para efeitos de comparação, as amostras de vidro sem tratar também foram analisadas, para o qual foram igualmente atacadas com o ácido mas por um tempo menor de 15 segundos. Todas as amostras foram acondicionadas para a correspondente análise ao microscópio eletrônico de varredura, realizando um recobrimento superficial com um filme de ouro que possibilita um melhor contraste. As amostras da série 1 analisaram-se em um microscópio marca Philips XL30 do Departamento de Metalurgia, enquanto que as amostras da série 3 foram analisadas em um microscópio marca JEOL JSM-6010LA do Departamento de Mecânica.

3.2.5.5 Resistência ao desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa

Uma possível aplicação para os materiais vitrocerâmicos de basalto é para a solução de problemas de engenharia como o desgaste dos materiais. A estratégia

para reduzir o desgaste, pode ser modificar a superfície do material para que seja mais resistente. Esta solução pode desenvolver-se mediante vitrocerâmicas, pela vantagem de ter propriedades antiabrasivas muito elevadas.

O ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa, oferece a possibilidade de analisar o comportamento ao desgaste por micro-abrasão de um material. Nesse tipo de ensaio, a perda progressiva de material da superfície de um corpo é consequência do contato e movimento relativo com outro corpo sólido, líquido ou gasoso, como resultado da tensão entre eles. Em um ensaio de três corpos, partículas abrasivas agem como elementos de interface entre o corpo de prova e um contra-corpo (esfera).

A configuração do ensaio consiste então em uma esfera em movimento de rotação, que com a ajuda de uma pasta abrasiva inserida de maneira intermitente entre o corpo de prova e a esfera, causa desgaste do corpo de prova. A aplicação de uma força normal (N) sobre o mesmo, o contato e o movimento relativo dos componentes do sistema tribológico, geram uma força tangencial ou força de atrito (T), originando-se uma calota esférica na amostra, também chamada de cratera de desgaste, e sua análise permite a avaliação do comportamento ao desgaste abrasivo do material em estudo.

A Figura 28a ilustra esquematicamente o princípio do ensaio. Na verdade, o corpo de prova não entra em contato com a esfera, pois entre eles está o abrasivo e conforme o ensaio é conduzido, a área da cratera aumenta gradativamente fazendo que haja também uma maior quantidade de partículas entre a esfera e o corpo de prova conforme ilustrado na Figura 28b.

Figura 28. Representação esquemática do princípio do ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa (COZZA, 2011).

Existem duas possibilidades para a realização de ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa: de configuração “esfera fixa” ou configuração “esfera livre”. Ambas as configurações se apresentam na Figura 29a e 29b respectivamente.

Figura 29. Equipamentos de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa. a) Configuração “esfera livre”. b) Configuração “esfera fixa” (COZZA, 2011).

Neste caso foi realizado, no departamento de Engenharia Mecânica da POLI, o ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa, no qual o movimento de rotação da esfera acontece em conjunto com o eixo onde a mesma está fixada. O equipamento de desgaste usado foi um micro-abrasômetro de tipo esfera fixa modelo LFS 2005, construído por Ronaldo Câmara Cozza e os Professores Roberto Martins de Souza e Deniol Katsuki Tanaka do laboratório de Fenômenos de Superfícies LFS.

As amostras testadas foram aquelas da série 1 (sem aditivos), sem tratamento térmico e tratadas durante 60 minutos a 880°C, e igualmente para a série 3 (com adição de cromo), as amostras testadas foram aquelas sem tratamento térmico e tratadas durante 60 minutos a 820°C. Para o teste, só precisava-se que os corpos de prova tivessem plana a superfície a desgastar.

As condições do ensaio foram as seguintes: raio da esfera de aço AISI 52100 (12,7mm), velocidade de rotação da esfera (100rpm=1,67Hz), força normal aplicada de 2N (considerada baixa), velocidade tangencial de 0.002m/s, tempos de ensaio de 5 e 10 minutos, distância de deslizamento da esfera de 39,27m para 5 minutos de ensaio e 78,54m para 10 minutos de ensaio, gotejamento da lama abrasiva de carbetto de silício de 1 gota/5 segundos, com 37,5% de concentração (considerada

relativamente alta), dureza de 18,5GPa e tamanho médio de partícula entre 250-300µm.

No final de cada ensaio, por microscopia óptica calculou-se o diâmetro da cratera (**d**), e em função dele, a profundidade (**h**) e o volume da cratera ou volume de desgaste (**V**), usando as equações 17 e 18 respectivamente, onde **R** é o raio da esfera de ensaio.

$$h = \frac{d^2}{8R} \quad \text{Eq. (17)} \quad ; \quad V_{\text{desgaste}} = \frac{\pi d^4}{64R} \quad \text{Eq. (18)}$$

O coeficiente de desgaste **k** foi calculado pela equação 19 ou 20, a seguir, sendo **N** a força normal aplicada, **t** o tempo de ensaio, **n** a velocidade de rotação da esfera e **S** a distância de deslizamento da esfera.

$$k = \frac{d^4}{128NR^2tn} \quad \text{Eq. (19)} \quad ; \quad k = \frac{V}{NS} \quad \text{Eq. (20)}$$

Assim, a taxa de desgaste **Q** gerada pelas partículas abrasivas, determinou-se usando a equação 21 denominada equação de *Archard* apresentada a seguir:

$$Q = kN \quad \text{Eq. (21)}$$

3.2.6 Cristalização do vidro de basalto em pó

Existem vários abrasivos artificiais no mercado, dos quais, os dois principais são o carbetto de silício e o óxido de alumínio ou alumina. O primeiro, pela sua fragilidade usa-se para desgastar materiais de baixa resistência à tração como ferro fundido cinzento e alumínio. Os abrasivos de alumina pela sua grande tenacidade são usados para materiais com alta resistência à tração como o aço.

Um abrasivo se compõe de grãos de mineral que tendo propriedades como dureza e tenacidade, permitem um arranque de matéria e uma moldagem da superfície. Porém, o acabamento que se atinge na superfície depende, entre outros fatores, do tamanho de grão que se está utilizando em cada processo.

Pintaúde (2002), estudou o efeito da dureza do vidro como abrasivo no desgaste de aços metálicos. Foram fabricadas lixas de vidro de grana # 80 e 240 (código NORTON® Premium Glasspaper F2 e 00, respectivamente). O mecanismo usado foi pino contra lixa, onde o disco foi recoberto com a lixa que gira em contato com o pino do material avaliado, e posteriormente a perda de massa das amostras é medida.

Para avaliar a possibilidade do basalto para devitrificar/cristalizar como pó de vidro em lugar de monolito de vidro, com possibilidades para aplicações abrasivas, duas amostras foram submetidas para um mesmo tratamento térmico, avaliando duas granulometrias diferentes.

A empresa Argentina Blasting S.A. fabrica microesferas de vidro, que são utilizadas para jateamento (*blasting*), constituindo um abrasivo que permite efetuar operações de limpeza, terminação decorativa e shot-peening, de modo que diferente de outros abrasivos, não produzem remoção do metal base ou contaminação por incrustações. Os tamanhos das microesferas que se fabricam se apresentam a seguir na Tabela I.

Tabela I - Faixas de tamanhos das microesferas fabricadas pela empresa Blasting S.A. para operações de *blasting*.

Denominação	Nome comercial	Tamanho ASTM	μm
MS-XPX	Super grossa	25 – 45	710 – 350
MS-XHX	Grossa	40 – 70	420 – 210
MS-MH	Média	70 – 140	210 – 105
MS-MLL	Fina	140 - 270	105 - 44

Fonte: Site oficial da empresa Blasting S.A

Também, a Federação Europeia de Produtos Abrasivos (FEPA) é uma associação de empresas fabricantes de produtos abrasivos que estão produzindo diversos tipos para as diferentes indústrias (Site oficial da FEPA). A empresa Espanhola Piedra Ibérica S.A. fabrica grãos abrasivos de alumina e carbeto de silício segundo as normas FEPA para a indústria de fabricação de discos ou para projetar, assim como microesferas de vidro para trabalhos a seco ou úmido, para redução de defeitos causados por mecanizados. A classificação dos tamanhos se dá, segundo a Tabela II a seguir.

Tabela II - Granulometrias dos grãos abrasivos e das microesferas de vidro fabricadas pela empresa Piedra Ibérica S.A. para a fabricação de discos o para projetar.

DENOMINAÇÃO	μm
Macrogrãos	4890 – 58
Microgrãos	53 – 2
Microesferas	180 - 800

Fonte: Site oficial da empresa Piedra Ibérica S.A.

Tendo em consideração essas granulometrias usadas pelas duas empresas mencionadas, determinou-se utilizar granulometrias de 185 μm e 44 μm (equivalentes às malhas ASTM 80 e 325, respectivamente), denominadas segundo a Tabela I como tamanhos médio e fino, e segundo a Tabela II macrogrãos e microgrãos. A granulometria de 185 μm também faz parte da denominação de microesferas segundo esta última Tabela.

As amostras foram preparadas por moagem do vidro de basalto sem aditivos e posterior peneiramento às respectivas malhas ASTM 80 e 325. Ambas as amostras foram submetidas para tratamentos térmicos de cristalização à temperatura de 880°C durante um tempo de 60 minutos e resfriamento natural dentro do forno. As análises realizadas nas amostras foram DRX e MEV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a apresentação e discussão dos resultados, este capítulo está composto por três grandes etapas que envolvem a caracterização do basalto como matéria-prima, a caracterização dos vidros base obtidos por fusão e a caracterização dos vidros cristalizados após tratamento térmico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE BASALTO

4.1.1 Análise granulométrica

O gráfico relativo à distribuição granulométrica da amostra de basalto se apresenta na Figura 30, indicando a porcentagem de volume retido em cada malha.

Figura 30. Distribuição de tamanho de partícula da rocha de basalto.

Segundo os resultados obtidos, o conteúdo em volume de partículas menores a 0,1mm (consideradas finas), somam ao redor do 13% do volume total analisado. Já, o tamanho grosso se considera para as partículas que têm mais de 0,8 mm de diâmetro. Aqui, o volume das partículas grossas soma ao redor do 60% do volume total analisado. A maioria dessa porcentagem, segundo a Figura 30, obedece aos

tamanhos de partícula de 2,360mm e 1,168mm, correspondentes às malhas ASTM 8 e 14, respectivamente.

Como especificado acima, o gráfico está representando a porcentagem de volume retida em cada malha, em lugar da porcentagem em massa. A razão é que foi visto que a pesar das duas malhas anteriormente mencionadas conterem a maior porcentagem em massa do total da amostra analisada, nelas ficaram retidas menores quantidades de partículas do que na malha ASTM 100, por exemplo, Ou seja, nas malhas ASTM 8 e 14 ficaram retidas poucas partículas muito grandes, enquanto que na malha ASTM 100 ficou retida uma quantidade de partículas muito maior, mas muito mais pequenas.

A importância da análise granulométrica está em que entre menor seja o tamanho da partícula, maior a área superficial, pelo qual a cristalização dominante seria superficial e a cristalização em volume seria muito baixa se o vidro não possui agentes de nucleação (ÁLVAREZ, 2007). Segundo a literatura, a granulometria recomendável para evitar segregações no fundido, deve estar no intervalo de 0,1 a 0,5 mm (FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003). Neste caso, a soma das porcentagens nesse intervalo equivalem a 23% da massa total analisada.

4.1.2 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela III se apresenta em porcentagem mássica de óxidos, a composição química da rocha de basalto sem aditivos, usada como matéria-prima.

Tabela III - Composição química em porcentagem mássica de óxidos, da rocha de basalto usada nesta pesquisa, por espectrometria de fluorescência de raios X.

Óxidos	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SrO	Cr ₂ O ₃	PF	Total
(%)	44,8	17,3	15,0	10,3	4,46	2,79	2,47	0,42	1,21	0,24	0,05	0,04	0,58	99,66

PF (perda ao fogo)

A análise confirma que a rocha de basalto possui a sílica pura como seu componente principal e alto conteúdo de alumina e óxidos de cálcio e ferro, estando cada um dos demais óxidos componentes em porcentagens inferiores a 5,0%.

O diagrama de Le Maitre (Figura 31) é um sistema de classificação das rochas eruptivas utilizado para identificar muitos tipos comuns de rochas vulcânicas baseado na proporção de determinados elementos químicos como óxidos de sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e sílica (SiO_2). Nota-se que o material estudado neste trabalho fica situado no campo pertencente à composição de um basalto e um basanita (rocha vulcânica composta por feldspatóides, plagioclásio cálcico e augita, junto com olivina em quantidades menores de 10%), com características intermédias entre básica e ultrabásica.

Como características gerais do basalto estudado, pode-se dizer, então, que é uma rocha básica devido aos baixos teores relativos de sílica (SiO_2) presentes no material (inferiores a 52%), e ao contrário do que seria uma rocha ácida, onde encontram-se teores mais elevados, principalmente de óxidos de Fe, Ca e Mg.

Figura 31. Diagrama de Le Maitre do conteúdo em sílica vs. o total de álcalis situando o basalto do presente trabalho (PETROLOGIA: ROCAS ÍGNEAS).

As diferenças mineralógicas entre os basaltos e basanitos são muito poucas, porém sempre reconhecidas a olho nu. Essas diferenças são marcadas pela presença de pequenos cristais de feldspatóides com leucitas (silicato de potássio e alumínio), maior porcentagem de álcalis (3 a 5.5% de Na_2O e K_2O), e geralmente, uma ligeira diminuição na porcentagem de sílica (41 à 45% SiO_2) do basanito.

Após a caracterização do material de basalto como matéria-prima, foi realizado o processo de fusão para a obtenção dos vidros base.

4.2 FUSÕES PARA A OBTENÇÃO DOS VIDROS BASE

O fundido de basalto sem aditivos (série 1), no momento de ser retirado do forno a 1350°C apresentou uma viscosidade aparentemente alta, porém, o fundido foi facilmente vertido no molde metálico mostrado na Figura 32a, para a obtenção das peças. A Figura 32b mostra a introdução da peça no forno para o recozimento.

Figura 32. Imagens. a) Fundido vertido em molde metálico. b) Recozimento da peça em forno elétrico.

Por outro lado, no fundido de basalto da série 2, com 1,0% em massa de Cr_2O_3 , observou-se uma grande quantidade de espuma na superfície. Além disso, o cromo incrementou consideravelmente a viscosidade do fundido, dificultando muito o processo de vazamento no molde metálico. Entretanto, mesmo assim foi possível obter uma peça de vidro, mas não de boas características.

