

Fernando Takahiro Nishimura

Preparação e caracterização de uma

vitrocerâmica de basalto do estado de

São Paulo

São Paulo

2009

Fernando Takahiro Nishimura

Preparação e caracterização de uma

vitrocerâmica de basalto do estado de

São Paulo

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

São Paulo
2009

Fernando Takahiro Nishimura

Preparação e caracterização de uma

vitrocerâmica de basalto do estado de

São Paulo

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

Área da concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

São Paulo
2009

RESUMO

Foram estudadas vitrocerâmicas de basalto, obtidas a partir do tratamento térmico de vidros produzidos em escala de laboratório a partir da fusão de rocha basáltica proveniente de uma pedreira da região de Campinas, SP, verificando principalmente o potencial das vitrocerâmicas como produto resistente à abrasão. Inicialmente, os vidros foram obtidos a partir da rocha moída, fundida em cadinhos de alta alumina e em forno elétrico de laboratório e posteriormente foi feito um estudo sobre a cristalização do vidro em uma faixa de temperaturas de 860 a 900°C, a diferentes tempos de permanência no patamar. Por meio de ensaios de densidade hidrostática (pelo método de Arquimedes) e análise das curvas de difração de raios X, foi feita a identificação de qual condição de tratamento térmico leva a uma mais expressiva cristalização do vidro e buscou-se quantificar as fases cristalinas presentes. A vitrocerâmica foi submetida a um ensaio para determinação da dureza superficial, de modo a permitir a comparação com outros produtos antiabrasivos industriais disponíveis no mercado e com dados disponíveis na literatura. Complementarmente foram feitos os primeiros experimentos, como ataque químico das amostras e visualização em MEV, tentando a visualização de micro-cristais no vidro após seu tratamento térmico.

Palavras-chave: Vidro, Basalto, Tratamento térmico.

ABSTRACT

In this work, basalt glass ceramics were prepared from the heat treatment of glasses produced in laboratory scale from the melting of basaltic rock. The starting material was ordinary from a commercial operation in the region of Campinas, State of São Paulo. Basalt glass ceramics are potential abrasion-resistant materials. The glasses were obtained from melting the fines of the crushing process of the rock in high alumina crucibles and electric laboratory furnace. The thermal treatment was carried out in a temperature range from 860 to 900°C at different soaking times, and the density (Archimedes method) and the X-ray diffraction of the obtained materials were determined, in order to identify the heat treatment that led to the most significant crystallization. The Vickers surface hardness was also measured. The results were compared to the ones of other abrasion resistant industrial products and with available data from the literature. In addition, chemical attack of the samples and SEM visualization were performed.

Keywords: Glass. Basalt. Heat treatment.

Sumário

| | |
|--|----|
| RESUMO..... | 5 |
| ABSTRACT..... | 6 |
| 1. Introdução..... | 10 |
| 2. Revisão de Literatura..... | 11 |
| 2.1 Rocha Basáltica..... | 11 |
| 2.2 Vidros..... | 13 |
| 2.3 Nucleação / Crescimento..... | 14 |
| 2.4 Vitrocerâmicas..... | 15 |
| 2.5 Vidros e Vitrocerâmicas de Basalto..... | 16 |
| 3. Objetivos..... | 21 |
| 4. Materiais e métodos..... | 22 |
| 4.1 Fabricação dos cadinhos de alumina..... | 22 |
| 4.2 Matéria-prima e fusão do vidro..... | 23 |
| 4.3 Corte do vidro de basalto..... | 24 |
| 4.4 Análise Térmica (DTA)..... | 24 |
| 4.5 Tratamento térmico..... | 27 |
| 4.6 Análise da densidade por Arquimedes..... | 28 |
| 4.7 Difração de Raios X (DRX)..... | 29 |
| 4.8 Microdureza Vickers..... | 29 |
| 5. Resultados e discussão..... | 31 |
| 5.1 Fusão experimental em escala laboratorial..... | 31 |
| 5.2 Densidade..... | 31 |
| 5.3 Análise de difração de raios-x (DRX)..... | 34 |
| 5.4 Medidas de Microdureza Vickers..... | 39 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.5 | Visualização das amostras de vidro no MEV | 41 |
| 5.6 | Comparação entre produtos comerciais e o material deste estudo | 45 |
| 6 | Conclusões | 47 |
| 7 | Sugestões para futuros trabalhos | 48 |
| 8 | Referências | 49 |

Figuras

| | | |
|----|---|----|
| 11 | Figura 1: Uma pedra de basalto e uma imagem de uma pedra ²⁰ | 11 |
| 12 | Figura 2: Reserva brasileira de basalto – DNPM ¹⁷ | 12 |
| 20 | Figura 3: Tubulações fabricadas de vidro-cerâmicas de basalto comercializadas no mercado europeu pela Abresist e silos revestidos com mesmo material | 20 |
| 21 | Figura 4: Produtos de vidro-cerâmicas de basalto comercializadas pela Kalenborn e tubulações revestidas internamente | 21 |
| 22 | Figura 5: Moldes fabricados em gesso para a fabricação de cadinhos de alumina pelo processo de colagem | 22 |
| 22 | Figura 6: O moinho utilizado (a) e imagem de um cadinho antes e depois de sintetizado a 1600°C (b) | 22 |
| 23 | Figura 7: Fotografia de uma amostra de "pó de basalto", coletado em pedra, utilizado no estudo | 23 |
| 25 | Figura 8: Equipamento de Análise Térmica da marca TA Instruments, modelo SDTQ600 | 25 |
| 26 | Figura 9: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 20°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético | 26 |
| 26 | Figura 10: Análise Térmica Diferencial (DTA) obtida por Yilmaz 5. | 26 |
| 28 | Figura 11: Forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGC0N3P, utilizado no tratamento térmico das amostras | 28 |
| 29 | Figura 12: Balança digital com suporte conectado ao prato (foto à esquerda) e suporte imerso em água desilada para medição da densidade das amostras de vidro | 29 |
| 30 | Figura 13: Exemplo de uma boa indentação feita em um vidro não tratado termicamente, com medidas 15,83 x 14,81 microns. Aumento de 1000X | 30 |
| 31 | Figura 14: Fotografia da vista de cima do cadinho de alumina com o basalto fundido, podendo observar a presença de uma fina película de coloração avermelhada na superfície | 31 |
| 32 | Figura 15: Curvas das diferentes amostras tratadas termicamente com diferentes tempos de tratamento térmico, temperaturas e suas respectivas densidades | 32 |
| 33 | Figura 16: Curvas das diferentes amostras tratadas termicamente com diferentes tempos de tratamento térmico, temperaturas e suas respectivas densidades | 33 |

