

EFEITO DA ADIÇÃO DE Na₂O NA VISCOSIDADE E DEVITRIFICAÇÃO DO VIDRO OBTIDO A PARTIR DE CINZAS VOLANTES E Li₂O

Etney Neves, Edoardo D. Poffo, Márcio C. Fredel, Humberto G. Riella e Orestes E. Alarcon

Labmat - Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina - CP 476 - Campus Universitário - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 2/12/96; aceito em 21/5/98

INFLUENCE OF Na₂O ON THE VISCOSITY AND DEVITRIFICATION BEHAVIOR OF GLASSES OBTAINED FROM FLY ASHES AND Li₂O. Glass-ceramic materials can be produced by the addition of Li₂O to fly ashes disposable in Southern Brazil. These glass-ceramics are based on the Al₂O₃-SiO₂-Li₂O system. The high viscosity of the obtained glasses, however, makes forming useful articles with these materials difficult. In this study we investigate the effect of adding low cost Na₂CO₃ on the melt viscosity and on the nature of the developed crystalline phases. It was intended that the ultimate crystalline phase (LiAlSi₃O₈) should not be altered. With additions up to 3 wt. % Na₂CO₃, the viscosity was apparently lowered and no new crystalline phase were detected.

Keywords: glass-ceramics; devitrification; fly ashes.

INTRODUÇÃO

As cinzas volantes oriundas da queima de carvão mineral podem ser utilizadas como material base para a obtenção de vitro-cerâmicas. A cinza, isoladamente, forma uma massa vítrea quando submetida a altas temperaturas, próximas aos 1600°C. Os vidros assim formados são susceptíveis à nucleação interna, mesmo sem a adição de quaisquer agentes nucleantes.

Cioffi et al.¹ mostraram que desta forma é possível obter-se materiais vitro-cerâmicos de granulometria fina, mas que a alta viscosidade do fundido prejudica a produção de componentes através das técnicas convencionais de fabricação, tornando-se difícil a utilização tecnológica de cinzas sem o emprego de aditivos adequados, que promovam uma redução na faixa de trabalhabilidade do vidro. Tampouco é interessante, no presente, obter-se um vidro que permita ser moldado, mas que não apresente uma composição passível de nucleação e crescimento de cristais. Assim, é importante que se determine os intervalos de temperatura correspondentes às taxas de nucleação e cristalização dos vidros produzidos. Buscando-se melhorar a moldabilidade do vidro de partida, obtido através de cinzas volantes e Li₂O, para utilização como material vitro-cerâmico, estudou-se os efeitos causados pela adição de Na₂O na viscosidade do vidro e na devitrificação posterior do mesmo. Três vidros foram obtidos a partir da fusão de cinzas com carbonato de lítio (Li₂CO₃), com percentuais crescentes de carbonato de sódio (Na₂CO₃).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A cinza volante foi classificada, inicialmente, com base na granulometria e composição química, conforme mostrado nas tabelas 1 e 2.

Adotou-se o critério de separação da fração de cinzas com teores de carvão não consumidos, visíveis macroscopicamente. A fração maior que 212 µm foi eliminada. Uma fração do teor de óxido de ferro presente foi retirado magneticamente (3,20% do peso).

O carbonato de lítio foi adicionado à cinza volante na proporção em massa de 8.10:100 (correspondendo a 3,2% Li₂O), e homogeneizado a seco em moinho de bolas. A massa foi separada em três partes iguais adicionando-se 1%, 3% e 5% de

Tabela 1. Granulometria da cinza volante original.

Malha (µm)	Percentual em massa (%)
> 212	1,44
> 150	4,07
> 75	16,20
> 63	17,69
> 53	10,10
> 45	24,52
> 45	25,98
	100%

Tabela 2. Composição química da cinza volante original.