Esse fenômeno pode ter sido ocasionado pela impossibilidade do basalto de dissolver essa quantidade de óxido de cromo (pelo menos não para a temperatura e/ou o tempo de fusão usados), fazendo-se necessária a avaliação de uma nova composição (série 3), adicionando à rocha de basalto uma menor quantidade (0,5% em massa) de Cr_2O_3 , de modo a não alcançar ou ultrapassar o limite de solubilidade do Cr_2O_3 no basalto. Neste caso, na superfície do vidro fundido da série 3 também foi observada a presença de um pouco de espuma e a viscosidade também incrementou um pouco, mas o vazamento da peça foi realizado com facilidade.

A Figura 33 mostra fotografias dos cadinhos usados nos processos de fusão para a obtenção dos vidros das séries 1 e 2. Pode ser observada uma grande diferença na aparência e textura dos fundidos. Evidentemente o basalto com adição de cromo ficou mais opaco, textura rugosa e cor mais cinza que se parece muito com escória de fundição, evidenciando a falta de fusão completa da matéria-prima.

Figura 33. Imagens. a) Cadinho após fusão da rocha de basalto sem aditivos. b) Cadinho após fusão da rocha de basalto com 1,0% em massa de Cr_2O_3 .

Na Figura 34 podem ser observadas as características dos vidros obtidos de todas as séries, após fusão. A rocha, que em seu estado natural era de uma cor acinzentada, depois da fusão ficou de cor preta escuro, sendo que os vidros dopados com cromo ficaram só um pouco menos escuros.

Figura 34. Peças de vidro de rocha basáltica das séries 1, 2 e 3, obtidas pelo processo de fusão.

As peças de vidro da série 1 apresentaram um ótimo brilho e acabamento superficial e uma ótima homogeneidade sem a presença de precipitados, poros ou partículas da rocha de basalto sem fundir, indicando que a temperatura de 1350°C foi suficiente para obter a completa fusão de todas as partículas da rocha de basalto usada como matéria-prima.

No caso dos vidros das séries 2 e 3, durante o vazamento algo da espuma gerado na fusão ficou na superfície das peças, dando uma aparência porosa nessa zona. Vale ressaltar que essa parte foi descartada no processo de corte.

Na Figura 35 a seguir, são apresentadas as imagens das amostras depois de cortadas. Na zona de corte, não foi observada a presença de porosidade a olho nu no caso da série 1 (Figura 35a), mas o resultado não indica que o fundido não tenha bolhas micrométricas. Pode ser que pelo efeito de Arquimedes (um corpo total ou parcialmente imerso em um líquido, recebe um empuxo vertical para cima), as bolhas tenderam a se eliminar sozinhas no vidro ascendendo até a superfície e estourando (OTEO MAZO, 1967), ou até mesmo se dissolvendo no fundido se eram muito pequenas ($> 0,2\text{mm}$) (FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003).

Figura 35. Amostras de vidro cortadas com serra de disco diamantado de 3 mm. a) Série 1. b) Série 2 (lixada com lixa d'água #100). c) Série 3.

Por outro lado, em relação aos vidros da série 2, percebeu-se que a peça no interior estava muito porosa, mesmo observadas a olho nu (Figura 35b). Já para os vidros da série 3, essas características melhoraram notavelmente (Figura 35c). A seta aponta para um poro visto na zona de corte, o que faz pensar que para essa série, assim como para a série 2, é necessária uma maior temperatura ou um maior tempo de fusão. Desse modo, as amostras com a composição da série 3 foram obtidas também com um tempo de fusão de 12 horas.

Tendo em conta as características com as quais ficaram as amostras da série 2, como mencionado anteriormente, essas amostras foram deixadas de lado e as demais análises foram realizadas com as amostras das séries 1 e 3.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS DE BASALTO BASE

Uma vez obtidos os vidro base, procedeu-se a sua caracterização em relação à composição química e comportamento térmico para a posterior realização dos tratamentos térmicos.

4.3.1 Análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela IV pode-se observar a composição química dos vidros das séries 1 e 3, apresentada em porcentagem de óxidos.

Tabela IV - Composição química em porcentagem mássica de óxidos, dos vidros base de basalto das séries 1 e 3 após fusão, por espectrometria de fluorescência de raios X.

Óxidos (%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SrO	Cr ₂ O ₃	PF	Total
Série 1	43,6	20,3	12,6	11,1	5,07	3,05	2,03	0,32	1,21	0,25	0,07	0,09	0,01	99,70
Série 3	48,4	17,4	11,5	10,5	5,23	2,73	2,05	0,23	1,11	0,25	0,05	0,31	0,00	99,76

PF (perda ao fogo)

Pode-se notar a complexidade da composição do vidro, o qual é composto por 12 óxidos principalmente. Entre os óxidos majoritários da composição estão os óxidos de silício e ferro. A sílica é um óxido formador de rede vítrea, ou seja, em condições usuais de fusão e resfriamento formam vidros estáveis, e os óxidos de cálcio e sódio são modificadores de rede ou fundentes, pois quando introduzidos na estrutura vítrea, diminuem a conectividade da estrutura, quebrando a continuidade da rede e diminuindo, assim, a viscosidade.

A presença dos óxidos de titânio, ferro e fósforo, todos eles de ação nucleante e, portanto, influentes no desenvolvimento cristalino, permite predizer a tendência dos vidros de basalto em sofrer devitrificação.

Para os vidros da série 1 destaca-se, em relação aos demais óxidos da composição, a alta porcentagem de óxidos de ferro a quem se atribui a cor escura dos vidros. Esses óxidos diminuem a transparência dos vidros e influenciam significativamente sua coloração, além de serem os responsáveis pela cristalização em volume; eles têm a tendência termodinâmica de diminuir a energia livre do sistema através de reações de redução, favorecendo os processos de nucleação e cristalização (KNISS et al., 2002). Especificamente o Fe_2O_3 , atua também como fundente, pois diminui a viscosidade do vidro, assim, o fundido vai precisar menores temperaturas de fusão.

A composição dos vidros da série 3 possui porcentagens similares às da composição da série 1 para a maioria dos óxidos, só algumas diferenças para os óxidos de silício e ferro especialmente. Já para o óxido de cromo a diferença foi clara, devido à adição de Cr_2O_3 na composição dos vidros da série 3.

Em relação à composição do vidro de basalto sem aditivos (série 1), quando comparada ao material utilizado por *Hammer (2006)*, observa-se um teor de óxidos de ferro muito semelhante, segundo o apresentado na Tabela V. Também, os teores dos outros óxidos constituintes podem ser comparados aos das rochas basálticas estudadas por *Manson (1967)*, *Toffoli (1991)*, *Yilmaz et al. (2006)* e *Cocić et al. (2010)*, conforme a mesma Tabela.

Tabela V - Tabela informativa das composições químicas por espectrometria de fluorescência de raios X, dos materiais de basalto usados por Hammer, 2006; Manson, 1967; Toffoli, 1991; Yilmaz et al., 2006 e Cocić et al., 2010.

Óxidos (%)	SiO_2	Fe_2O_3 / FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	P_2O_5	K_2O	MnO	PF	Total
HAMMER	51,4	18,9	9,13	8,77	7,27	1,63	2,13	0,49	0,75	n.d.	x	100,4
MANSON	49,5	11,0	15,9	10,0	6,60	1,90	2,70	0,30	1,00	0,20	0,90	100,0
TOFFOLI	52,4	14,9	12,3	8,70	3,20	1,90	2,80	0,30	1,80	0,20	1,40	99,90
YILMAZ et al.	45,9	9,95	18,2	9,28	6,62	n.d.	4,76	n.d.	1,64	n.d.	2,63	98,98
COCÍĆ et al.	47,9	9,54	16,8	11,3	8,01	1,46	2,08	n.d.	3,18	n.d.	x	100,3

PF (perda ao fogo)

Agora, analisando a composição da rocha de basalto da Tabela III versus a composição do vidro de basalto base da Tabela IV, temos a Tabela VI comparativa, apresentada a seguir.

Tabela VI - Tabela comparativa das composições químicas da rocha de basalto versus o vidro base de basalto da série 1 após fusão.

Óxidos (%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SrO	Cr ₂ O ₃	PF	Total
Rocha	44,8	17,3	15,0	10,3	4,46	2,79	2,47	0,42	1,21	0,24	0,05	0,04	0,58	99,66
Vidro Série 1	43,6	20,3	12,6	11,1	5,07	3,05	2,03	0,32	1,21	0,25	0,07	0,09	0,01	99,70

PF (perda ao fogo)

Nota-se que os teores de alguns óxidos como SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ são diferentes, o que pode ser devido a erros de amostragem, como por exemplo se a porção de rocha tomada para a análise de fluorescência de raios X tiver sido diferente à porção tomada para realizar a fusão e obter o vidro, apesar dos cuidados para tomar-se uma amostra representativa da rocha para a análise química e apesar dos teores dos óxidos menores não terem exibido a mesma flutuação. No caso do Na₂O, seu teor diminuiu. Além da possibilidade apontada acima, poderia também ter ocorrido volatilização de álcalis durante a fusão.

4.3.2 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A curva da análise por DSC realizada com taxa de aquecimento de 20°C/min, tendo ar sintético como atmosfera, é apresentada a seguir, na Figura 36. Nela é observada uma descontinuidade na linha base da curva, característica para os vidros, pois indica a presença de transição vítrea.

Figura 36. Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória da série 1, com taxa de aquecimento de 20°C /min até 950°C em atmosfera de ar sintético.

A curva resultante da análise térmica não permitiu identificar picos separados referentes à nucleação e crescimento de cristais. Foi detectado só um pico exotérmico ao redor de 880°C, o qual foi atribuído ao crescimento cristalino, pois esse pico é mais expressivo que aquele para a nucleação. Assim, 880°C equivale à temperatura de cristalização T_c . *Yilmaz et al.*, (2006) por sua vez, conseguiram obter dois picos separados onde o pico de cristalização igualmente correspondeu a uma temperatura de 880°C. Os resultados aqui obtidos foram também compatíveis com *Ergul et al.* (2009), que trabalharam com um basalto rico em ferro e apresentou também um pico exotérmico de cristalização em torno de uma temperatura de 880°C.

Na literatura, não foi possível encontrar qualquer trabalho que focasse à influência da adição de Cr_2O_3 especificamente em rochas de basalto. O único trabalho encontrado então para tomar com referência para a escolha da temperatura de cristalização dos vidros da série 3 com adição de 0,5% em massa de óxido de cromo, foi o trabalho de *Huang et al.*, (2004), que trabalharam com uma composição basáltica simulada com SiO_2 40,5%, Al_2O_3 11,5%, Fe_2O_3 23,0%, CaO 11,5%, MgO 10,0% e Na_2O 3,5%, sendo uma composição menos complexa à composição do basalto em estudo no presente trabalho, mas que mesmo assim, continua sendo similar. Para quantidades superiores a 1,0% em massa de Cr_2O_3 , os autores realizaram tratamentos térmicos a 826°C. Assim, a temperatura de cristalização para os vidros de basalto da série 3 foi tomada como sendo 820°C. Todavia, mais uma temperatura de cristalização foi testada como sendo 850°C.

Pode-se notar que essa temperatura é mais baixa do que aquela para os vidros de basalto sem aditivos da série 1. O efeito de uma menor temperatura de cristalização para vidros com agentes de nucleação também foi reportado por *Álvarez* (2007). Isso se explica porque os agentes nucleantes levam à nucleação do vidro em um tempo mais curto, pelo qual a cristalização começa mais rapidamente.

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO DOS VIDROS BASE PARA SUA CRISTALIZAÇÃO

A Figura 37 são fotografias das amostras de vidro das séries 1 e 3, tratadas termicamente nas suas respectivas temperaturas de cristalização, durante diferentes tempos de patamar.

Figura 37. Amostras de vidro após tratamento térmico, das séries 1 e 3.

Encontrou-se para todos os vidros tratados, tanto da série 1 quanto da série 3, a presença de regiões com efeitos iridescentes que podiam ser vistas o olho nu, mas após o polimento das peças com pasta diamantada para o teste de densidade e microdureza, essas regiões azuladas desapareceram completamente indicando que

eram só superficiais. Esse fenômeno também foi mencionado na patente de *George H. Beall*; *Hermann L. Rittler* (1971) e no trabalho de *Romero*; *Rincón* (1999). Na indústria, as iridiscências são depósitos metálicos na superfície do vidro, resultando em efeitos variados em reflexos e cores.

Após o tratamento térmico todas as peças tornaram-se opacas, o que já pode ser um indicativo visual da ocorrência de cristalização. As amostras não sofreram trincamento ou deformação aparente, independentemente do tempo de permanência na temperatura de cristalização, e se conservou a textura lisa do lixamento.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS SEM TRATAMENTO TÉRMICO E CRISTALIZADOS

Para a identificação de cada uma das amostras segundo sua temperatura e tempo de fusão, e da sua temperatura de cristalização, utilizou-se a nomenclatura dada na Tabela VII.

Tabela VII - Especificações para os vidros de basalto das séries 1 e 3, indicando temperatura e tempo de fusão, e temperatura de cristalização.

		Temperatura de fusão	Tempo de fusão	Temperatura de cristalização
Série 1	B-1350-4-880	1350°C	4 horas	880
Série 3	B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-4-820	1350°C	4 horas	820
	B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-4-850	1350°C	4 horas	850
	B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-12-820	1350°C	12 horas	820
	B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-12-850	1350°C	12 horas	850

Procedeu-se a avaliar a influência dos tratamentos térmicos na cristalização dos vidros de basalto. A caracterização foi realizada, relacionando o grau de cristalização com as propriedades das amostras.

4.5.1 Densidade

Os valores médios de densidade das amostras das séries 1 e 3, tanto sem tratamento térmico como das amostras tratadas por diferentes tempos de permanência no patamar, estão apresentados na Tabela VIII, expressos em unidades de g/cm^3 .

Tabela VIII - Valores de densidade para os vidros de basalto base e os vidros cristalizados por diferentes tempos de tratamento térmico, das séries 1 e 3.