Tabelas

Tabela 1: Tabela de propriedades comparando vidros e vitrocerâmicas de basalto, segundo o estudo de Toffoli⁸ 18

Tabela 2: Resultado em porcentagem mássica de óxidos contidos s materiais utilizados por Manson, Hashizume, Toffoli, Yilmaz e Hammer. 19

Tabela 3: Propriedades do material da marca Abresist¹³ 20

Tabela 4: Valores de densidade para diferentes tratamentos térmicos, em gramas por cm³ 32

Tabela 5: Valores de densidade para diferentes tratamentos térmicos 33

Tabela 6: Microdureza Vickers para vitrocerâmicas tratadas a diferentes tempos de tratamento térmico. 39

Figura 17: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X do vidro não tratado termicamente de basalto. 35

Figura 18: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X de um vidro sodo-cálcico. 35

Figura 19: Gráfico da curva de resfriamento do forno ao longo do tempo. Forno vertical da marca Lindberg. 36

Figura 20: Gráfico comparativo das densidades e curvas de DRX das respectivas amostras: vidro de basalto, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e 240 minutos. 37

Figura 21: Gráfico comparativo com todas as curvas obtidas na análise de DRX referentes às amostras de vidro de basalto e amostras tratadas por 30, 60, 120, 240 minutos. 38

Figura 22: Curva de microdureza média com barras de desvio padrão encontrada nesta série de medidas. 40

Figura 23: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 5 segundos. 41

Figura 24: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 25 segundos. 42

Figura 25: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 3 minutos. 42

Figura 26: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 5 minutos. 43

Figura 27: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto não tratado termicamente, atacada com solução de 5% HF por 5 segundos. 44

Figura 28: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto não tratado termicamente, atacada com solução de 5% HF por 15 segundos. 44

Figura 29: Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers entre diferentes materiais de engenharia e o material deste estudo. 46

1. Introdução

O basalto é uma rocha ígnea vulcânica, sendo um dos principais constituintes da crosta oceânica, presentes também na forma de grandes derrames continentais.

Sua principal aplicação atual é na forma de brita de construção, rocha ornamental e calçamento de ruas, lá de rocha para revestimento térmico e acústico. A partir de um adequado processamento desse material, pode-se obter vidros e vitrocerâmicas de interessantes propriedades físicas e químicas. As vitrocerâmicas de basalto se mostram interessantes como materiais resistentes à abrasão junto a outros materiais cerâmicos avançados, como a cerâmica de alumina, e apresentam custos de produção e de matéria-prima baixos, além de boa conformabilidade das peças.

Assim o presente estudo visou obter vitrocerâmicas a partir de basalto pela fusão da rocha bruta, em laboratório, dando continuidade à pesquisa iniciada por Rouse e Toffoli² e continuada por Toffoli⁸ e Hashizume¹. O material utilizado consiste na rocha de basalto na forma de finos de pedra, os quais são resíduos, sem aproveitamento econômico, resultantes da mineração do basalto visando a produção de pedra britada.

Inicialmente foi obtido um vidro de basalto pela fusão a uma temperatura de 1400°C dos finos de pedra. A seguir, foi feito um estudo da cinética de cristalização submetendo o vidro a diferentes tratamentos térmicos, os quais foram realizados em uma faixa de temperaturas que se estende abaixo e acima da temperatura de máximo crescimento de fases cristalinas, determinada por ensaios de análises térmicas.

Tomando as amostras obtidas por um caminho de processo com cristalização de fases mais eficiente, foi feito a caracterização do material relacionando indiretamente a quantidade de fases cristalizadas com algumas propriedades mecânicas das amostras. Os resultados obtidos foram comparados com dados de literatura e com propriedades de outros produtos anti-abrasivos existentes no mercado

2. Revisão de Literatura

2.1 Rocha Basáltica

A rocha de basalto é definida como: "rocha efusiva de cor escura, pesada, tendo como minerais essenciais o piroxênio augítico e feldspatos calcossódicos (plagioclásio), como labradorita e a anortita". Muitas vezes é constituída também de olivina.¹⁵

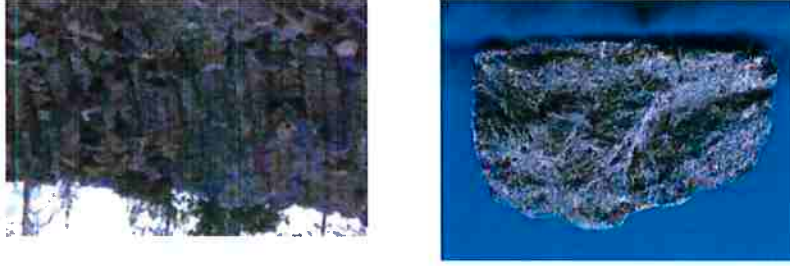


Figura 1: Uma pedra de basalto e uma imagem de uma pedra²⁰.

O basalto é produzido principalmente nas erupções que ocorrem nas cristas meso-oceânicas, que são o foco da expansão do assoalho oceânico e dão origem à chamada tectônica de placas, assim, a maior parte do embasamento oceânico é constituído de basaltos; em enormes derrames que

formaram grandes platôs continentais, como, por exemplo, da Bacia do Paraná, no sul do Brasil, no norte da Sibéria, no planalto de Decan, na Índia e em menor volume, embora mais evidentes, em erupções vulcânicas como em algumas das ilhas do arquipélago do Havaí.

No Brasil, na Era Mesozóica, abriram-se fraturas na Bacia Sedimentar, através das quais subiram lavas básicas, fluidas que percorreram grandes extensões. Foram as macro erupções, dando origem as rochas como o basalto. Este, por ação do intemperismo físico e químico ao longo do tempo geológico, originou o solo fértil de terra roxa.

Grande parte do solo brasileiro é de origem basáltica, e permanecem ainda imensas reservas desta rocha ainda inexploradas. Boa parte desta rocha na sua forma bruta é utilizada como rocha ornamental, brita para construção civil, calçamento de ruas. Na sua forma vítrea, tem sido empregado como material para fabricação de lâs de rocha, muito empregados como isolantes térmicos e acústicos para a indústria automotiva e de fornos domésticos.