Óxido	Massa (%)
SiO ₂	54,76
Al ₂ O ₃	28,30
Fe ₂ O ₃	4,23
CaO	1,04
Na ₂ O	0,33
MgO	1,30
K ₂ O	2,84
TiO ₂	2,42
Li ₂ O	0,02
S	0,08
Outros	1,66
Perda ao fogo	3,02

Na₂CO₃ (equivalente a 0,60%, 1,75% e 2,92% em massa de Na₂O), respectivamente, e submetida a uma nova homogeneização. As composições foram calcinadas por 2 horas a 1200°C e, posteriormente, fundidas a 1500°C pelo mesmo período de tempo, formando vidros macroscopicamente homogêneos.

Foram preparados corpos de prova para a realização de ensaios dilatométricos (dilatômetro Netzsch) dos vidros obtidos. Para o ensaio de botão de fusão, os corpos de prova foram apoiados sobre placas de alumina e levados à condição de meia-esfera, no mesmo equipamento, utilizando-se uma haste apropriada. A realização destes ensaios permitiu identificar pontos com valores fixos de viscosidade para cada vidro, correspondentes aos três pontos característicos (Magrini et al.²); conforme figura 1.

- $\eta=10^{13}$ dPa.s, no ponto de transformação (temperatura T_1 na curva dilatométrica)
 - $\eta=10^{10,25}$ dPa.s, no ponto de amolecimento (temperatura T_2)
 - $\eta=10^{4,5}$ dPa.s, no ponto de meia esfera (temperatura T_3)

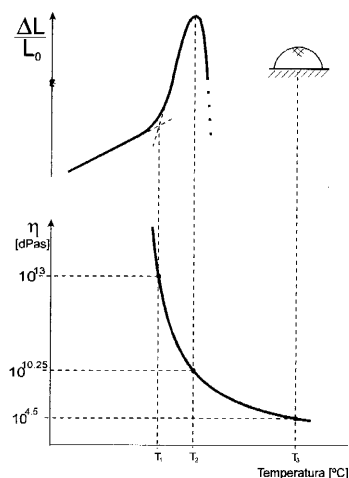


Figura 1. Curvas de dilatométrica e viscosidade vs. temperatura.

As temperaturas de nucleação e cristalização dos vidros foram obtidas com o auxílio da análise térmica diferencial (ATD - Netzsch, modelo 402), conforme indicado por Cioffi et al.¹ e apresentado esquematicamente na figura 2. A taxa de aquecimento empregada nos experimentos foi de 10°C/min, utilizando-se como material padrão alumina. A granulometria dos pós utilizados foi sempre inferior a 20µm.

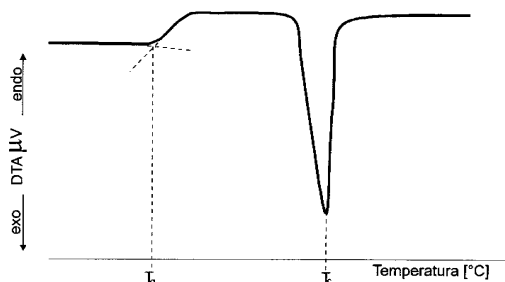


Figura 2. Análise térmica diferencial (ATD) identificando a temperatura do intervalo de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c).

As amostras de vidro foram nucleadas por 4 horas, a temperaturas 50°C acima das suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g) e, posteriormente, cristalizadas por 8 horas nas correspondentes temperaturas de pico de cristalização (figura 3).

Os corpos de prova tratados termicamente foram embutidos em resina, polidos, atacados em ácido fluorídrico (1 vol.%) durante 60s e, posteriormente, recobertos com uma fina camada de ouro.

A microestrutura resultante foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV, Philips, XL-30). As fases cristalinas formadas foram identificadas via difração de raios-X (DRX, Philips).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os vidros obtidos apresentaram uma viscosidade suficiente, após permanência por duas horas a 1500°C, para escorrerem em forma de gota, indicando uma visível redução da viscosidade, em especial, para os vidros contendo teores adicionados de 3% e 5% de Na_2CO_3 . A natureza amorfa dos vidros foi confirmada por difratometria de raios-X (figura 4).