Tempo de Tratamento	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	60 minutos
B-1350-4-880	2,851	2,954	2,966	2,973	2,953	2,961
B+0,5Cr₂O₃-1350-4-820	2,839	2,931	x	2,955	x	2,940
B+0,5Cr₂O₃-1350-4-850	2,839	-	x	-	x	2,924
B+0,5Cr₂O₃-1350-12-820	2,840	2,875	x	2,937	x	2,923
B+0,5Cr₂O₃-1350-12-850	2,840	-	x	-	x	2,930

Esses resultados indicam, conforme o esperado, que com o tratamento térmico das amostras de vidro de basalto, consegue-se um incremento na densidade em relação aos vidros base não tratados, tanto para a série 1 quanto para a série 3, e um incremento gradual na densidade com o aumento do tempo de tratamento. Tendo-se em conta que não há alteração na massa das amostras, esse incremento na densidade em função dos tempos de tratamento térmico se relaciona com uma diminuição do volume, uma vez que a organização estrutural do vidro amorfo (cristalização) implica em uma relativa retração das amostras. Sabe-se que quanto maior a densidade da amostra, maior deve ser a quantidade porcentual de fases cristalinas, mas isso só poderia ser plenamente comprovado através de análises mais apuradas tais como a difração de raios X.

Comparando os valores da série 1 e da série 3, vê-se que os resultados para a última série são menores. As amostras da última série tinham cromo como agente de nucleação. Uma possível explicação é que 820°C não era realmente a temperatura de máxima cristalização. Porém, para a amostra sem tratamento térmico a densidade foi também menor. Isso pode indicar que o tempo e/ou a temperatura de fusão não foram suficientes para homogeneizar a formulação

contendo 0,5% em massa de Cr_2O_3 , desse modo dificultando o processo de cristalização. De fato, uma amostra da série 3 foi tratada termicamente durante 60 minutos a uma temperatura de cristalização maior (850°C), e sua densidade diminuiu ainda mais.

Por causa disso, a rocha de basalto adicionada de 0,5% em massa de Cr_2O_3 , foi fundida durante um tempo de 12 horas. Ainda assim, tanto para as amostras fossem tratadas a 820°C ou 850°C , as densidades foram menores do que aquelas das amostras da série 1. Uma possível explicação é que apesar da cristalização nas amostras, a porosidade residual (que não foi vista a olho nu), afetou fortemente os valores obtidos para as densidades.

Na Figura 38, estão representados graficamente todos os dados da densidade, obtidos por Nishimura (2009), e os obtidos nesta pesquisa.

Figura 38. Valores de densidade em função dos tempos de tratamento térmico usados por Nishimura em 2009 e dos tempos usados no presente trabalho para as séries 1 e 3.

Da curva que representa os valores de densidade obtidos para a série 1 (curva azul), pode-se inferir que a maior variação na densidade ocorre particularmente para os primeiros minutos de tratamento térmico. Os resultados obtidos por Nishimura (2009), com o mesmo material e tempos de tratamento superiores que uma 1 hora

(curva preta), indicam que em tempos a partir de 60 minutos, os valores da densidade permanecem praticamente constantes. A Figura 38 permite visualizar que os valores de densidade atingidos neste trabalho para a série 1, são maiores que os obtidos pelo autor.

A primeira hipótese para isso acontecer, foram os diferentes mecanismos para a obtenção das amostras. Enquanto que *Nishimura* deixou resfriar o vidro no cadinho de fusão, para depois eliminar todas as regiões que estiveram em contato com o ele e obter a amostra do centro, no processo aqui usado (vazamento), o fundido que reagiu com o cadinho introduziu certa porcentagem de alumina, intervindo no incremento da densidade do vidro.

Para verificar isso, foi realizada uma comparação entre a composição química dos vidros do autor e os obtidos neste trabalho. A Tabela IX indica que efetivamente o vidro aqui obtido contém maior porcentagem de alumina, apesar de ter-se que levar em conta que a análise por FRX é uma técnica semi-quantitativa.

Tabela IX - Tabela comparativa das composições químicas do vidro base de basalto obtido neste trabalho versus o vidro obtido por *Nishimura* em 2009.

Óxidos (%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SrO	ZrO ₂	PF	Total
Sánchez	43,6	20,3	12,6	11,1	5,07	3,05	2,03	0,32	1,21	0,25	0,07	0,03	0,01	99,64
Nishimura	45,8	18,4	11,4	11,6	6,44	2,34	2,50	0,47	0,78	0,20	0,07	0,02	x	100,0

PF (perda ao fogo)

A hipótese seguinte que surge então é no que diz respeito à manipulação e preparação das amostras, uma vez que o teste de densidade é muito sensível e desvios nos valores reais podem surgir facilmente. No seu trabalho, *Nishimura* (2009) não indicou ter realizado um lixamento tão apurado das amostras antes de fazer as medições das densidades. Nesse caso, a medição da massa imersa em água pode ter sido alterada pela presença de bolhas de ar nas rugosidades das superfícies das amostras.

Em relação à série 3, nota-se que o comportamento da densidade coincide com o da série 1, em que os maiores valores de densidade deram-se para as

amostras com o tratamento térmico realizado durante 20 minutos, independentemente do tempo de fusão. Em todos os casos, a densidade apresenta uma tendência a ter seu valor incrementando, conforme aumenta também o tempo do tratamento térmico.

4.5.2 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e determinação do tamanho dos cristais mediante a equação de Scherrer

A curva de difração correspondente ao vidro base recozido e sem tratamento térmico da série 1 é apresentado na Figura 39.

Figura 39. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base recozido e sem tratamento térmico da série 1, com resfriamento natural dentro do forno.

A curva de difração da Figura 39 (realizada a uma taxa de varredura de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$), não apresenta picos de cristalização bem caracterizados. Entretanto, um pico incipiente ao redor dos 35,71 (graus 2θ) pode ser identificado e se apresenta em destaque à direita da mesma figura. Esse mesmo pico apareceu também no vidro obtido de *Nishimura (2009)* em seu trabalho, indicativo de um possível início de formação de cristais durante o resfriamento.

O fato de que em nenhum dos casos fosse obtido um vidro 100% amorfo como poderia ser esperado, pode indicar então que o resfriamento do mesmo não foi o

suficientemente rápido. Por isso, uma porção do vidro fundido foi retirado do cadinho e jogado em água, para um resfriamento mais acelerado, resultando em uma frita. A moagem em almofariz de ágata da frita resultou no pó de vidro utilizado para realizar-se difração de raios X.

A Figura 40 apresenta a curva de DRX dessa frita. Pode-se observar que mais um pico aparece aos 51,27 (graus 2θ) e o pico nos 35,71 (graus 2θ) parece ainda mais definido e intenso, passando de uma intensidade de 31 para 38 cps (counts per second).

Uma possível explicação para isso é que o basalto assim como recebido, já continha cristais dessa fase tal vez formados no resfriamento da rocha e que no processo de recozimento pode ter ocorrido uma pequena dissolução dessa fase segundo a curva de difração da Figura 39 em comparação com a Figura 40.

Figura 40. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base sem tratamento térmico da série 1, resfriado em água. Padrão de difração da fase magnésio-ferrita (MINERAL ATLAS).

Para a identificação da fase formada, foi realizada a análise com o Software X'Pert Highscore Plus. Segundo o resultado, esse pico é indicativo da fase magnésio-ferrita MgFe_2O_4 (Ficha ICDD 96-900-3584) do grupo dos espinélios de ferro, comumente formada pela alteração de minerais que contêm esse óxido. Pode-se encontrar associado a minerais como diopsídio de ferro $\text{Ca}(\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$. O padrão da fase magnésio-ferrita se apresenta no destaque da Figura 40.

Para efeitos de comparação, as curvas de DRX em função dos diferentes tempos de tratamento aplicados às amostras de vidro da série 1, podem ser observadas em conjunto na Figura 41, e em contraste com a curva para o vidro base, de modo a permitir uma melhor visualização da mudança na sua estrutura cristalina devido ao tratamento térmico aplicado.

Figura 41. Curvas de difração do vidro base e dos vidros de basalto da série 1, cristalizados por tratamento térmico durante 5, 10, 20, 30 e 60 minutos.

Em cada uma das curvas de difração de raios X dos vidros tratados termicamente por diferentes tempos à temperatura de cristalização (880°C) da Figura 41, sobressaem os picos de máxima intensidade, que identificam as fases cristalinas desenvolvidas. Relacionando as curvas entre si, observa-se uma evolução da cristalização a partir da intensificação desses picos de difração com o incremento no tempo do tratamento térmico. Isso concorda com a hipótese feita sobre a razão da densificação das peças; verifica-se então que a retração no volume deve-se à ordenação atômica da estrutura originalmente amorfa, ou seja, à formação e crescimento de fases cristalinas.

Para o primeiro tratamento térmico realizado, pode-se ver que 5 minutos já foram suficientes para picos de cristalização bem definidos serem observados. Isso indica que os processos de nucleação/cristalização são fenômenos que ocorrem muito rápido, de forma que mesmo durante a etapa de aquecimento, antes mesmo de atingir-se o patamar de temperatura constante no tratamento térmico à máxima temperatura de cristalização, se consegue um bom número de núcleos a partir dos quais os cristais dessas fases se desenvolvem. As intensidades dos picos principais estão indicadas na figura.

O tratamento térmico realizado por um tempo de 10 minutos apresentou uma notória intensificação dos picos. A partir desse tempo, a evolução das fases cristalinas que se desenvolveram no processo de devitrificação foi progressiva em termos de intensificação e afilamento dos picos das curvas. No tratamento mais longo, realizado durante 60 minutos, isso ocorre de forma muito significativa, podendo-se inferir que existe um crescimento da fase majoritária e as demais fases, em função do tempo de tratamento. Os picos registrados a partir dos 40 (graus 2 θ), que aparecem durante todos os tratamentos, permaneceram sem mudanças muito significativas.

A análise com o Software X'Pert Highscore Plus, identificou inicialmente a formação de duas soluções sólidas, correspondentes à fase diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ do grupo dos clinopiroxênios (Ficha ICDD 96-900-4856), de cristais prismáticos alongados imperfeitos, agregados granulares, fibrosos, colunares

ou em lamelas, e a fase magnésio-ferrita MgFe_2O_4 , já identificada anteriormente. Na parte superior da Figura 42 se situam os picos identificados pelo software. Os principais apareceram em torno dos 26,79 e 29,83 (graus 2θ) e dois picos sobrepostos a 35,21 e 35,71 (graus 2θ).

Vale ressaltar que a existência de fases cristalinas com faixas de composição muito próximas, como é o caso das fases de tipo piroxênio diopsídio e augita segundo o diagrama de fases dos piroxênios da Figura 42, leva à sobreposição das reflexões e dificulta a caracterização cristalográfica segura das mesmas, pois foi visto que o Software registrou a possibilidade de existirem as duas. Segundo indicam os padrões na Figura 43, ambas as fases compartilham seu pico mais intenso perto dos 30 (graus 2θ).

Figura 42. Diagrama de composição mostrando a extensão da solução sólida dos piroxênios (FÓRUM DE MINERALOGIA FORMATIVA).

Figura 43. Padrões de difração das fases diopsídio e augita (MINERAL ATLAS).

Por outro lado, devido à alta quantidade de “ruído” nas curvas (Figura 41), o software não marcou vários picos que também podiam ter sido considerados. Alguns picos então foram marcados manualmente: 20,15 - 53,73 - 68,85 (graus 2 θ). Isso indicou a possibilidade de uma nova fase: aegirina NaFeSi₂O₆ (Ficha ICDD 96-901-0094), cujo padrão de difração se apresenta na Figura 44. Essa fase pertence ao grupo dos clinopiroxênios que se encontra em rochas alcalinas que contêm muito ferro e sódio, e se forma devido à cristalização de magmas alcalinos com cristais colunares, prismas alongados e estriados.

Figura 44. Padrão de difração da fase aegirina (MINERAL ATLAS).

Outra avaliação foi realizada, referente ao tamanho dos cristais. Porém, até agora a avaliação de todas as fases foi feita só qualitativamente, já que não se determinaram as quantidades relacionadas a cada uma. Por isso, ainda não se poderia assegurar ter-se obtido uma vitrocerâmica, pois para um material ser considerado como tal, deve apresentar pelo menos o 50% de cristalinidade, fato que só poderia ser garantido com o auxílio de um teste mais determinante.

Os dados para a aplicação da equação de *Scherrer*, listados na Tabela X, foram tomados dos picos principais da curva de difração de raios X do vidro tratado termicamente durante 60 minutos, apresentados na Figura 45, obtidos com a ajuda do Software X'pert Data Viewer da PANalytical.

Figura 45. Curvas de difração do vidro de basalto da série 1 sem aditivos tratado termicamente durante 60 minutos, mostrando os dados dos três picos mais representativos, determinados pelo Software X'pert Data Viewer da PANalytical.

Tabela X - Largura na metade da altura dos picos de difração dos vidros da série 1, ângulo dos picos e diâmetro médio dos cristais determinado pela equação de Scherrer.

	β (°)	β (radianos)	2θ	$\cos \theta$	$D(nm)$
Pico 1	0,299	0,00522	29,825	0,967	28,72
Pico 2	0,078	0,00136	35,789	0,952	111,8
Pico 3	0,306	0,00534	35,401	0,953	28,46
Pico 4	0,185	0,00323	30,417	0,965	46,48
Pico 5	0,112	0,00196	26,713	0,973	76,14

Nota-se que, pela proporção inversa entre a largura na metade da altura do pico de difração (β) e o tamanho de grão na equação 15, que tanto menor o valor da largura, maior o tamanho dos cristais. Todos os tamanhos obtidos -entre 28 e 112 nm aproximadamente-, colocam os cristalitos como nanométricos em tamanho. Desde já, esse fato sugere que possivelmente seja muito difícil conseguir enxergar esses cristais na análise por microscopia eletrônica.

Tendo em conta que a cristalização depende da capacidade dos constituintes do vidro para se organizar e formar estruturas cristalinas durante o tratamento térmico, a composição química inicial é muito influente, pois ela pode favorecer a obtenção de fundidos onde possam facilmente cristalizar fases estáveis.

Nesse contexto, parece que a composição dos rejeitos da rocha basáltica usados neste trabalho, influenciou positivamente no processo de devitrificação, especialmente os óxidos de ferro que tendem a diminuir a energia livre dos fundidos (KNISS et al., 2002).