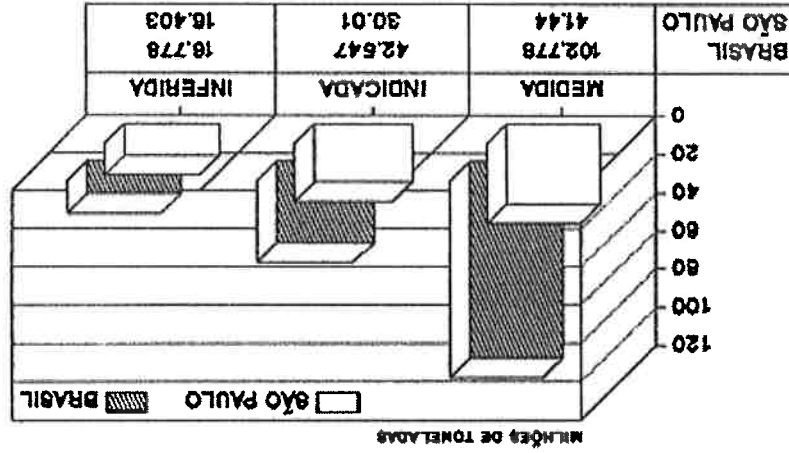


Figura 2: Reserva brasileira de basalto – DNPM¹⁷.

Conforme demonstra Manson¹⁸, que fez 1996 análises químicas de rochas basálticas, a composição média dos óxidos constituintes não apresenta

grandes variações de uma região para outra região do planeta, o que torna este material interessante como matéria-prima para um estudo comparativo.

2.2 Vidros

“Vidros são substâncias rígidas, amorfas e inorgânicas, geralmente transparentes e quebradiças, fabricadas por meio de fusão à altas temperaturas, seguida de rápida solidificação, de uma mistura de silícios e carbonatos”². A ASTM define os vidros como um material inorgânico, produto de fusão que foi resfriado para uma condição rígida, sem cristalizar.

Consistem em silicatos não-cristalinos, que também contêm outros óxidos com CaO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃ os quais influenciam em suas propriedades. Um vidro sodo-cálcico típico representa cerca de 70% em peso de SiO₂ em sua composição, sendo que o restante é preenchido por Na₂O e CaO³.

A formação de estruturas amorfas ou cristalinas depende da facilidade de ordenação da estrutura aleatória do líquido, durante a solidificação. Estruturas moleculares ou atômicas desordenadas ou que se ordenam com dificuldade são chamados de amorfas.

Os materiais vítreos ou não-cristalinos não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. Quando submetido ao resfriamento, o vidro se torna gradualmente mais viscoso, não existindo uma temperatura definida na qual ele se torna em um sólido. Essa é uma das maiores diferenças entre materiais não-cristalinos e cristalinos.

Nos materiais vítreos o volume diminui continuamente em função de uma redução na temperatura, ocorrendo uma pequena diminuição na

inclinação da curva na temperatura conhecida por temperatura de transição vítrea. Abaixo dessa temperatura, o material é considerado como sendo um vidro e acima, primeiramente é considerado como um líquido super-resfriado e por fim um líquido.

2.3 Nucleação / Crescimento

Nucleação é o estágio inicial da formação de fases cristalinas. É iniciada devido a flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para formar uma fase mais ordenada chamada de embriões. Quando os embriões que têm tamanho superior aos tamanhos críticos são capazes de crescer espontaneamente em uma partícula maior e estável, que são os núcleos.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos a nucleação pode ser homogênea (volumétrica) ou heterogênea (superficial).

Na nucleação homogênea os núcleos se formam distribuídas no líquido e não necessariamente na superfície como ocorre na nucleação heterogênea. A nucleação nos vidros é predominantemente homogênea.

Pode-se adicionar ao vidro algum agente de nucleação para estimular a formação de núcleos como é feito na produção de grande parte das vitrocerâmicas.

A passagem de um estado de desordem para um mais organizado faz com que haja uma contração do material, muitas vezes observa-se a olho nu, tornando-se estes mais densos.

Os fenômenos de nucleação e crescimento são eventos exotérmicos detectados em análises térmicas, tais como o DSC e a DTA. Nessas análises são detectados picos relativos à nucleação e ao crescimento das fases cristalinas.

2.4 Vitrocêramicas

Segundo Mcmillan¹⁶, vitrocêramicas são sólidos policristalinos preparados pela cristalização controlada de vidros. Para um material ser considerado uma vitrocêramica o material deve apresentar pelo menos 50% de cristalinidade em volume, podendo chegar a uma cristalinidade total.

A maioria dos vidros pode ser transformada, através de tratamento térmico, de um estado não-cristalino para um estado cristalino. Esse processo conhecido por devitrificação organiza paulatinamente o material amorpho em um material policristalino de grãos muito finos, originando as vitrocêramicas. Para induzir o processo de devitrificação, costuma-se adicionar um agente nucleante, como por exemplo o dióxido de titânio.

Esses materiais possuem características como resistência mecânica e térmica elevada, além de baixo coeficiente de expansão térmica, tendo efeitos atenuados quando submetido a choque térmico. Podem ser transparentes ou opacos e são facilmente conformados pelas técnicas comumente utilizadas na conformação de vidros. A maior vantagem sobre os vidros e as cerâmicas é que as vitrocêramicas apresentam características dos dois, funcionando como um composto que combina fases cristalinas em uma matriz de fase vítrea. Devido à alta temperatura de fusão são possivelmente trabalháveis pelos métodos mais comuns de conformação de vidros. São facilmente tratados termicamente sem necessitar dos processos de queima e secagem como nos materiais cerâmicos tradicionais.

Comercialmente são conhecidos por marcas tais como Pyroceram®, Corningware®, Corcor® e Vision®.

As vitrocerâmicas de forma geral podem apresentar características interessantes como alta resistência à abrasão, propriedades eletro-magnéticas com possibilidade de acerto da sua constante dielétrica em relação ao vidro do qual se origina, possibilidade de ajuste de seu coeficiente de expansão térmica conforme o tratamento térmico utilizado e ainda, boa resistência química a ácidos e bases.