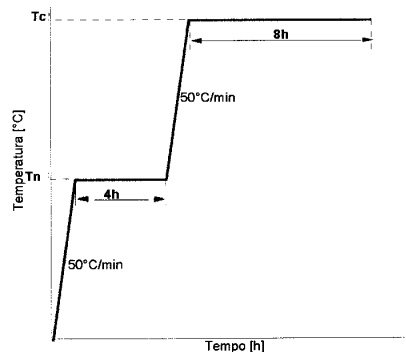


Figura 3. Ciclo de nucleação e cristalização adotado para a análise prévia de devitrificação.

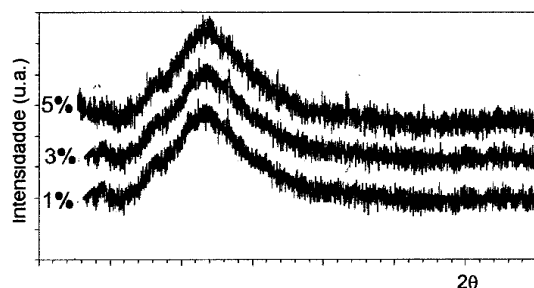


Figura 4. Difratometria de raios-X dos vidros de cinzas volantes e Li_2O com adições de 1%, 3% e 5% em massa de Na_2CO_3 , indicando a natureza vítrea dos produtos.

A partir dos resultados dos ensaios dilatométricos e dos botões de fusão obteve-se as curvas características de comportamento da viscosidade em função da temperatura, apresentadas na figura 5.

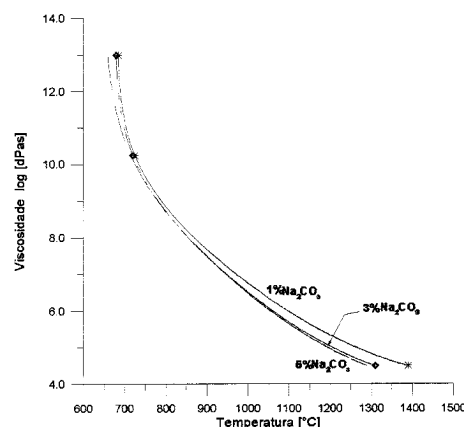


Figura 5. Curva viscosidade vs. temperatura para os vidros obtidos com adições de 1, 3, 5% em massa de Na_2CO_3 .

Os resultados indicam uma redução da viscosidade na faixa de temperaturas de interesse com a adição de Na_2CO_3 , apresentando uma queda em torno de 100°C da temperatura de meia esfera, quando do aumento de 1% para 5% em massa de Na_2CO_3 .

O valor da viscosidade para qualquer outra temperatura pode ser calculado utilizando-se a equação de Vogel-Fucher-Tamman (Magrini et al.²):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

onde as constantes A, B e T_0 são calculadas a partir dos valores de T_1 , T_2 e T_3 através das seguintes equações:

$$T_0 = \frac{13T_1 - 4,55T_3 + (10,25T_2 - 13T_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{8,45 - 2,75 \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (2)$$

$$A = \frac{10,25T_2 - 13T_1 + 2,75T_0}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

$$B = (T_1 - T_0)(13 - A) \quad (4)$$

Navarro³ afirma que o comportamento visco-plástico, o qual os vidros apresentam a altas temperaturas permite que a trabalhabilidade destes seja adequada a um intervalo de temperaturas relativamente amplo, através do uso de diversos processos produtivos. O vidro é submetido a um tratamento térmico prévio na zona de trabalho com objetivo de estabilizar a sua viscosidade, uma vez que o valor desta propriedade limita não somente a utilização dos distintos processamentos de moldagem como também, o rendimento do processo de fabricação, variável fundamental nos sistemas automatizados. A tabela 3 indica os valores de viscosidade requeridos para algumas operações de conformação de vidros (Navarro³). O intervalo de moldabilidade de vidros está compreendido, aproximadamente, entre 10^3 e 10^7 dP.a.s.

Tabela 3. Intervalos de viscosidade para diferentes processos de conformação de vidros³.