Porém, com o intuito de proporcionar ainda maior cristalização, foi adicionado óxido de cromo à rocha de basalto e dessa mistura foi obtido um vidro. Para a série 3, a curva de difração de raios X para o vidro base se apresenta na Figura 46.

Figura 46. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto base sem tratamento térmico da série 3.

Nessa curva não foram observados picos incipientes como no caso da amostra de vidro base da série 1. Para a série 3, o caráter da curva de difração é de um vidro verdadeiramente amorfo, aparentemente não sendo necessária a obtenção de uma frita.

As curvas de DRX em função dos diferentes tempos de tratamento aplicados às amostras de vidro da série 3 se observam na Figura 47, junto com a curva para o vidro base.

Figura 47. Curvas de difração de raios X do vidro base e dos vidros de basalto B+0,5Cr₂O₃-1350-12-820 da série 3, cristalizados por tratamento térmico durante 5, 20 e 60 minutos.

Na parte superior da Figura 47 se situam os picos identificados pelo Software X'Pert Highscore Plus. Um comportamento similar ao visto na Figura 41 pode ser

visto agora na Figura 47. Nota-se uma evolução das fases cristalinas com o aumento do tempo do tratamento térmico.

Segundo o que pode ser observado na Figura 47, um par de picos predominantes sobressaem superpostos em torno dos 29,79 e 29,93 (graus 2θ), dos quais o software identificou o primeiro, pertencente à fase diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (estando em comum com os vidros da série 1). Pode-se observar claramente que para a composição que contém agente de nucleação, os picos referentes a essa fase cristalina têm menor intensidade relativa, em relação à composição que não possui Cr_2O_3 (Figura 41).

Mais um par de picos predominantes sobressaem superpostos em torno dos 35,35 e 35,39 (graus 2θ), dos quais o software identificou o segundo, pertencente à fase manganocromita MnCr_2O_4 (Ficha ICDD 96-901-2052), do grupo dos espinélios de cromo, de excelentes propriedades magnéticas. Distingue-se pela ausência de sílica. Essa fase aparece desde tempos de residência tão curtos como 5 minutos e seu respectivo padrão de difração se apresenta também na parte superior da Figura 47.

Como característica da espinela ou espinélio: são na verdade um grupo de minerais que cristalizam no sistema cúbico, com hábito octaédrico e se apresentam em composições de rochas básicas a ultrabásicas.

Observa-se, no caso do vidro Silceram já mencionado anteriormente, que mesmo que os óxidos consigam, independentemente, ter seu processo de cristalização iniciado, existe um efeito sinérgico quando presentes o Cr_2O_3 e o Fe_2O_3 . Isso é basicamente o que pode estar acontecendo na cristalização dos vidros da série 3. A composição do basalto aqui usado possui um alto conteúdo de Fe_2O_3 , segundo as análises de DRX da Figura 47 a adição de Cr_2O_3 ajudou a promover a formação de cristais de espinélio de cromo que por sua vez atuaram como sítios de nucleação para a fase principal piroxênio-diopsídio (RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006).

Os resultados concordam os trabalhos de *Rezvani et al. (2005)* que também encontraram como principal fase cristalina diopsídio, assim como *Karamanov; Prisciella; Pelino (1999)*, que com adições de até 1,0% em massa de Cr_2O_3 , identificaram também espinélio baseado em cromo, e *Huang et al. (2004)* que encontraram formação de espinélio com varias quantidades de óxido de cromo, nos seus respectivos vidros.

Segundo a literatura, normalmente uma rocha pode ter entre oito e 12 minerais normativos, mas após fusão e cristalização não aparecem mais de três ou quatro (RINCÓN; ROMERO, 1996). Para este caso, as curvas de difração das amostras de vidro das séries 1 e 3 (Figuras 41 e 47), indicaram que após o tratamento de cristalização não se desenvolveram mais de três e duas fases cristalinas, respectivamente.

Mais uma vez, a equação de *Scherrer* foi usada, aplicada também aos vidros da série 3, para a determinação do tamanho dos cristais das fases. Os dados apresentados na Figura 48 correspondem aos picos das curvas de difração dos vidros tratados termicamente durante 60 minutos.

Figura 48. Curvas de difração do vidro de basalto da série 3 tratado termicamente durante 20 minutos, mostrando os dados dos três picos mais representativos, determinados pelo Software X'pert Data Viewer da PANalitycal.

Na Tabela XI, se apresentam os dados desses picos, novamente determinados com a ajuda do Software X'pert Data Viewer da PANalitical, usados na equação de *Scherrer* para determinar o diâmetro médio dos cristais dos vidros da série 3.

Tabela XI - Largura na metade da altura dos picos de difração dos vidros da série 3, ângulo dos picos e diâmetro médio dos cristais, medido pela equação de Scherrer.

	β (°)	β (radianos)	2θ	$\cos \theta$	$D(nm)$
Pico 1	0,125	0,00218	29,793	0,967	68,69
Pico 2	0,355	0,00619	35,353	0,953	24,53
Pico 3	0,138	0,00241	29,935	0,966	62,24
Pico 4	0,089	0,00155	35,391	0,953	97,86
Pico 5	0,133	0,00232	27,813	0,971	64,27

Pode-se observar que novamente, os maiores tamanhos correspondem para aqueles picos com menor β . Os tamanhos dos cristalitos obtidos variam entre 24 e 98 nm aproximadamente, uma faixa um pouco mais estreita que a faixa de valores da série 1, e novamente situando os cristais na escala nanométrica.

4.5.3 Microdureza Vickers (HV)

A dureza é definida em engenharia como a resistência à penetração, assim, obviamente quanto menor é o tamanho da indentação maior é a dureza do material, mas a presença de defeitos na superfície da amostra pode influenciar negativamente os resultados, pois, indentações que ocorrem sobre superfícies que contenham defeitos podem resultar em valores imprecisos de dureza.

Na Tabela XII estão apresentados os valores de microdureza Vickers obtidos com aplicação de carga de 300 gramas (2.94 N) durante 15 segundos para as diferentes amostras analisadas, expressos em unidades de GPa.

Tabela XII - Valores de microdureza Vickers e seus respectivos desvios padrões para os vidros de basalto base e os vidros cristalizados por diferentes tempos de tratamento térmico, das séries 1 e 3.

Microdureza Vickers (GPa)						
Tempo do Tratamento	0 minutos	5 minutos	10 minutos	20 minutos	30 minutos	60 minutos
B-1350-4-880	$8,94 \pm 0,51$	$10,25 \pm 0,33$	$10,57 \pm 0,68$	$10,58 \pm 0,51$	$11,10 \pm 0,49$	$11,78 \pm 0,84$
B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-4-820	$9,11 \pm 0,32$	$9,48 \pm 0,48$	x	$9,71 \pm 0,48$	x	$10,16 \pm 0,37$
B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-4-850	$9,11 \pm 0,32$	-	x	-	x	$11,24 \pm 0,49$
B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-12-820	$9,28 \pm 0,29$	$13,87 \pm 0,49$	x	$14,41 \pm 0,78$	x	$15,78 \pm 0,52$
B+0,5Cr ₂ O ₃ -1350-12-850	$9,20 \pm 0,29$	-	x	-	x	$13,78 \pm 0,37$

A Figura 49 apresenta de forma gráfica os dados obtidos de microdureza Vickers das séries 1 e 3.

Figura 49. Valores de microdureza Vickers, em função dos tempos de tratamento térmico aplicados, para as séries 1 e 3.

Para os vidros cristalizados da série 1, os valores obtidos para o teste de microdureza Vickers (semelhantemente à tendência para os valores de densidade), apresentam a tendência de aumentar com o tempo do tratamento térmico na temperatura de cristalização. Esse fato é explicado pela maior dureza das fases cristalinas quando comparadas à dureza da matriz vítrea. O maior valor atingido foi para 60 minutos de tratamento (11,78 GPa), e a diferença é significativa com relação ao vidro base sem tratar (8,94 GPa). O incremento geral equivale a 31,8%.

Os vidros cristalizados da série 3 reportaram seus maiores valores de microdureza para os 60 minutos de tratamento térmico, indicando que com maior tempo de tratamento, maior volume de núcleos e cristais e portanto, menos fase vítrea e maior dureza. Aqueles denominados B+0,5Cr₂O₃-1350-4-820, diminuíram seu valor de microdureza para todos os tempos de tratamento, em relação aos vidros da série 1 (efeito que também foi observado para a densidade), só no vidro sem tratamento térmico houve um pequeno aumento da microdureza.

Pode-se observar o grande efeito do aumento do tempo de fusão do vidro de 4 para 12 horas, onde os valores de microdureza aumentaram até 5 unidades para as amostras tratadas a 820°C (10,16 para 15,78 GPa). *Talvez o maior tempo de fusão, à temperatura de 1350°C, tenha dissolvido completamente os cristais originais presentes na rocha basáltica, permitindo uma nucleação mais eficiente das novas fases cristalinas a partir da matriz vítrea, levando ao aumento da microdureza.*

Resumindo então, o maior valor atingido neste teste para as amostras da série 3 foi para aquelas com tempo de fusão de 12 horas e tratamento térmico na temperatura de 820°C durante 60 minutos, com um valor de 15,78 GPa representando um incremento geral de 70% em relação ao seu vidro base sem tratar, com valor de 9,28GPa. Com a adição do óxido de cromo, pôde-se aumentar um 34% o maior valor de microdureza da composição original sem aditivos.

Os maiores valores de microdureza obtidos para as séries 1 e 3 foram comparados com dados de vidros comuns, produtos comerciais de basalto, vitrocerâmicas de basalto e outras vitrocerâmicas desenvolvidas em diferentes pesquisas.

Em relação a vidros comerciais, a maior dureza foi encontrada para o vidro de sílica com um valor de 4,7 GPa, que comparado com 8,94 GPa medido para o vidro sem tratar da série 1, vemos que é quase 50% maior.

Agora, se comparamos esse valor de 8,94 GPa do vidro base de basalto, com o produto de basalto comercializado pela empresa Abresist cuja dureza é de 720HV correspondente a 7,06 GPa, nota-se que a diferença não é tão grande, porém, o valor aqui obtido é também maior.

Em relação a vitrocerâmicas de outros sistemas:

Torquato (2006), trabalhou na obtenção de vitrocerâmicos do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) adicionando partículas de reforço de alumina ou de zircônia para o aumento de dureza. O maior valor atingido foi de 9,22 GPa para uma amostra com 30% de ZrO_2 , tratada termicamente a 650°C durante 30 minutos.

Han (2009), desenvolveu vitrocerâmicas de alta dureza a partir de rejeitos ricos em ferro. Realizando o tratamento térmico a 850°C durante 2 horas e 1060°C durante 3 horas, obteve uma microdureza máxima de 7,9 GPa.

Massardo (2011), realizou nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio tratadas a 454°C durante 5 horas e 610°C durante 10 minutos para atingir uma cristalização do 100%. O valor da dureza atingido foi de $8,1 \pm 0,6$ GPa.

Neste trabalho, a amostra da série 1 tratada durante apenas 5 minutos já tinha atingido uma microdureza de 10,25 GPa, valor superior a qualquer dos exemplos antes mencionados.

Em relação às vitrocerâmicas de basalto:

Yilmaz et al. (2006) que estudaram a vitrocerâmica de basalto em aplicação como revestimento em substrato de aço AISI 1040, com tratamentos térmicos por até 4 horas atingiram uma microdureza entre 1009 e 1295 HV (9,89 e 12,70 GPa).

Ercenk; Sen; Yilmaz, (2011) estudaram o efeito da adição de SiC como reforço, nas propriedades de um revestimento de vitrocerâmica de basalto. Com tratamentos entre 800 e 1000°C durante 2 horas, as microdurezas obtidas ficaram entre 666 e 873 HV (6,53 e 8,56 GPa).

Khater et al., (2012) avaliaram uma composição basáltica com adição de resíduos da fabricação de louça sanitária. Obtiveram valores de dureza entre 9624 e 10074 MPa (9,62 e 10,07 GPa), com tratamentos térmicos a 1100°C durante 3 horas.

Em relação às vitrocerâmicas com adição de cromo:

Álvarez (2007) reportou uma microdureza Vickers de 4511,5 correspondente a 44,26 GPa para o vidro base do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com adição de resíduos industriais e 0,5% em massa de Cr_2O_3 , enquanto que para o vitrocerâmico a microdureza reportada foi de 6899,8 HV (67,69 GPa).

Huang et al. (2004) testaram em uma composição basáltica simulada, várias quantidades de óxido de cromo, concluindo que com o aumento do mesmo, aumenta também a microdureza das amostras pelo aumento na formação de espinélio. Para o vitrocerâmico com 1,0% em massa de Cr_2O_3 atingiu uma microdureza de 800HV (7,85 GPa).

Sendo que não foi encontrado qualquer trabalho com adição de Cr_2O_3 em uma composição basáltica real, não se apresentam dados comparativos nesse caso. O fato sugere então que possivelmente o presente trabalho é um dos primeiros a estudar esse sistema.

Na Figura 50, estão os valores de durezas dos materiais mencionados anteriormente, além das máximas durezas encontradas para alguns materiais de engenharia como o aço inoxidável (5,69 GPa), alumina (16,18 GPa) e ferro fundido cinzento (2,94 GPa), segundo o banco de dados do software de seleção de materiais, Granta's CES Edupack 2007.

Figura 50. Gráfico comparativo entre os valores de dureza de diversos materiais e o máximo valor obtido neste trabalho.

Analisando a Figura 50, pode-se ver que apesar da microdureza do material desta pesquisa da série 1 (chamado de VIDRO DE BASALTO CRISTALIZADO), ser inferior à da alumina, foi superior à máxima microdureza para alguns dos metais de engenharia conhecidos. Em relação à do vidro B+0,5Cr₂O₃-1350-12-820 da série 3 (chamado de VIDRO DOPADO CRISTALIZADO), sua microdureza fica mais perto do valor para a alumina. Esta característica torna-o interessante para usos como revestimento antiabrasivo, empregado na fabricação de máquinas, silos, tubulações e estruturas de engenharia.

Nota-se que o vidro dopado cristalizado, quando comparado com a composição basáltica simulada que também tem adição de Cr_2O_3 , o valor aqui atingido fica acima dela em cerca de 50%. O único material que surpreendentemente superou o valor inclusive da alumina, foi a vitrocerâmica do *Álvarez (2007)*, que teve adição não só do Cr_2O_3 , mas também de resíduos industriais, onde o processo de obtenção dos vidros base foi bem particular, pois o vidro foi fundido em um total de 4 vezes.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura das amostras da **série 1** foi observada em superfícies de fratura atacadas com solução aquosa 5% de ácido fluorídrico (HF).