2.5 Vidros e Vitrocerâmicas de Basalto

Yilmaz ⁷ fez um estudo sobre a produção de recobrimentos de vitrocerâmica de basalto por spray de plasma em uma camada de aço AISI 1040 pré-recoberto. Após análise térmica do vidro, o autor fez estudo da cristalização a 800, 900, 1000°C em função do tempo. Este ensaio foi acompanhado por meio da análise da microdureza do material. Com isso, comprovou-se que a microdureza (e cristalinidade) aumenta com o tempo e de forma acentuada a temperaturas próximas dos picos exotérmicos.

Abella ⁴ fez um estudo sobre a cristalização de fases em vidros obtidos a 1400°C e 1450°C. Verificou-se, após análise por DTA, que para o vidro fundido a 1450°C a cristalização ocorre a menores temperaturas do que a temperatura para o material fundido a 1400°C. De acordo com o autor, um vidro fundido a temperaturas menores tem uma estrutura vítrea que necessita de uma energia de ativação maior para sofrer a reorganização que leva à cristalização do material vítreo.

Boskovic ⁹ buscou desenvolver vitrocerâmicas com interessantes propriedades mecânicas. Sem uma análise térmica prévia sobre o material vítreo, fez tratamento térmico a 1050, 1000 e 950°C, variando entre 3 e 8 horas

de tratamento. Na temperatura de cristalização alta há maior quantidade de matéria vítrea, e pequeno número de cristais. Esta situação se inverte a menores temperaturas de cristalização quando há redução de matéria vítrea e aumento de número de cristais pequenos. Com o aumento de tempo de tratamento, o autor observa que ocorre redução no número de cristais, acompanhado do crescimento dos mesmos e aumento do grau de cristalinidade. Ao final, o autor conclui que uma densa estrutura de cristais finos (como a 950°C) oferecem alta resistência à fratura, dureza e resistência a desgaste. Por ultra-som, verificou-se que menor módulo de elasticidade foi encontrado no material tratado a 1050°C, explicado por sua maior porção de fase vítrea. Verificou ainda que o material tratado a 950°C, por ser mais homogêneo e ter estrutura esferulítica, possuía melhores propriedades mecânicas.

Pacuraru¹⁰, por meio de várias análises térmicas e modelos matemáticos, fez estudo da cristalização de piroxênio em basalto. Ele observa que a adição de agente nucleante CaF_2 reduz a energia de cristalização, possibilitando tratamento térmico a menores temperaturas (de 898,8°C para 828,84°C, para 10% de nucleante). Além deste, o trabalho de El-Shennawi¹¹, relata o efeito da AlF_3 como agente de nucleação e, por fim, o trabalho de Abdel-Hameed & Bakr¹², verificou o efeito da adição de alumina em pó sobre as propriedades mecânicas da vitrocerâmica.

No Brasil, Rouse e Toffoli² publicaram, em 1985, um estudo sobre a recristalização e as propriedades de um vidro de basalto fundido a 1300°C e 1h de residência, sendo depois tratado para obtenção de uma vitrocerâmica.

Observaram que o melhor tratamento térmico para uma máxima cristalinidade em menor tempo seria obtido aquecendo o material até sua temperatura de nucleação e mantendo neste patamar por 2h. Neste trabalho, as principais fases cristalinas determinadas foram o piroxênio e a magnésio-ferrita.

Em 1991, Toffil⁸ aprofundou este estudo com um vidro obtido pela fusão de uma rocha da região de São Carlos-SP. Fez o tratamento térmico e um estudo das propriedades mecânicas como dureza e perda por abrasão, chegando a resultados positivos de cristalização e de alguma melhora nas propriedades mecânicas.

Tabela 1: Tabela de propriedades comparando vidros e vitrocerâmicas de basalto, segundo o estudo de Toffil⁸

| Propriedades | Vidro | Vitro-cerâmica |
|---|-------|----------------|
| Densidade (g/cm ³) | 2.800 | 2,886 |
| Resistência a abrasão (s/mg) | 22 | 33 |
| Microdureza Vickers (kg/mm ²) | 597 | 800 |

Em 2006, Hashizume¹ retoma a mesma linha de pesquisa iniciado por Rouse e Toffil², fazendo um estudo inicial sobre o fenômeno de cristalização em um vidro de basalto fundido a 1350°C. A autora, a partir deste vidro obtido, desenvolveu tratamentos térmicos em uma única etapa a 880°C³, realizando vários ensaios a diferentes tempos de residência. Esta temperatura de cristalização ficou dentro de uma faixa aceitável compatível de valores, uma vez que nas análises feitas em amostras de vidros de basaltos de outras regiões, observadas nos trabalhos de Abella⁴, Bayrak & Yilmaz⁵ e Yilmaz^{6, 7}, os valores de temperatura de cristalização estiveram aproximadamente dentro

Hashizume ¹ fez uma análise semi-quantitativa do material bruto por espectrometria de fluorescência de raios X do seu material proveniente de Campinas, e constatou a presença de 12 diferentes óxidos em sua composição.

da faixa de 840-900°C. A autora observa que para maiores tempos no patamar de cristalização ocorre aumento da cristalinidade do material. Analisando as curvas de difração de raios X, determinou-se que a fase cristalizada predominante é o dióxido Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ e a magnésio-ferrita MgFe₂O₄, secundariamente.

Apesar da quantidade de óxidos de ferro chamar a atenção, a composição dos outros óxidos constituintes esta muito próxima a das rochas basálticas estudadas por Manson ⁵, Toffoli ⁷ e Yilmaz ¹⁰. Quando comparado ao material utilizado por Hammer ¹³ (basalto sintético), observa-se um teor de óxidos de ferro empregado muito semelhante.