Tipo de conformação	Viscosidade (dP.a.s)
Queda de gota do canal de alimentação	$\approx 10^4$
Sopragem	$10^{4,8} - 10^6$
Estiramento	$10^{4,0} - 10^{5,6}$
Prensagem	$10^{4,5} - 10^7$
Saída da peça do molde	$10^{5,5} - 10^8$

Para o vidro obtido no presente estudo, com adição de 3% em massa de Na_2CO_3 , obtém-se os seguintes valores de viscosidade para as temperaturas características:

Ponto de transformação: $T_1=680^\circ\text{C}$

Ponto de amolecimento: $T_2=720^\circ\text{C}$

Ponto de meia-esfera: $T_3=1310^\circ\text{C}$

Aplicando-se estes valores às equações (2), (3) e (4) determina-se os respectivos valores:

$$A=3,17 \quad B=1013 \quad T_0=577$$

Substituídos na equação (1), resulta:

$$\log \eta = 3,17 + \frac{1013}{T - 577} \quad (5)$$

A partir da equação (5) é agora possível descrever a curva logarítmica viscosidade vs. temperatura, apresentada na figura 5. A equação de Vogel-Fulcher-Tamman para o sistema em questão, torna-se:

$$T = 577 + \frac{1013}{\log \eta - 3,17} \quad (6)$$

Aplicando-se os valores de viscosidade da tabela 3 na equação (6) pode-se estimar os intervalos de temperatura para os

diferentes processos de conformação de vidros. No caso particular do processo de prensagem, os valores da temperatura de trabalho situam-se entre 840 e 1340°C .

Após os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização os materiais analisados por DRX acusaram a presença do aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), para as composições de 1% e 3% em massa de Na_2CO_3 (figura 6), enquanto que no caso da adição de 5% de Na_2CO_3 , foi detectada a presença da fase nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), além de outra fase cristalina não identificada.

A análise em MEV dos corpos de prova submetidos ao tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais revelou a presença de nanocristais de aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), na forma de plaquetas aleatoriamente distribuídas no volume da matriz, para as composições de vidro contendo adições de 1% e 3% em massa de Na_2CO_3 , conforme pode ser verificado na figura 7. O tamanho médio dos cristais situa-se em torno de 300 nm, indicando um grande potencial da vitro-cerâmica produzida no sentido de se alcançar elevado desempenho relativamente às propriedades mecânicas, visto que a tenacidade e a resistência à fratura e, por conseguinte, a confiabilidade estrutural de componentes frágeis são fortemente dependentes da microestrutura resultante, em especial do tamanho dos cristais e de sua homogeneidade quanto à distribuição de tamanhos, assim como do teor de fase vítrea residual (Schatt⁷, Danzer und Telle⁸ e Boccaccini⁹).

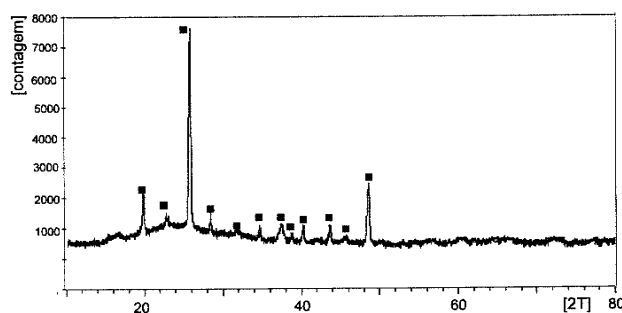


Figura 6. Difratometria de raios-X do produto devitrificado, indicando a presença de aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ■), para as composições contendo adições de 1% e 3% em massa de Na_2CO_3 .