A micrografia da Figura 51 corresponde à amostra de vidro sem tratamento térmico e com tempo de ataque com HF de 15 segundos, com sua correspondente Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS).

Figura 51. Micrografia de vidro de basalto base, atacado com HF durante 15 segundos, com aumento a 650X e análise de EDS em elementos no ponto 1.

Através da microanálise de elementos por EDS, foi identificada a composição da matriz vítrea. Os elementos identificados e suas proporções sugerem que se trata de uma composição muito semelhante com vidro de silicato.

Agora, analisando o vidro base com elétrons secundários (SE), na micrografia da Figura 52 foram observadas algumas zonas com um contraste diferente que indicavam diferente composição.

A análise de EDS no ponto 2 revelou que essas zonas são mais ricas em alumínio e cálcio quando comparado com a EDS do ponto 1 da Figura 51, mas de qualquer forma, em nenhuma micrografia dos vidros base foi observado o indício de desenvolvimento de cristais evidenciado por DRX.

Figura 52. Micrografia de vidro de basalto base, atacado com HF durante 15 segundos, com aumento a 1000X e análise de EDS em óxidos no ponto 2.

Devida a essa diferença de composição entre os pontos 1 e 2, poderia falar-se de uma “segregação”. *Watson (1979)* explica que a estrutura de uma massa fundida em alta temperatura se expande (dilata) ficando uma grande quantidade de volume livre, fazendo que a mobilidade do cálcio, por exemplo, seja mais fácil. Inclusive, *Natrup et al. (2002)*, também indicam que a difusão dos íons alcalinos e alcalino-terrosos toma lugar através da estrutura aberta da rede vítrea ativada termicamente.

Os primeiros autores citados, também especificam que essa mobilidade é ainda mais fácil para íons positivos (Ca^{2+}) porque são menores do que os íons negativos, e fazem referência ao trabalho de *Hofmann; Magaritz (1977)*, que indicam que a dependência da temperatura na taxa de difusão observada para o cálcio em basalto fundido, é similar para outros cátions divalentes como Sr, Ba e Co.

De outro lado, tomando como referência o trabalho de *Jupp; Stein; Smith* (1980) poderia levantar-se a hipótese de que a segregação do cálcio se dá pela energia de distorção associada ao íon Ca^{2+} , localizado em um sítio de rede de Si^{4+} , já que o íon Ca^{2+} é mais de duas vezes maior; enquanto o raio atômico do Si^{4+} é 0,41Å, o raio atômico do Ca^{2+} é 0,99Å.

A análise de EDS da matriz vítrea do ponto 3 que está indicado na micrografia da Figura 52, foi realizada em óxidos para efeitos de comparação com os dados da composição por FRX apresentados anteriormente na Tabela IV para a série 1. Os resultados se apresentam na Tabela XIII.

Tabela XIII - Tabela comparativa para a composição química em porcentagem mássica de óxidos, do vidro base de basalto da série 1 por FRX versus EDS do ponto 3.

Óxidos (%)	SiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	P_2O_5	K_2O	MnO	SrO	Cr_2O_3	PF	Total
FRX	43,60	20,3	12,60	11,10	5,07	3,05	2,03	0,32	1,21	0,25	0,07	0,09	0,01	99,70
EDS ponto3	51,87	6,60	13,63	16,08	6,28	1,79	2,50	-	1,26	-	-	-	-	100,01

PF (perda ao fogo)

Apresentam-se algumas diferenças na composição do vidro base segundo a FRX e a EDS, porém, é para ter-se em conta que ambas as análises são semi-quantitativas e no caso da EDS, o resultado fica muito influenciado pela profundidade da interação do feixe na amostra, além de outros fatores aleatórios como o formato da mesma e sua posição respeito do detector. Alguns óxidos não foram detectados, tais como fósforo e manganês.

Para as amostras tratadas termicamente durante 20 e 30 minutos, o ataque com HF foi realizado durante 10 minutos. A micrografia da amostra com tratamento térmico por 20 minutos se apresenta na Figura 53. Observa-se uma grande quantidade de partículas no interior das amostras, sugerindo uma cristalização de caráter volumétrica. Só para lembrar, as amostras tratadas termicamente por 20 minutos, foram as que apresentaram maior valor de densidade. A EDS da área 1 indicou menor teor de silício e um teor de oxigênio de até 50% a mais, em relação aos pontos 1 e 2 das amostras sem tratamento térmico.

Figura 53. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 20 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumento a 10000X e análise de EDS na área 1.

As micrografias da amostra com tratamento térmico por 30 minutos se apresentam na Figura 54, nas quais se observam três tipos de morfologias: zonas lisas e uniformes, zonas com orientação marcada e outras zonas nas quais a aparência é mais rugosa. Todas essas morfologias foram analisadas separadamente e os resultados se apresentam ao longo desta discussão.

Figura 54. Micrografias de vidro de basalto com tratamento térmico por 30 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumentos a 1000X e 10000X.

Para as amostras tratadas termicamente durante 60 minutos, foram realizados ataques durante dois tempos diferentes. A micrografia da amostra de vidro com tratamento térmico por 60 minutos, atacada com HF durante 5 minutos, se apresenta na Figura 55, na qual se observam em destaque, as zonas orientadas vistas na Figura 55.

Figura 55. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 5 minutos, com aumento a 1500X e análise de EDS dos pontos 4 e 5.

Nessa micrografia, a zona lisa apresentou uma composição que segundo a análise de EDS no ponto 4 resultou muito parecida com a matriz vítrea da micrografia da Figura 52 (pelo que se supõe seja matriz vítrea residual), mas com menor porcentagem de sódio. A EDS no ponto 5 com respeito do ponto 4, manifestou uma menor porcentagem atômica de silício, alumínio e cálcio e um marcado aumento de oxigênio.

A morfologia da fase encontrada na micrografia da Figura 55 tem uma aparência que segundo a literatura, trata-se de uma textura traquítica (cristais ripiformes iso-orientados). Fenocristais alongados (cristais muito grandes), produzidos durante o fluxo do fundido com uma orientação marcada paralela ao fluxo (WILLIAMS; TURNER; GILBERT, 1979).

Também, a morfologia é parecida com aquela que se apresenta na Figura 56a, da seção longitudinal de um fenocristal de aegirina-augita. A Figura 56b é um exemplo de um cristal de piroxênio com discreta zonação composicional (centro: aegirina-augita, e borda: aegirina), pelo qual poderia se pensar que na Figura 56 trata-se possivelmente da fase Aegirina $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ identificada anteriormente mediante DRX, que aparece formando bordas e marcando fissuras nos fenocristais (VIVIERS, 1970).

Figura 56. a) Seção longitudinal de um fenocristal de aegirina-augita (EARTHBYTE GROUP). b) Fenocristal de aegirina-augita com aegirina nas bordas (MAIA DE HOLLANDA et al., 2009).

Como forma de comprovar os resultados anteriores e a repetibilidade dos resultados obtidos em relação às morfologias encontradas anteriormente nas Figuras 54 e 55, o que foi realizado antes foi repetido novamente, mantendo todas as condições iguais em termos de fusão, recozimento, preparação das amostras, tratamento térmico e ataque com HF. Entretanto, desta vez, teve-se a precaução de analisar as amostras com visualização tanto desde uma perspectiva superior quanto uma perspectiva lateral das mesmas, tendo em conta sua posição na peça após fusão e solidificação, com a finalidade de tentar identificar-se uma possível orientação das morfologias da Figura 56, assumindo que fossem mesmo fenocristais de aegirina.

Os resultados para as amostras tratadas termicamente durante 60 minutos e atacadas com HF durante 10 minutos, com visualização da seção superior e lateral, se apresentam na Figura 57a e 57b, respectivamente.

Figura 57. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos. a) Vista superior, aumento a 500X. b) Vista lateral, aumento a 650X.

Nas micrografias anteriores, foram observadas novamente essas morfologias, independentemente se a amostra foi observada na seção superior ou na seção lateral. Esse fato indica que, a orientação do fluxo é aleatória, mas pode ter sofrido influência das direções de fluxo do vidro fundido quando ele escoou para preencher o molde metálico, na fase de conformação das amostras, fluxo esse sobre o qual não se tem controle.

A micrografia da Figura 58 corresponde às zonas rugosas observadas na micrografia da Figura 55. Esta micrografia revela a aparente ocorrência da cristalização gerada pelo tratamento térmico do vidro.

Figura 58. Micrografia de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos, com aumento a 8000X e análise de EDS do ponto 6.

Na micrografia, nota-se o efeito causado pelo ataque químico com HF; o ácido atacou preferencialmente a matriz vítrea menos resistente, pois o fenômeno que acontece é uma verdadeira corrosão. Os íons F^- , resultantes da forte dissociação do HF em médio aquoso, atuam destruindo progressivamente o retículo silicoso (ação favorecida pela semelhança no tamanho dos íons) para formar tetrafluoreto de silício (SiF_4) volátil, segundo a reação $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$, revelando novamente as morfologias esféricas vistas na Figura 54b.

O mesmo resultado foi obtido por Ferreira; Zanotto; Scudeller (2002), que trabalharam na obtenção de um vidro de escória de aciaria, tratado a $691^\circ C$ por 3 horas e $750^\circ C$ por 2 horas, com uma composição 35% de areia, 5% de Na_2O e 60% em massa da escória de composição SiO_2 10,3%, Al_2O_3 3,9%, Fe_2O_3 11,2%, FeO 15,8%, CaO 38,7%, MgO 8,2%, MnO 5,4%, TiO_2 1,0% e P_2O_5 1,7%.

Segundo as porcentagens dos elementos quantificados pela EDS no ponto 6 na micrografia da Figura 58, possivelmente trata-se de diopsídio $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ como a fase desenvolvida, uma vez que a relação entre as porcentagens atômicas dos elementos mantém um paralelo com a relação das porcentagens atômicas da fase, sendo que a composição não é fixa pois no caso do diopsídio, pode ocorrer substituição do magnésio por ferro ou alumínio.

Apresentou-se coalescência dessas morfologias até formar um esqueleto contínuo em algumas zonas. Ainda para conferir que essas morfologias observadas fossem efetivamente cristais, em sua maioria, foi realizada uma análise de difração de raios X na superfície da amostra atacada com HF por 10 minutos. A curva se apresenta na Figura 59. A matriz vítrea está agora em menor proporção, pela corrosão do ácido. Assim, a curva de difração ficou mais refinada, com picos mais afilados e mais intensos e a curva exibindo menos “ruído”.

Figura 59. Curva de difração de raios X do vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos, após ataque com HF durante 10 minutos (etching).

Ao comparar-se os diâmetros dos cristais calculados pela equação de *Scherrer* e os tamanhos encontrados por MEV, eles não concordam. Enquanto que com a equação os tamanhos calculados encontram-se entre 28,72 e 111,8 nm, o tamanho observado por microscopia foi em torno de 550 nm, o que leva à conclusão que as estruturas observadas por MEV não devem corresponder a cristais individuais, e sim a agregados cristalinos.

Todavia, esses agregados de cristais estão distribuídos heterogeneamente nas superfícies analisadas, tendo em conta que a amostra atacada durante 5 minutos não revelou estes cristais, sendo que o tratamento térmico realizado foi o mesmo. Contudo, foi observada certa heterogeneidade microestrutural, observando-se fenômenos de separação dos íons de cálcio como reportado também por *De Veckey; Majumdar (1974)* e alguns outros elementos, e morfologias esféricas e texturas traquíticas, etc.

Em relação à fase manganocromita, identificada por DRX, não foi possível sua visualização nas micrografias coletadas no microscópio eletrônico. Uma possível explicação para isso poderia ser o fato de os cristalitos dessa fase serem muito pequenos, abaixo da resolução do instrumento.

A seguir, se apresentam as micrografias obtidas por MEV das amostras da **série 3** (com adição de cromo). A Figura 60 corresponde à micrografia do vidro base sem tratamento térmico, com tempo de ataque com HF durante 15 segundos.

Figura 60. Micrografia de vidro base da série 3, atacado com HF durante 15 segundos e análise de EDS da área 3.

Segundo a micrografia, observa-se que o vidro base já mostrou início de cristalização de dendritos, tornando curioso que no resultado de DRX da Figura 46, o comportamento da curva fosse amorfo sem picos de cristalização definidos.

A EDS da área 3 indicou a presença do elemento cromo, que não foi detectado nas EDS dos vidros sem aditivos, mas todos os elementos em geral estão em porcentagens muito baixas, sendo muito maiores os teores de oxigênio e silício em uma proporção de 6:1.

Para as amostras tratadas termicamente durante 60 minutos, o ataque com HF foi realizado durante 10 minutos. As micrografias da amostra com tratamento térmico por 60 minutos após ataque se apresentam nas Figuras 61 e 62.

Figura 61. Micrografia de vidro com adição de cromo com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos e análise de EDS dos pontos 1 e 3.

A micrografia mostra partículas sem um formato muito definido. As análises de EDS nos pontos 1 e 2 não foram muito diferentes, por isso, se apresenta somente a EDS do ponto 1 onde poucos elementos foram detectados. Em comparação, o ponto 3 apresenta um maior teor de alumínio, cálcio e ferro.

A Figura 62 apresenta em destaque a morfologia de dendritos da mesma amostra da micrografia anterior.

Figura 62. Micrografia de vidro com adição de cromo com tratamento térmico por 60 minutos, atacado com HF durante 10 minutos e análise de EDS dos pontos 1 e 3.

Huang et al.(2004), encontrou que pela adição de 0,5% em massa de cromo, as fases que precipitaram foram espinélio primário de formato cúbico e espinélio secundário com formato de dendritos; além disso, a fase augita também foi identificada. *Barbieri (1994)*, igualmente encontrou dendritos nas suas amostras com adição de 0,7% em massa de cromo, e diopsídio.