A composição química do material utilizado por Rouse e Toffoli ² é a média em óxidos de um lote de basalto obtido pela mistura de amostras de 12

| Óxidos | MgO | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | SrO | ZrO ₂ |
|-------------|------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|------------------|
| Hashizume | 6,44 | 11,4 | 2,50 | 45,8 | 0,47 | 0,78 | 11,6 | 2,34 | 0,20 | 18,4 | 0,07 | 0,02 |
| Manson (5) | 6,60 | 15,9 | 2,70 | 49,5 | 0,30 | 1,00 | 10,0 | 1,90 | 0,20 | 11,0 | n.d. | n.d. |
| Toffoli (7) | 3,80 | 12,3 | 2,80 | 51,2 | n.d. | 1,60 | 9,10 | 3,00 | n.d. | 14,0 | n.d. | n.d. |
| Yilmaz (10) | 6,62 | 18,2 | 4,76 | 45,9 | n.d. | 1,64 | 9,28 | n.d. | n.d. | 9,96 | n.d. | n.d. |
| Hammer (13) | 7,27 | 9,13 | 2,13 | 51,4 | 0,49 | 0,75 | 8,77 | 1,63 | n.d. | 18,9 | n.d. | n.d. |

n.d. - Óxido não detectado

Tabela 2: Resultado em porcentagem mássica de óxidos contidos s materiais utilizados por Manson, Hashizume, Toffoli, Yilmaz e Hammer.

diferentes amostras de pedreiras do Estado de São Paulo. Por outro lado, o material utilizado por Yilmaz⁶, é proveniente da Turquia e o material utilizado por Hammer¹⁴ é um basalto sintético.

Existe um produto comercial de marca *Abresist*, consistindo num produto derivado de basalto com alta resistência a abrasão, desenvolvido pela empresa Kalenborn, em 1920. Em 1986, foi publicado um estudo sobre o *Abresist*¹³ onde se compara esse material com outros materiais de alta resistência à abrasão.

Tabela 3: Propriedades do material da marca *Abresist*¹³.

| | | | | | |
|--------|------------------------|--|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Dureza | Densidade | Resistência à Abrasão | Condutividade Térmica | Expansão Térmica | Temperatura de Trabalho |
| 720 | 2,90 g/cm ³ | 3-4 cm ³ / 50 cm ³ | 1,1 - 1,7 W/m.k | 9 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | 400°C (2-400°C) |



Figura 3: Tubulações fabricadas de vitro-cerâmicas de basalto comercializadas no mercado europeu pela *Abresist* e silos revestidos com mesmo material

Desenvolver uma vitrocerâmica a partir de resíduos da mineração da rocha basáltica como material interessante para aplicações diversas em que seja exigida alta resistência à abrasão.

3. Objetivos

Motivado pelo ótimo desempenho conseguido por produtos já existentes no exterior, este projeto buscou desenvolver um material com boas perspectivas e contribuir no desenvolvimento nacional referente ao campo dos materiais vitrocerâmicos.

Figura 4: Produtos de vitro-cerâmicas de basalto comercializadas pela Kalenborn e tubulações revestidas internamente.



4. Materiais e métodos

4.1 Fabricação dos cadinhos de alumina

Para a fusão da rocha basáltica, optou-se pela fabricação dos cadinhos de alumina em laboratório, pelo método de colagem. Para tal, foi utilizado como modelo um copo de vidro de 200 mL de geometria favorável à sua extração; e para a fabricação do molde, utilizou-se gesso da marca Chaves®, como mostra

a figura abaixo.



Figura 5: Moldes fabricados em gesso para a fabricação de cadinhos de alumina pelo processo de colagem

A dispersão de alumina, água e dispersante foi homogeneizada por aproximadamente 24h em moinho de bolas.

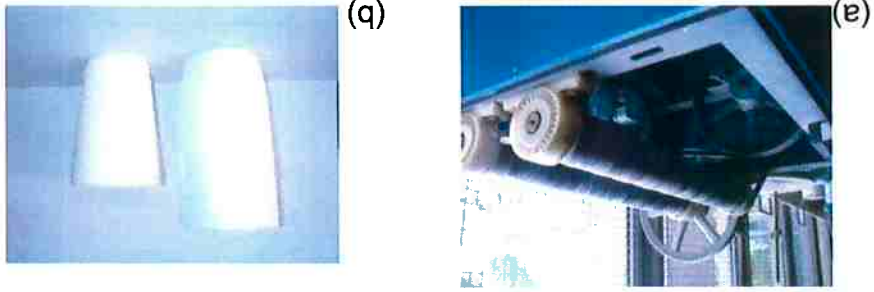


Figura 6: O moinho utilizado (a) e imagem de um cadinho antes e depois de sinterizado a 1600°C (b).

Figura 7: Fotografia de uma amostra de “pó de basalto”, coletado em pedra, utilizado no estudo



Para a realização da pesquisa foi utilizada uma amostra de rocha de origem basáltica no seu estado bruto sem qualquer aditivo ou tratamento prévio, coletada da Pedreira Basalto 05, localizada no município de Campinas, SP. A amostra desse material foi retirada diretamente de uma pilha dos finos de pedra, os quais se constituem no rejeito da mineração desse material, sendo a seguir misturada e quarteadada, de onde saíram as porções de material para as fusões experimentais. O material bruto apresenta cor acinzentada, de aparência porosa, e segundo o fornecedor possui densidade solta de 1,65 g/cm³ e densidade real DNER-ME 089/94 de 3,031 g/cm³.

4.2 Matéria-prima e fusão do vidro.

Após a colagem, com o material verde no formato do molde, os cadinhos foram colocados em uma bancada para uma primeira secagem ao ambiente, eliminando parte da umidade. Os cadinhos foram pré-queimados a 1000°C em forno de resistências de carbeto de silício. A seguir, foram polidos superficialmente com lixa d'água e sinterizados a 1600°C. Para tal, utilizou-se um forno à resistência de Super Kanthal (siliceto de molibdenio – MoSi₂). Esses cadinhos de alumina são inertes quimicamente e resistentes termicamente, sendo adequados como recipientes para a fusão do vidro a 1400°C.

Por se tratar do mesmo material empregado por Hashizume¹, a análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X já havia sido realizada, com a composição de óxidos constituintes do basalto já demonstrada na tabela 2.

O material empregado foi fundido experimentalmente em cadinhos de alumina sem qualquer aditivo ou tratamento térmico. Foi usado forno vertical de carbeto de silício da marca Lindberg e a fusão foi feita na temperatura de 1400°C por 4 horas. Após esse período, o vidro é resfriado dentro do próprio forno, sendo que a taxa de resfriamento do vidro será determinado pelas características do forno empregado.

4.3 Corte do vidro de basalto

Após a fusão e resfriamento deste vidro dentro do forno, por perda natural de calor, os corpos foram extraídos do cadinho por meio de corte com serra de disco diamantado. Visando um estudo mais focado a propriedades características do volume de vidro livre de interferências de superfície ou possíveis impurezas e deposições na interface com o cadinho, que foram separadas do estudo por meio de corte com serra diamantada.