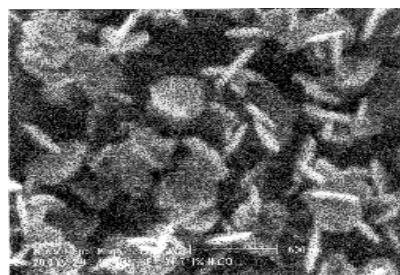
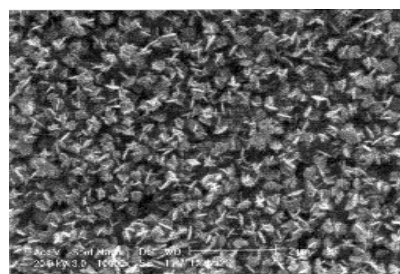
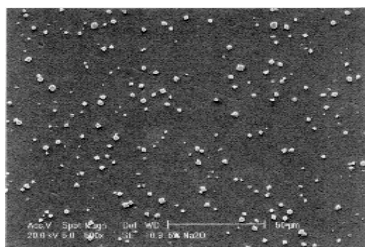
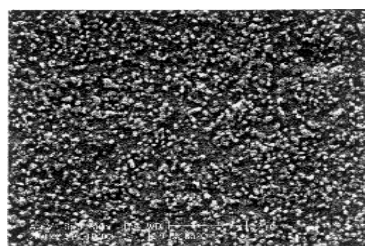


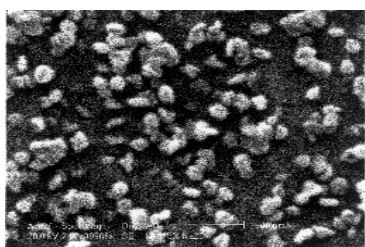
Figura 7. Microestrutura resultante do processo de cristalização dos vidros contendo adições de 1% e 3% de Na_2CO_3 mostrando a presença de nanocristais de aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) na forma de plaquetas.



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Micrografias apresentando cristais com distribuição de tamanhos bi-modal: a) cristais de nefelina (NaAlSiO_4); b) e c) fase não identificada, tendendo a forma esférica, de dimensões nanométricas (quando adicionados teores de 5% Na_2CO_3).

Os corpos de prova contendo 5% de Na_2CO_3 apresentaram uma distribuição de tamanho de cristais bi-modal composta de: (i) partículas de morfologia poligonal quadrática de tamanho micrométrico, identificadas como nefelina (NaAlSiO_4) e

(ii) partículas de forma esférica de dimensões nanométricas, como pode ser observado na figura 8 (a, b, c).

CONCLUSÕES

- A análise morfológica das composições com adições de 1% e 3% de Na_2CO_3 mostrou a presença de nanocristais de tamanho médio de 200nm na forma de plaquetas distribuídas aleatoriamente no volume da matriz, identificadas como aluminossilicato de lítio ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$).
- A adição de 3% Na_2CO_3 à mistura cinza volante e Li_2O produz uma redução significativa da viscosidade do vidro a altas temperaturas, sem inibir ou alterar o surgimento da fase final desejada ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$), permitindo assim a obtenção de vitro-cerâmicas com grande potencial de interesse tecnológico.
- As propriedades mecânicas da vitro-cerâmica ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) derivado de cinza volante com adições de 8,10% Li_2CO_3 e 3% Na_2CO_3 (em massa) serão objeto de futuras investigações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento à pesquisa CNPq e CAPES pelo apoio financeiro na forma de bolsas de estudo aos autores, e ao Laboratório de Materiais Vítreos da UFSCar/SP, pelo suporte técnico e disponibilização de equipamentos para realização de ensaios.

REFERÊNCIA

1. Cioffi, R.; Pernice, P.; Arrone, A.; Catauro, M.; *M. Journal of the European Ceramic Society* **1994**, *13*, 143.
2. Magrini, F.; Ferrari, R.; Brunetti, P.; *Ceramica Informazione* **1979**, *171*, 391.
3. Fernández Navarro, J. M^a.; *Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas* 2^a ed. Madrid, 1991.
4. Vicente-Mingaro, I.; Callejas, P.; Rincon, J. Ma.; *Boletim Sociedade Espanhola Ceramica e Vidro*. **1993**, *32*, 157.
5. Marotta, A.; Buri, A.; Branda, F.; *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 341.
6. Zaro, M. A., et al. LMM/UFGRS e LABMAT/UFSC, 1994.
7. Schatt, W.; Springer Verlag Cap. 10, p. 332, 1992.
8. Danzer, R.; Telle, R.; *Material-kundliche Technische Reihe* **1990**, *Band 9.*, 463.
9. Boccaccini, A.; *Materials Science and Engineering* **1996**, *219*, 26.