Em alguns casos, os crescimentos dendríticos de composições piroxênicas se apresentam como redes de dendritos mais ou menos ramificadas e massivas, dependendo do tratamento térmico. Neste caso os dendritos se apresentaram isolados. Segundo a análise de EDS nos pontos 1 e 2, ambos localizados em cristais de dendritos, a composição foi muito parecida pelo qual se apresenta somente a EDS do ponto 1. Nela se observam principalmente os elementos oxigênio, silício e ferro. Para o ponto 3 localizado na partícula cúbica, em comparação com o ponto 1, a porcentagem do ferro foi menor e o cromo não foi sequer detectado. Infelizmente, através dessas informações não foi identificada nenhuma das fases encontradas por DRX.

Microestruturalmente, estas amostras com adição de cromo são muito diferentes às amostras sem aditivos, no relacionado com a morfologia das fases cristalinas desenvolvidas. Nas micrografias anteriores podem observar-se cristais com formas mais ou menos cúbicas e cristais em forma de dendritos de aproximadamente 1 e 1,5 μ m (1000 e 1500nm). Esses valores, em comparação com os tamanhos entre 24,53 e 97,86 nm determinados pela equação de Scherrer, são muito maiores. Nesse caso, diferente da análise realizada para os tamanhos da série 1, não poderia falar-se de agregados, pois as morfologias encontradas por MEV foram observadas de forma individual e sem coalescimento das mesmas.

Mesmo que as diferenças sejam muito grandes, acontece que a largura dos picos origina-se não só pelo tamanho do cristal, senão também pelas micro-distorções da rede, mas que no uso da equação de Scherrer não são consideradas, pois não se pode distinguir qual parte da largura do pico está produzida por um efeito ou outro. Assim, essas diferenças nos valores de tamanhos determinados pela

equação e por MEV, poderiam ser devidas ao efeito das micro-distorções nos picos, provocando larguras maiores que geram diâmetros menores segundo a equação 16.

Em relação ao processo de devitrificação, pode-se dizer que a adição de cromo não afetou as características qualitativas do mesmo, no sentido de provocar outro tipo de nucleação diferente à nucleação em volume, pois a cristalização foi observada no interior das amostras. Assim, em nenhuma das amostras da série 1 ou 3, foram detectados frentes de cristalização a partir da superfície o que resulta ser um aspecto positivo falando-se em propriedades mecânicas dos materiais.

4.5.5 Resistência ao desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa

As amostras após o ensaio de micro-abrasão foram analisadas por microscopia óptica. Na Figura 63 se apresenta a micrografia da amostra da série 3 tratada termicamente durante 60 minutos, testada por micro-abrasão durante 10 minutos.

Figura 63. Micrografia da amostra série 3 tratada termicamente durante 60 minutos, testada por micro-abrasão durante 10 minutos.

Existem vários mecanismos de desgaste abrasivo no processo de micro-abrasão: desgaste por riscamento quando as partículas abrasivas deslizam sobre o corpo de prova, desgaste por rolamento quando as partículas abrasivas rolam sobre a superfície do mesmo ou a ocorrência de ambos. A imagem da Figura anterior revelou somente a ocorrência de desgaste abrasivo por rolamento; as demais amostras apresentaram também esse mecanismo de desgaste. *Cozza (2011)*, que realizou diferentes ensaios usando também a configuração de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa, mas analisando diferentes concentrações de lama

abrasiva com a aplicação de diferentes forças normais, notou que usando ao mesmo tempo baixas forças normais e elevadas concentrações de lama abrasiva (como foi este caso), se favorece o modo de desgaste por rolamento.

Foram determinados os diâmetros de todas as crateras formadas nas amostras analisadas. Com esses valores, como já mencionado, a profundidade e o volume das crateras foram calculados com as equações 17 e 18, e o coeficiente e a taxa de desgaste com as equações 19 e 21, respectivamente. Os resultados se apresentam na Tabela XIV.

Tabela XIV - Valores dos parâmetros medidos nas amostras para os vidros de basalto não tratados e os vidros cristalizados das séries 1 e 3, em função dos tempos de ensaio por micro-abrasão.

	Série 1				Série 3			
Tempo de tratamento térmico	0 min		60 min		0 min		60 min	
Tempo do ensaio	5 min (300s)	10 min (600s)	5 min (300s)	10 min (600s)	5 min (300s)	10 min (600s)	5 min (300s)	10 min (600s)
Diâmetro (d) [mm]	2,86	3,11	1,82	2,28	2,48	2,98	1,51	2,09
Profundidade (h) [mm]	12,8	15,1	5,2	8,1	9,6	13,9	3,6	6,8
Volume de desgaste (V) [mm ³]	0,26	0,37	0,04	0,11	0,15	0,31	0,02	0,07
Taxa de desgaste (Q) [mm ³ /m]	0,0067	0,0094	0,0011	0,0027	0,0038	0,0079	0,0005	0,0019
Coeficiente de desgaste (k) [mm ³ /N.m]	0,0033	0,0047	0,0005	0,0014	0,0019	0,0039	0,0003	0,0010

Segundo os resultados da Tabela anterior, para uma mesma condição de tratamento térmico das amostras, independentemente da série, nota-se que para o maior tempo de ensaio, maior foi o volume e a profundidade da cratera, assim como coeficiente e a taxa de desgaste. Se o ensaio tivesse sido realizado por mais tempo, talvez poderia ser determinado o regime permanente de desgaste para cada amostra, no qual, os parâmetros não mudam independentemente do aumento no tempo do ensaio.

Na Figura 64, se apresenta um gráfico com os dados do coeficiente de desgaste das amostras analisadas da série 1 e a série 3, em função do tempo do ensaio. Com fins comparativos, sob as mesmas condições, o teste também foi realizado para um vidro comum sodo-cálcico com 4,94GPa de dureza. Esse resultado e o resultado de *Cozza (2011)* para uma amostra de metal duro WC-Co, classe ISO P20 com 1193HV (11,7GPa) de dureza, usando a lama abrasiva com as mesmas características, também estão plotados na Figura 64.

Figura 64. Coeficiente de desgaste por micro-abrasão, em função do tempo de ensaio, das amostras das séries 1 e 3, sem tratamento térmico e cristalizados durante 60 minutos, e da amostra estudada por Cozza (2011).

Comparando as amostras sem tratamento térmico com as amostras cristalizadas para cada série, fica evidente que o tratamento térmico foi relevante na diminuição do coeficiente de desgaste (ao redor de 15 e 16% para as amostras testadas durante 5 minutos para as séries 1 e 3, e ao redor de 30 e 25% para as amostras testadas durante 10 minutos para as séries 1 e 3, respectivamente), indicando então que, como esperado, as amostras tratadas termicamente

apresentaram maior resistência ao desgaste como consequência do crescimento das fases cristalinas.

O material tratado por Cozza (2011), apresentou um coeficiente de desgaste de $k=0,0003\text{mm}^3/\text{N.m}$, exatamente igual ao valor do coeficiente de desgaste para a amostra cristalizada da série 3 testada durante 5 minutos. Sendo que a amostra do autor foi testada durante 13 minutos, o resultado indica que essa amostra apresenta uma maior resistência à abrasão, mas vale mencionar que a força normal aplicada foi menor (1,25 N).

Para o vidro comum sodo-cálcico (comparativo), foi obtido um valor de coeficiente de desgaste de $k=0,0043\text{mm}^3/\text{N.m}$ para 5 minutos de ensaio e de $0,0055\text{mm}^3/\text{N.m}$ para 10 minutos de ensaio. Esses valores foram maiores aos valores para os vidros da série 1 sem tratamento térmico. Isso indica que a resistência ao desgaste por micro-abrasão do vidro comum, em relação a qualquer um dos vidros de basalto aqui testados, foi menor.

Para colocar em evidência o comportamento da resistência à abrasão das amostras por efeito da adição de cromo como agente de dopagem, na Figura 65 estão representados os valores do volume de desgaste (volume das crateras), após 5 minutos (cores escuras) e 10 minutos (cores claras) de ensaio.

Figura 65. Volume de desgaste por micro-abrasão, em função da série e o tratamento térmico das amostras.

Observa-se que para os vidros das duas séries, mesmo sem tratamento térmico, a adição de cromo gerou uma diminuição do volume de desgaste (para os dois tempos de ensaio), o que a sua vez se relaciona com uma menor perda de massa. O mesmo comportamento se apresentou para os vidros cristalizados das séries 1 e 3, onde o menor volume de desgaste foi para a última série. Assim, a maior perda de massa correspondeu então para as amostras sem adição de cromo, como consequência da sua menor resistência ao desgaste por micro-abrasão, o que se pode relacionar também com os menores valores de microdureza.

Como determinação complementar, visando usos tecnológicos do basalto, foi realizada a avaliação da capacidade de cristalização do vidro de basalto pulverizado. A seguir se apresentam os resultados obtidos.

4.6 CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO DE BASALTO EM PÓ

A Figura 66 são fotografias do pó de vidro de basalto moído às suas diferentes granulometrias, sem tratamento térmico e após 60 minutos de tratamento à temperatura de 880°C. Nota-se que as amostras mudaram sua coloração com o tratamento térmico. A razão pela qual isso pôde ter acontecido é devido à oxidação do ferro, que agora se encontra mais “livre” no material particulado.

Esse fenômeno foi mais evidente para a amostra peneirada em malha ASTM 325, pois a oxidação acontece com maior facilidade pela maior área superficial da amostra com granulometria mais fina. Assim, mais ferro vai estar em contato como o oxigênio do ar, sendo mais evidente a oxidação pela amostra ser mais reativa.

Figura 66. Pó de vidro de basalto. a) Amostra para tratamento térmico. b) Amostra malha ASTM 80, tratada por 60 minutos a 880°C. c) Amostra malha ASTM 325, tratada por 60 minutos a 880°C.

A Figura 67 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras após o tratamento térmico. Nelas pode-se observar uma granulometria um pouco mais arredondada para a amostra com tamanho de grão de 185 μ m (peneira ASTM 80). A outra granulometria 44 μ m (ASTM 325) apresenta partículas com uma geometria principalmente angulosa, o que é interessante, pois se tem visto que a forma das partículas abrasivas pode exercer uma influência muito significativa no mecanismo de remoção de material nos ensaios de desgaste abrasivo (VERSPUI et al., 1996).

Figura 67. Micrografia a 250X de vidro de basalto moído com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C. a) Peneirado malha ASTM 80, EDS área 1. b) Peneirado malha ASTM 325, EDS área 2.

No livro de *Hutchings (1992)*, se faz referência à influência da dureza das partículas na taxa de desgaste dos materiais. Porém, em relação a esse tópico as amostras aqui estudadas são do mesmo material com a mesma dureza e não há efeitos de comparação. O que é relevante é o discutido sobre a dependência da taxa de desgaste com a forma das partículas, pois uma partícula mais angulosa causa

maior desgaste do que uma arredondada, com um fator de até dez vezes ou mais. Isso porque essas partículas apresentam maior ângulo de ataque, levando à remoção de maior proporção de material.

Pereira Agudelo (2011), testou dois tipos de materiais abrasivos (microesferas de vidro e vidro moído) analisando o efeito dessas geometrias nas taxas de desgaste das cavidades de moldes de injeção de termoplásticos cujos materiais de fabricação são aços P20 e 1045. Esse pesquisador verificou que as partículas de vidro esféricas tiveram um efeito menor no desgaste abrasivo nos dois aços do que as partículas do vidro moído, pois este último risca o metal pela forma irregular das partículas.

Mas não só a forma das partículas é importante, também seu tamanho. Os tamanhos das partículas abrasivas cobrem uma ampla faixa entre 5 e 500 μm , todavia, as partículas pequenas ocasionam menos desgaste que as partículas grandes. Assim, a taxa de desgaste para partículas abaixo de aproximadamente 100 μm , diminui acentuadamente com a diminuição do tamanho das mesmas, que para este caso seria a amostra ASTM 325 (44 μm). Porém, para partículas maiores que 100 μm -para o caso seria a amostra ASTM 80 (185 μm)- o aumento do seu tamanho quase não afeta a taxa de desgaste permanecendo praticamente constante, o que indica então que o tamanho ótimo para o desgaste com partículas duras é um tamanho ao redor de 100 μm . Tamanhos menores de 100 μm são mais empregados para polimento (HUTCHINGS, 1992).

Ainda não foi realizado o teste de resistência à abrasão dessas partículas de vidro obtidas por moagem e tratamento térmico, mas na presente pesquisa, o primeiro passo foi comprovar que o vidro de basalto cristalizasse mesmo estando moído, razão pela qual foi realizada a análise de EDS dos pós de vidro após tratamento térmico.

Das micrografias da Figura 67, a EDS da área 2 para a amostra mais fina (ASTM 325), revelou uma maior proporção de ferro - em relação à EDS da área 1 da amostra mais grossa (ASTM 80) - o que concorda com a coloração marrom vista na

Figura 66c. Essa mesma amostra apresentou também maior teor de cálcio com uma diferença muito mais ampla, diminuindo a porcentagem de silício. Essa proporção de cálcio é significativa, o que indica que a segregação desse elemento pode acontecer mais facilmente em granulometrias finas. A composição dos demais óxidos parece quase inalterada.

As micrografias das amostras ASTM 80 com EDS no ponto 1 e 2, e a micrografia da amostra ASTM 325 com EDS nos pontos 3 e 4, se apresentam na Figura 68. Pode-se perceber que as partículas mais arredondadas da primeira amostra parecem mais rugosas e as partículas mais angulosas da segunda amostra, possuem além uma textura mais lisa.

Figura 68. Micrografias a 2000X de partículas de vidro de basalto com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C. a) Peneirado malha ASTM 80, EDS nos pontos 1 e 2. b) Peneirado malha ASTM 325, EDS nos pontos 3 e 4.

Entre a EDS dos pontos 1 e 2 da Figura 68a, pertencentes à amostra mais grossa, nota-se uma clara a grande diferença nas suas composições. O ponto 1 tem como componentes principais ao oxigênio e o silício, com baixas porcentagens de ferro. O titânio e o cálcio não aparecem, assim, na amostra ASTM 80 não foi detectado o elemento potássio nem na área 1, nem nos pontos específicos 1 e 2. Contrário desse ponto, para o ponto 2 os teores mais altos são para o ferro e o titânio.

Já para a EDS dos pontos 3 e 4 da Figura 68b, pertencentes à amostra mais fina, têm em comum que os elementos majoritários são o silício, o cálcio e o ferro, sendo que o ponto 3 possui um menor teor dos últimos dois elementos e uma grande porcentagem de oxigênio. No ponto 4 não se identificou sódio.