4.4 Análise Térmica (DTA)

Por se tratar do mesmo material empregado por Hashizume¹ foram aproveitados os dados obtidos pela autora.

O DTA foi realizado em equipamento da marca TA Instruments, modelo SDTQ600 (Figura 8). As taxas de aquecimento variaram (10 e 20°C/min) chegando até 950°C. Os gases de purga também variaram, sendo utilizados ar sintético e N₂, visando verificar possíveis alterações de massa.

Figura 8: Equipamento de Análise Térmica da marca TA Instruments, modelo SDTG600

O principal objetivo dessa análise era de identificar a ocorrência dos picos exotérmicos associados à temperatura de nucleação e/ou crescimento de uma nova fase.

A análise indicou um pico exotérmico bem nítido por volta da temperatura de 880°C às diferentes condições de aquecimento e atmosfera, sem se observar qualquer interferência aparente no comportamento do material por oxidação.

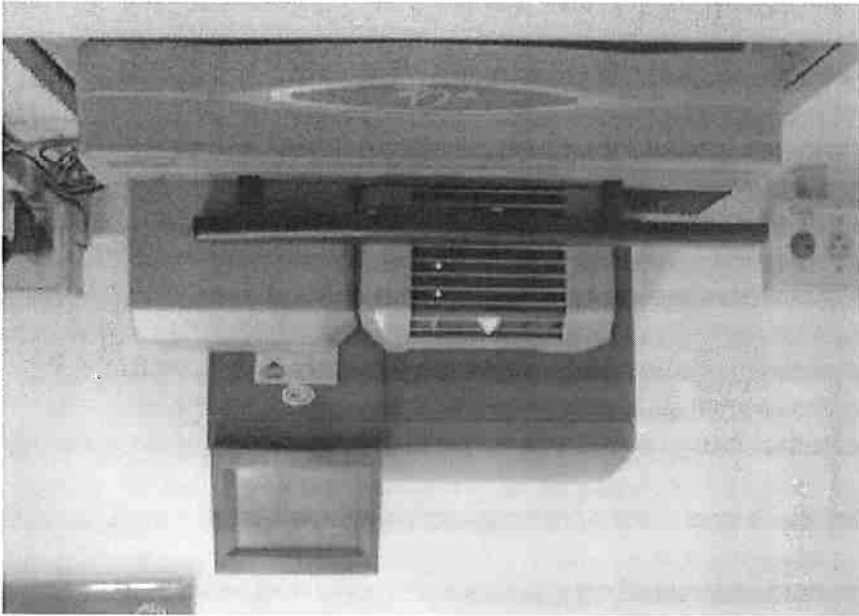
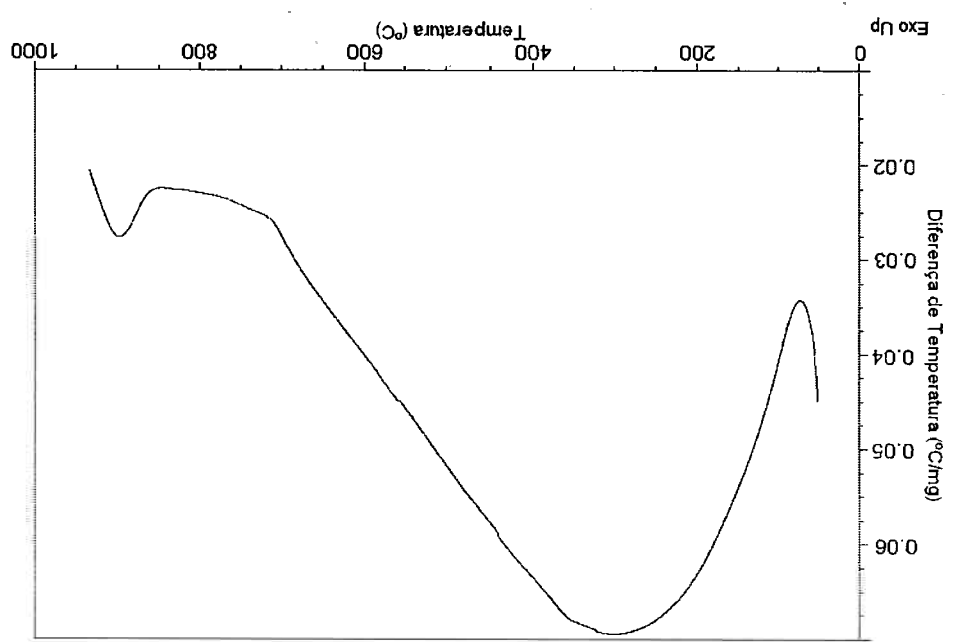


Figura 9: Resultado da análise de DSC feita com taxa de aquecimento a 20°C/min até 950°C em atmosfera de ar sintético



Os resultados dessas três análises foram compatíveis com aqueles obtidos por Yilmaz⁵ em seu estudo, uma vez que este pesquisador também identificou um pico exotérmico em torno dessa mesma temperatura (880°C), apesar de ter sido feita em uma rocha basáltica de composição semelhante, mas com pequenas diferenças.

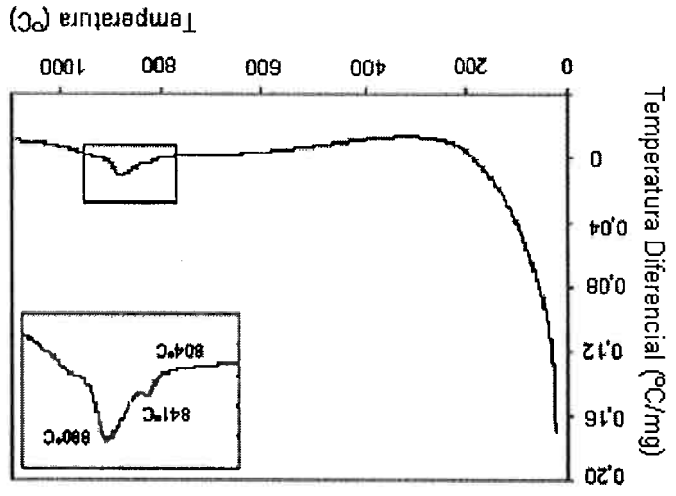


Figura 10: Análise Térmica Diferencial (DTA) obtida por Yilmaz 5.