A seguir na Figura 69, as curvas de difração das amostras peneiradas em malha ASTM 80 e ASTM 325. Essas curvas, apresentaram seus picos mais representativos aos 29,83, 35,21 e 35,73 (graus 2θ), que coincidem exatamente com os picos identificados para os monolitos de vidro igualmente tratados por 60 minutos a 880°C.

Figura 69. Curva de difração de raios X para o vidro de basalto em pó. a) Peneirado malha ASTM 80. b) Peneirado malha ASTM 325, com tratamento térmico por 60 minutos a 880°C.

As fases identificadas foram diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ e magnésio-ferrita MgFe_2O_4 , coincidindo com duas das fases identificadas nos monolitos de vidro. Os resultados indicam que com o tratamento térmico, se deu uma adequada cristalização das amostras de vidro de basalto mesmo estando em pó, mesmo que a intensidade relativa do pico a 29,83 (graus 2θ), pertencente à fase Diopsídio foi maior para a amostra mais fina.

5. CONCLUSÕES

Foi realizada a avaliação das condições mais adequadas para a cristalização de vidros de basalto, obtidos pela fusão de rejeitos da mineração de rocha basáltica. A análise dos resultados permite concluir o seguinte:

DOS VIDROS SEM ADITIVOS-SÉRIE 1

- A temperatura de 1350°C usada para realizar a fusão do basalto e o tempo de residência determinado (4 horas), foram adequados para a obtenção de um vidro aparentemente homogêneo. A análise de fluorescência de raios X revelou 12 óxidos na composição tanto da rocha como matéria-prima quanto do vidro.
- Com o estudo cinético da cristalização de vidro de basalto em intervalos de tempo muito curtos (menores que 1 hora), foi possível cristalização do vidro já com apenas 5 minutos de tratamento térmico à temperatura de máxima cristalização obtida por análise térmica.

Para todas as condições de tratamento térmico das amostras, obteve-se uma mudança nas propriedades desses materiais quando comparados aos vidros base sem tratamento. A diferença significativa entre os valores de densidade e microdureza dos vidros cristalizados e os vidros base que deram origem, evidencia a grande relação que existe entre as propriedades de um material e sua estrutura cristalina. Nesse contexto, verifica-se então que as fases cristalinas formadas no vidro tratado termicamente são as responsáveis pelo controle destas propriedades no material.

- A condição de tratamento térmico que melhores propriedades proporcionou ao vidro base foi aquele realizado durante o máximo tempo testado como sendo 60 minutos, à temperatura de cristalização (880°C), evidenciado pelo maior valor obtido de microdureza Vickers. Observou-se uma proporcionalidade entre o

tempo de tratamento e a microdureza medida nas amostras, assim, para tempos inferiores a 60 minutos, os valores da microdureza são gradualmente menores também.

Comparativamente com outros materiais vitrocerâmicos e alguns materiais de engenharia comerciais, as propriedades determinadas até agora no material desenvolvido nesta pesquisa, como a microdureza, são semelhantes e inclusive superiores. Em relação com um vitrocerâmico convencional, pôde-se alcançar valores superiores com uma diferença de até 24%, enquanto que com um vitrocerâmico de basalto, a diferença foi de até 16%. Comparado a produtos como ferro fundido cinzento e aço inoxidável, foi possível obter resultados bastante superiores, confirmando o potencial deste material para aplicações onde a resistência à abrasão seja fundamental.

- Segundo os resultados da análise mineralógica por difração de raios X, os tratamentos térmicos realizados aos vidros base para sua cristalização permitiram um crescimento progressivo das fases desenvolvidas, identificadas como diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, magnésio-ferrita MgFe_2O_4 e aegirina $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. A equação de Scherrer permitiu determinar o tamanho dos cristais dessas fases, obtendo valores em uma faixa entre 28,72 e 111,8 nm aproximadamente.
- Segundo a visualização dos vidros mediante microscopia eletrônica de varredura, o tratamento acabou por permitir a formação de fenocristais de textura traquítica e outros cristais de morfologia mais ou menos esférica no volume do vidro. A análise de EDS evidenciou a segregação de alguns elementos, entre eles cálcio.
- A resistência à micro-abrasão avaliada para os vidros sem tratamento térmico e para os vidros cristalizados durante 60 minutos, apresentou diferenças significativas da ordem de 15,15% para as amostras testadas por 5 minutos e 29,8% para as testadas por 10 minutos. Esses resultados demonstraram as virtudes dos rejeitos de rocha basáltica para a fabricação de materiais vitrocerâmicos com propriedades adequadas como materiais antiabrasivos.

DOS VIDROS CRISTALIZADOS EM PÓ

- O pó de vidro de granulometria ASTM 325 (44 μ m) apresentou uma coloração marrom muito intensa após tratamento térmico a 880°C durante 60 minutos, em comparação com o pó de vidro de granulometria ASTM 80 (185 μ m), devido à maior facilidade para a oxidação do ferro na amostra mais fina.
- Por microscopia eletrônica de varredura notou-se uma diferença na forma das partículas, onde as partículas mais finas são mais angulosas, e além disso, a análise por EDS indicou uma segregação de cálcio tal como aconteceu nos monolitos de vidro.
- Mediante análise por difração de raios X, as fases identificadas nas amostras correspondem a diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ e magnésio-ferrita MgFe_2O_4 , coincidindo com algumas das fases encontradas para os monolitos tratados termicamente sob as mesmas condições.

DOS VIDROS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE CROMO-SÉRIE 3

- A adição de óxido de cromo como agente de nucleação nos vidros de basalto incrementou notavelmente a viscosidade do fundido.
- Assim como para as amostras sem aditivos, o estudo cinético da cristalização do vidro de basalto em intervalos de tempo menores a 60 minutos, foi possível cristalizar o vidro desde apenas 5 minutos de tratamento térmico.

Em relação à densidade das amostras, com nenhum dos tempos de fusão e nenhuma das temperaturas de cristalização, foram atingidos valores superiores aos atingidos para as amostras sem adição de cromo. Mesmo com a cristalização das amostras ocorrendo, comprovado pelo aumento da densidade em relação ao vidro sem tratar, a porosidade observada no processo de corte influência negativamente nos valores. Porém, nos todos os casos, o maior valor de densidade ocorre para os 20 minutos de tratamento térmico.

O ganho máximo na microdureza foi encontrado para as amostras com tempo de fusão de 12 horas e tratamento térmico com temperatura de cristalização de 820°C durante 60 minutos, seguidas das amostras com esse mesmo tempo de fusão e tratamento térmico a 850°C durante 60 minutos, fato que indica que o incremento do tempo de fusão -que permitiu uma maior homogeneização do fundido- causou maior efeito do que o aumento na temperatura de cristalização. O máximo valor atingido representa um 70% de aumento em relação a seu vidro base, e comparativamente com a maior microdureza obtida para as amostras sem aditivos, o incremento pela adição do óxido de cromo equivale a 34%.

- Segundo a análise mineralógica por difração de raios X, o crescimento também foi progressivo com o tempo do tratamento térmico, identificando-se o diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ como fase primária e a manganocromita MnCr_2O_4 como fase secundária, estando o diopsídio em comum com as amostras da série 1. A equação de Scherrer permitiu determinar o tamanho dos cristais dessas fases, obtendo valores em uma faixa entre 24,53 e 97,86 nm aproximadamente.
- A visualização das amostras por microscopia eletrônica de varredura permitiu observar que com a adição do Cr_2O_3 , as microestruturas experimentaram uma mudança radical em relação à morfologia dos cristais, comparadas com a composição sem aditivos. Observaram-se cristais em forma cúbica, assim como outros em forma de dendritos de aproximadamente 1 e 1,5 μm (1000 e 1500nm).
- O teste de micro-abrasão proporcionou resultados superiores, ou seja, menores valores de coeficiente de desgaste, para os vidros cristalizados, com diferenças de 15,78% para as amostras testadas durante 5 minutos, 25,6% para as amostras testadas durante 10 minutos em relação aos vidros sem tratamento térmico. Com respeito aos vidros cristalizados sem aditivos da série 1, a diferença nos valores foi de até 60% para as amostras testadas durante 5 minutos e de até 71,42% para as amostras testadas durante 10 minutos. Inclusive, para as amostras sem cristalizar, a diferença entre a série 1 e a série 3 para 5 minutos de ensaio foi de 57,58%, e para 10 minutos de ensaio foi de 82,98%, confirmando que a adição de cromo na composição permite o incremento da resistência dos vidros, mesmo naqueles sem tratamento térmico.

- As fases e as microestruturas determinam as propriedades que dependem da composição do vidro, dos agentes nucleantes e dos métodos de preparação. Por isso, em virtude das investigações realizadas neste trabalho, os resultados obtidos evidenciam o efeito sinérgico entre o potencial dos rejeitos de rocha basáltica e a adição de cromo como elemento de dopagem, para a obtenção de produtos vitrocerâmicos com altas características tecnológicas, evidenciado pelo considerável incremento nas propriedades do material, em relação aos vidros sem aditivos.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Para os vidros da série 3, recomenda-se avaliar uma temperatura de fusão maior, para conseguir uma maior dissolução do óxido de cromo no fundido de vidro de rocha basáltica, e conseqüentemente melhores propriedades. Além disso, testar várias quantidades de óxido de cromo, para avaliar a quantidade que cause o melhor comportamento mecânico dos vidros cristalizados, após tratamento térmico.
- Tendo-se visto que se o parâmetro de rede do agente de nucleação é muito próximo ao das fases que se desenvolvem, a temperatura de cristalização será ainda menor e a energia de ativação do sistema será também mais baixa. Propõe-se então testar mais um agente de nucleação que tenha parâmetro de rede mais parecido com as fases que precipitam, neste caso, diopsídio principalmente. O parâmetro de rede do diopsídio é $a=9,746\text{\AA}$. Esse outro agente poderia ser Sb_2O_3 com parâmetro de rede $a=11,153\text{\AA}$, pois o parâmetro do Cr_2O_3 é mais diferente, $a=5,359\text{\AA}$.
- Complementar o teste de difração de raios X, usando o método de Rietveld para a quantificação das fases desenvolvidas nos vidros base tratados termicamente.
- Poderiam testar-se bases para o ataque das amostras para visualização no MEV com o intuito de revelar as fases cristalinas que com o ácido fluorídrico não foi possível.

6. BIBLIOGRAFIA

ABELLA, P. A; MANENT, S. M.; MITJANS, I. Q. KANAZIRSKI, M; PAVLOVA, J; DIPCHIKOV, F. Basaltic raw materials of Catalonia in the production of glass ceramics. *Ceramics International*, 16. 1990. p.143-149.

ABDEL-HAMMED, S. A. M; ELWAN, R. L. Effect of La_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 and MoO_3 nucleating agents on crystallization behavior and magnetic properties of ferromagnetic glass-ceramic in the system Fe_2O_3 - CaO - ZnO - SiO_2 . *Materials Research Bulletin*, 47. 2012. p.1233-1238.

ACOSTA, A; RINCÓN, J. M; AINETO, M. Estudio de la fusión y desvitrificación de un basalto del campo de Calatrava. *Macla - Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 3. 2005. p.17-19.

ALIZADEH, P; MARGHUSSIAN, V. K. Study of bulk crystallization in MgO - CaO - SiO_2 - Na_2O glasses in the presence of CaF_2 and MoO_3 nucleant. *Journal of Materials Science*, 38. 2003. p.1529-1534.

ÁLVAREZ, A. M. Estudio cinético de la formación de vitrocerámicos a partir de residuos industriales inorgánicos. 130 p. *Tese de Doctorado - Universidad Autónoma de Nuevo León, México*. 2007.

ANDRADE, F. R. D; PECCHIO, M; BENDORAITIS, D. P; MONTANHEIRO, T. J; KIHARA, Y. Basalt mine-tailings as raw-materials for Portland clinker. *Cerâmica*, 56. 2010. p.39-43.

AXINTE E. Glasses as engineering materials: A review. *Materials and Design*, 32. 2011. p.1717-1732.

BACH, H; KRAUSE, D. Low thermal expansion glass ceramics. 257 p. *Springer, Ed.* 2. Germany. 2005. p.25-29.

BALDI, G; GENERALI, E; LEONELLI, C; MANFREDINI, T; PELLACANI, G. C; SILIGARDI, C. Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application. *Journal of Materials Science*, 30. 1995. p.3251-3255.

BALLESTEROS, M; ROMERO, M; RINCÓN, J. M. Vitrification of a Mexican chromium sludge with the production of a basalt like petrurgical glass ceramic. *International Congress on valorization and recycling of wastes*. Italy. 2005.

BARBIERI, L; BONAMARTINI, A. C; LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 20. 2000. p.2477-2483.

BARBIERI, L; LEONELLI, C; MANFREDINI, T; PELLACANI, G. C; SILIGARDI, C; TONDELLO, E; BERTONCELLO, R. Solubility reactivity and nucleation effect of Cr_2O_3 in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy system. *Journal of Materials Science*, 29. 1994. p.6273-6280.

BLOG CASA OBJETO. Disponível em: <<http://blogcasaobjeto.blogspot.com.br/2012/10/a-calcada-dos-gigantes.html>>. Acesso em: Abril 5 de 2013.

BRAUN, S. E. Efeito do grau de cristalização nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. 82 p. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba*. 2008.

CADIOLI, L. P; BAITILO, L G. Materiais cerâmicos: Um estudo sobre vitrocerâmico. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, 4 [4]. 2009. p.147-161.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering, An Introduction. 739 p. *John Wiley & Sons, Inc, Ed. 7*. New York. 2007.

COBEAN, R. H. Un mundo de obsidiana: Minería y comercio de un vidrio volcánico en el México antiguo. 298 p. *Social Science, Ed. 1*. México. 2003.

COCIĆ, M; LOGAR, M; MATOVIĆ, B; LOGAR, P. Glass-ceramics obtained by the crystallization of basalt. *Science of Sintering*, 42. 2010. p.383-388.

CONDE, C. F; CONDE, A, Efecto de la adición de Cr y Mo en la desvitrificación y propiedades magnéticas de aleaciones FeSiBCuNb. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36 [2-3]. 1997. p.189-191.

COZZA, R. C. Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa, em condições de força normal constante e pressão constante. 327 p. *Tese de doutorado - Universidade de São Paulo*. 2011.

DERCOURT, J; PAQUET, J. Geología. 427 p. *Reverté, Ed. 1*. Barcelona. 1984.