Diferentemente do resultado das nossas análises, Yilmaz⁶ encontrou dois picos consecutivos, como mostra a Figura 10. Nos resultados aqui apresentados, não foi possível identificar-se picos separados referentes à nucleação e crescimento de fases.

Assim adotou-se neste trabalho, a partir desses resultados, a mesma temperatura de 880°C para o tratamento térmico. Entretanto, neste trabalho haverá um estudo mais apurado quanto à confiabilidade da análise.

4.5 Tratamento térmico

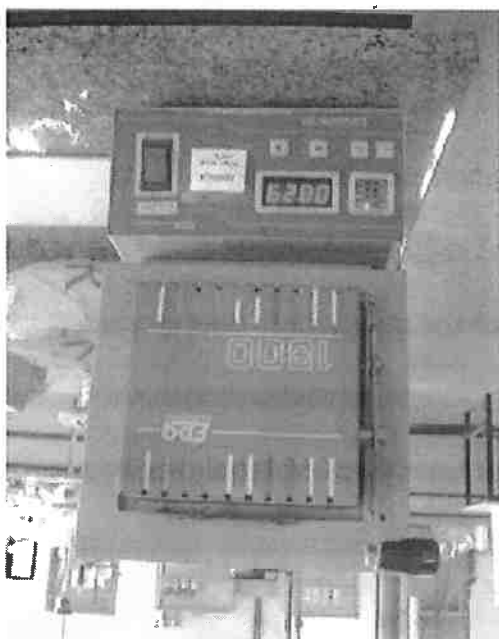
Amstras do material foram tratadas termicamente a temperatura de 880°C visando o crescimento de fases cristalinas. Para observar a influência do tempo na temperatura de cristalização foram feitos 4 diferentes tipos de tratamento térmico, variando apenas o tempo no patamar à temperatura de máxima cristalização. Para tal, utilizou-se forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P trabalhando a uma mesma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de interesse, onde permaneceram por 30, 60, 120 e 240 minutos. Todas as amostras foram resfriadas naturalmente dentro do forno.

Com as amostras devidamente tratadas termicamente foram medidas as densidades das diferentes amostras por meio de análise hidrostática pelo princípio de Arquimedes, considerando o material não poroso. A formação e o crescimento de estruturas cristalinas no volume da rede vítrea leva a um aumento na densidade do composto resultante. Quanto maior sua densidade, maior deve ser a quantidade porcentual de fases cristalinas.

4.6 Análise da densidade por Arquimedes

Para a realização do estudo apurado do valor da temperatura de cristalização, foram realizados tratamentos a 860°C, 880°C e 900°C.

Figura 11: Forno elétrico da marca EDG Equipamentos, modelo EDGCON3P, utilizado no tratamento térmico das amostras



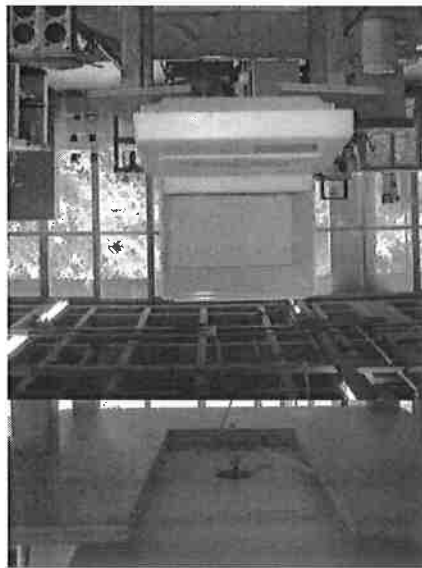
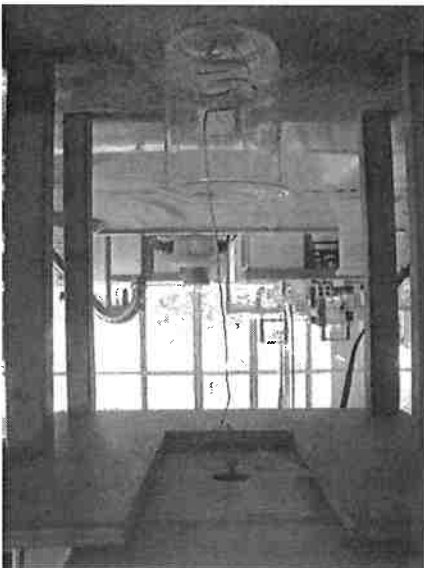
Foram feitas indentações nas diferentes amostras tratadas e não tratadas de vitrocerâmica de basalto como forma de relacionar a quantidade formada de fases cristalinas sobre o correspondente valor de microdureza do material. Buscou-se trabalhar em condições de carga e análise que possibilitassem uma leitura confiável das medidas da indentação. Foram utilizadas amostras cuja superfície estivesse idealmente ortogonal à direção de avanço da ponta do indentador e cuja superfície fosse também o mais lisa possível, sem presença de bolhas, trincas e riscos provenientes do lixamento. A carga utilizada foi escolhida de maneira que não promovesse a formação de trincas perceptíveis

4.8 Microdureza Vickers

A formação de fases cristalinas foi acompanhada também por difração de raios X (DRX) a partir de amostras pulverizadas em almotariz de ágata. Esta análise foi feita em equipamento da marca Phillips X'Pert MPD, com radiação do CuK α e velocidade de varredura de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$.

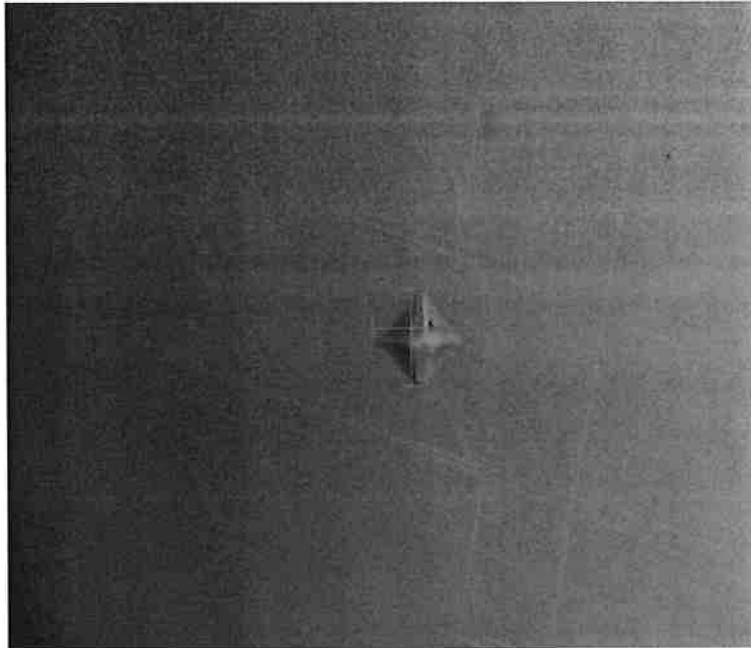
4.7 Difração de Raios X (DRX)

Figura 12: Balança digital com suporte conectado ao prato (foto à esquerda) e suporte imerso em água deslizada para medição da densidade das amostras de vidro.