DE VECKEY, R.C. E MAJUMDAR, A.J. The effect of fabrication variables on the properties of cordierite-based glass-ceramics. Part 2. The effect of composition. *Glass Technology*, 15. 1974. p.71-80.

DONALD STOOKEY. Method of making ceramics and products thereof. Código 588,994. USA. **PATENTE** número 2,920,971. (12 Jan. 1960).

EARTHBYTE GROUP. Disponível em:
<<http://www.earthbyte.org/people/geoff/Hyperpetmag/Datafile/Minpages/aeg.htm>>.
Acesso em: Setembro 23 de 2013

EL-MELIEGY, E; VAN NOORT, R. Glasses and glass-ceramics for medical applications. 244 p. *Springer, Ed. 1*. New York. 2011.

ERCENK, E; SEN, U; YILMAZ, S. Structural characterization of plasma sprayed basalt-SiC glass-ceramic coatings. *Ceramic International*, 37. 2009. p.883-889.

ERGUL, S; FERRANTE, F; PISCIELLA, P; KARAMANOV, A; PELINO, M. Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials. *Ceramics International*, 35. 2009. p.2789-2795.

FERNÁNDEZ-NAVARRO, J. M. Nucleación y cristalización en vidrios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 7 [4]. 1968. p.431-458.

FERNÁNDEZ-NAVARRO, J. M. El Vidrio. 720 p. *CSIC Textos Universitarios, Ed. 3*. Madrid. 2003.

FERREIRA, E. B; ZANOTTO, E. D; SCUDELLER, L. A. M. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. *Química Nova*, 25 [5]. 2002. p.731-735.

FOKIN, V. M; NASCIMENTO, M. L. F; ZANOTTO, E. D. Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351. 2005. p.789-794.

FÓRUM DE MINERALOGIA FORMATIVA. Disponível em: <http://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?t=4116>> Acesso em: Julho 18 de 2013.

GEORGE H. BEALL; JOSEPH E. PIERSON; LINDA R. PINCKNEY. Forsferite glass-ceramic of high crystallinity and chrome content. Código 09/929.549. USA. **PATENTE** número 6.660.669 B2. (9 Dec. 2003).

GEORGE H. BEALL; HERMANN L. RITTLER. Process for forming basaltic glass-ceramic product. Código 796,522. USA. **PATENTE** número 3,557,575. (26 Jan. 1971).

GIMENEZ, I. F; MAZALI, I. O; ALVES, O. L. Transformação de fase em vidros. 12 p. *Laboratório de Química do estado sólido - Unicamp. Campinas*. 2008.

GUERRERO, D. O. M; MÉNDEZ, B. A. V; MÉNDEZ, A. Á. Obtención de un material vitrocerámico a partir de una escoria de acería mezclada con vidrio de desecho. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50 [3]. 2011. p.143-150.

HAMMER, J. E. Influence of fO_2 and cooling rate on the kinetics and energetic of Fe-rich basalt crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 248. 2006. p.618-637.

HAN, W. Glass ceramic of high hardness and fracture toughness developed from iron-rich wastes. *ScienceDirect*, 22 [3]. 2009. p.181-190.

HARTMANN, C. Red Museo Virtual. Trabajos históricos, Geología. 1843. Disponível em: <<http://www.geovirtual.cl/geoliteratur/genHartmBasaltsau01.htm>>. Acesso em: Abril 5 de 2013.

HASHIZUME, C. M. Caracterização e cristalização de um vidro de basalto. 42 p. *Trabalho de Formatura - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo*. 2006.

HIDALGO, M; CALLEJAS, P; RINCÓN J. M. Microstructure characterization of basalt glass-ceramics. *Ceramic Microstructure*, 86. Berkeley. 1992. p.117-126.

HOFMANN A. W; MAGARITZ M. Diffusion of Ca, Sr, Ba and Co in a basalt melt: implications for the geochemistry of the mantle. *Journal of Geophysical Research*, 82.1977. p.5432-5440.

HUANG, D; DRUMMOND III, C. H; WANG, J; BLUME, R. D. Incorporation of chromium (III & VI) oxides in a simulated basaltic, industrial waste glass-ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 87. 2004. p.2040-2052.

HÜLSENBERG, D; BISMARCK, A; HARNISCH, A. Microstructuring of glasses. 324 p. *Springer, Ed.1*. Berlin. 2008.

HUTCHINGS, I. M. Tribology. Friction and wear of engineering materials. 273 p. *Elsevier. Ed.1*. Cambridge. 1992.

JUPP, R. S; STEIN, D. F; SMITH; D. W. Observations on the effect of calcium segregation on the fracture behavior of polycrystalline alumina. *Journal of Materials Science*, 15. 1980. p.96-102.

KARAMANOV, A; PRISCIELLA, P; PELINO, M. The effect of Cr₂O₃ as a nucleating agent in Iron-rich glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19. 1999. p.2641-2645.

KHATER, G. A; ABDEL-MOTELIB, A; EL MANAWI, A. W; ABU SAFIAH, M. O. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358. 2012. p.1128-1134.

KNIESS, C. T; KUHNEN, N. C; RIELLA, H. G; NEVES, E; BORBA, C. D. G. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. *Química Nova*, 25 [6]. 2002. p.926-930.

LOSADA, J. A. R; MITIANS, I. Q. Las rocas volcánicas Neógenas del SE Español: Posibles aplicaciones en la industria vitrocerámica y petrórgica. *Instituto de Estudios Almerienses*. 1997. p.161-167.

McMILLAN, P. W. Glass-ceramics. 285 p. *Academic Press, Ed. 3*. London. 1979.

McMILLAN, P. W. The crystallization of glasses. *Journal of Non-crystalline solids*, 52. 1982. p.67-76.

MAIA DE HOLLANDA, M. B; MEJÍA, C. P; ARCHANJO, C. J; ARMSTRONG, R. Geologia e Caracterização Química do Magmatismo Peralcalino Ultrapotássico do Enxame de Diques Manaíra-Princesa Isabel, Província Borborema. *Geologia USP - Série científica*, 9 [3]. 2009. p.13-46.

MANSON, V. Geochemistry of Basaltic rocks: major elements. *Poldevaart, A. Ed. Basalts*. New York. 1967. p.214-269.

MARGHUSSIAN, V. K; ARJOMANDNIA, S. Effect of Cr_2O_3 on nucleation of SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO (R_2O , Fe_2O_3 , TiO_2) glass ceramics. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology, Part B* 39 [4]. 1998. p.246-251.

MARTÍN, M. I; RINCÓN J. M; ANDREOLA, F; BARBIERI, L; BONDIOLI, F; LANCELLOTTI, I; ROMERO, M. Materiales vitrocerámicos del sistema MgO - Al_2O_3 - SiO_2 a partir de ceniza de cáscara de arroz. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50 [4]. 2011. p.201-206.

MASSARDO, S. B. Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio - fractografia e propriedades mecânicas. 102 p. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba*. 2011.

MATOVIĆ, B; BOSKOVIĆ, S; LOGAR, M. Preparation of basalt-based glass ceramics. *Journal Serbian Chemistry Society*, 68. 2003. p.505-510.

MINERAL ATLAS. Encyclopedia Mineralienatlas. Disponível em: <<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Manganocromita&lang=en&language=english>>. Acesso em: Setembro 11 de 2013.

MINGARRO, V. Estudio de los Mecanismos de Nucleación y Cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. 256 p. *Tese de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid*. Madrid. 1992.

MINGARRO, V; CALLEJAS, P; RINCÓN J. M. Artículo de revisión. Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32 [3]. 1993. p.157-167.

NATRUP, F; BRACHT, H; MARTINY, C; MURUGAVEL, S; ROLING, B. Diffusion of calcium and barium in alkali alkaline-earth silicate glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4. 2002. p.3225–3231.

Norma ASTM C 1327-99. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. *Annual book of ASTM Standards*, 4. 1999.

Norma ASTM C 20-00. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned refractory Brick and Shapes by Boiling Water. *Annual book of ASTM Standards*, 15.01. 2010.

NISHIMURA, F. T. Preparação e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto do estado de São Paulo. 41 p. *Trabalho de Formatura - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo*. 2009.

OTEO MAZO, J. L. Burbujas en vidrio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 6 [6]. 1967. p.755-776.

PASCUAL, M. J. Cristalización en vidrios. Estudio por difracción de rayos X. *Instituto de Cerámica y Vidrio*, 34 [5]. Madrid. 1996. p.353-362.

PAUL, A. Chemistry of glasses. *Chapman and Hall. Ed. 2*. New York. 1990. p.26.

PEREIRA AGUDELO, J. I. Efeito da forma da partícula abrasiva no desgaste de ligas de alumínio e de aço usadas na fabricação de cavidades para moldes de injeção de termoplásticos. 112 p. *Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná*. 2011.

PEREZ J. C. A; DE LA NUEZ, J. Estudio de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de la fusión de rocas volcánicas sálicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [29]. 1990. p.29-31.

PETROLOGÍA: ROCAS ÍGNEAS. Disponível em: <http://www.ugr.es/~agcasco/msecgeol/secciones/petro/pet_mag.htm> Acesso em: Julho 5 de 2013.

PINTAÚDE, G. Análise dos regimes moderado a severo de desgaste abrasivo utilizando ensaios instrumentados de dureza. 230 p. *Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.*

RAO, K. J. Structural chemistry of glasses. 54 p. *Elsevier. Ed. 1. Oxford. 2002.*

RAWLINGS, R. D; WU, J. P; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes - A Review. *J MATER SCI*, 41. 2006. p.733-761.

REZVANI, M; EFTEKHARI-YEKTA, B; SOLATI-HASHJIN, M; MARGHUSSIAN, V. K. Effect of Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 nucleants on the crystallization behavior of SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO (R_2O) glass-ceramics. *Ceramics International*, 31. 2005. p.75-80.

RINCÓN J. M. Principles of nucleation and crystallization of glasses. *Polym-Plast Technology*. 1992. p.309-357.

RINCÓN J. M. Materias primas para la industria del vidrio. *Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción. Madrid. 2006. p.49-74.*

RINCÓN, J. M; ROMERO, M. Los materiales vitrocerámicos en la construcción. *Materiales de construcción*, 46 [242-243]. 1996. p.91-106.

ROMERO, M; RINCÓN J. M. Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the Na_2O - CaO - ZnO - PbO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system derived from a goethite waste. *Journal of the American Ceramic Society*, 82. 1999. p.1313-1317.

ROMERO, M; RINCÓN J. M. El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39 [1]. 2000. p.155-163.

ROUSE, C. G; TOFFOLI, S. M. Recristalização e propriedades de um vidro de basalto. *Cerâmica*, 31 [185]. 1985. p.105-109.

ROY V. HARRINGTON; DONALD F. BEAL. Process for making cordierite glass-ceramic having nucleating agent and increased percent cordierite crystallinity. Código 494.737. USA. **PATENTE** número 3.940.255. (24 Fev.1976).

SCHERRER, P. *Göttinger Nachrichten Gesell*, 2. 1918. p.98.

SEABRA, J; SOUZA, I. PEIXOTO, A. M, TOLEDO, F. F. *Enciclopédia Agrícola Brasileira*. Editora da Universidade de São Paulo. v. 1. 1995. p.372.

Site oficial da empresa Abresist-Kalenborn. Disponível em: <http://www.kalenborn.com.br/espanol/wear-protection/materials/abresist_linings.htm> Acesso em: Outubro 27 de 2012.

Site oficial da empresa Antidesgast S.A. Disponível em: <<http://antidesgast.com/pagina.php?idioma=en&id=64&name=aplicaciones-basalt>> Acesso em: Outubro 27 de 2012.

Site oficial da empresa Blasting S.A. Disponível em: <<http://www.blasting.com.ar/granalla-abrasivos.php>> Acesso em: Julho 4 de 2013.

Site oficial da empresa Piedra Ibérica S.A. Disponível em: <<http://www.piedraiberica.com/base/pdf/07010.pdf>> e <<http://www.piedraiberica.com/base/pdf/07003.pdf>> Acesso em: Julho 4 de 2013.

Site oficial da Federação Europeia de Produtos Abrasivos (FEPA). Disponível em: <<http://www.fepa-abrasives.org/DesktopDefault.aspx?portalname=www.fepa-abrasives.org&language=E&folderindex=0&folderid=3&headingindex=0&headingid=31&tabindex=0&tabid=150>> Acesso em: Julho 4 de 2013.

STOOKEY S. D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. *Industrial and engineering chemistry*, 51 [7]. 1959. p.805-808.

TOFFOLI, S. M. Estudo de propriedades de vidro e vitrocerâmica de um basalto do Estado de São Paulo. 111 p. *Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*. São Paulo. 1991.

TORQUATO, W. L. Materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de alumina ou de zircônia. 85 p. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal*. 2006.

VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of inorganic glasses. 571 p. *Society of glass technology. Elsevier. Ed. 2. Oxford. Sheffield*. 2006.

VERSPUI, M. A; VAN DER VELDEN, P; DE WITH, G; SLIKKERVEER, P. J. Angularity determination of abrasive powders. *Wear*, 199. 1996. p.122-126.

VIVIERS, M. C. Rocas básicas de los cerros Pastel y Puricelli, Provincia de Chubut, República Argentina y los fenómenos de diferenciación. *Revista de la Asociación Geológica Argentina. Librart SRL, volume XXV. No. 3. Julio-Septiembre 1970*. p.328-346.

WATSON, E. B. Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43. 1979. p.313-322.

WILDNER, W; FERREIRA, R. V; SCHOBENHAUS, C. Projeto Geoparques Fernando de Noronha. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Recife. 2011.

WILLIAMS, H; TURNER, F. J; GILBERT, C. M. Petrografía: introducción al estudio de las rocas en secciones delgadas. 430 p. *Compañía Editorial Continental*. México. 1979.

YILMAZ, S; BAYRAK, G; SEN, G; SEN, U. Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings. *Materials & Design*, 27. 2006. p.1092-1096.

YILMAZ, S; OZKAN, O, T; GUNAY, V. Crystallization kinetics of basalt glass. *Ceramics International*, 22. 1996. p.477-481.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American chemical society*, 54 [10]. 1932. p.3841-3851.

ZANOTTO, E. D. Vitrocerâmica. *I Encontro Nacional de cerâmica avançada da associação Brasileira de cerâmica*. 1986. p.88-101.