As medidas foram tomadas em um microscópio óptico com aumento de 1000x, com o auxílio de um software devidamente calibrado com uma régua padrão de 0 a 100 µm. Por meio desse software, é possível tirar diretamente na imagem os valores das medidas das diagonais. As amostras foram embutidas em baquelite, desbastadas com lixas d'água 100# à 600#, polidas com pasta diamantada de 9 e 1 microns e submetidas ao ensaio com carga de 100 g. Para fins de maior qualidade dos dados, foram tomadas cerca de 8 a 10 medidas em cada amostra e após análise da qualidade da indentação resultante, foram escolhidos 4 indentações a partir dos quais foram obtidos os valores das microdurezas médias e de seus respectivos desvios padrão.

Figura 13: Exemplo de uma boa indentação feita em um vidro não tratado termicamente, com medidas 15,83 x 14,81 microns. Aumento de 1000X.



A Figura 13 mostra um exemplo de indentação de boa qualidade. A partir da indentação, pois a formação de trincas causa desvios nos valores coletados de microdureza Vickers, uma vez que parte da energia que seria gasta para criação da indentação neste caso seria perdida com a formação da trinca. A Figura 13 mostra um exemplo de indentação de boa qualidade.

5. Resultados e discussão

5.1 Fusão experimental em escala laboratorial

Foi obtido um material fundido negro a partir da fusão do basalto bruto, com ótimo acabamento superficial, sem asperezas e muito brilhante. Encontrou-se a presença de coloração marrom avermelhada na superfície do fundido e ainda um corpo de fundo de aspecto rugoso e de coloração um pouco mais acinzentada que o fundido, na interface cadinho-vidro. Esta fase mostrou-se mais frágil que o material vítreo, quando triturado. A Figura 14 é uma fotografia tirada da vista de cima do cadinho após a fusão. É possível observar-se a presença da fase avermelhada dispersa na superfície.



Figura 14: Fotografia da vista de cima do cadinho de alumina com o basalto fundido, podendo observar a presença de uma fina película de coloração avermelhada na superfície

5.2 Densidade

A partir da análise das diferentes amostras tratadas termicamente obtve-se a seguinte tabela de dados de densidade.

Tabela 4: Valores de densidade para diferentes tratamentos térmicos, em gramas por cm^3 .

| Temperatura (°C) | TEMPO (minutos) | | | |
|------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| | 0 | 30 | 60 | 120 |
| 860°C | 2,8167 | 2,8967 | 2,9039 | 2,9130 |
| 880°C | 2,8210 | 2,8920 | 2,9330 | 2,9360 |
| 900°C | 2,8021 | 2,8905 | 2,9013 | 2,9024 |
| Hashizume 880°C | 2,8320 | 2,9060 | - | 2,9420 |

Esses valores foram apresentados na forma de um gráfico na Figura 15, para uma melhor visualização.

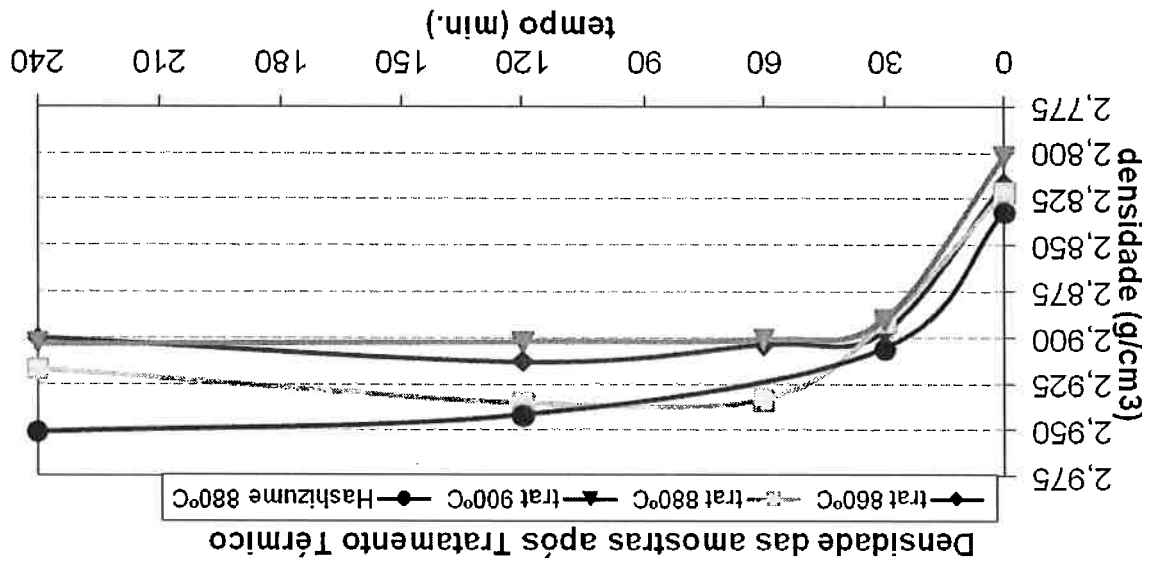


Figura 15: Curvas das diferentes amostras tratadas termicamente com diferentes tempos de tratamento térmico, temperaturas e suas respectivas densidades

O ensaio de densidade sofre muito com os desvios que podem surgir por problemas no preparo das amostras ou pela presença de bolhas de ar presas à superfície dos corpos de prova. Este fato fica evidente quando se compara a curva de densidade para a amostra que foi tratada a 880°C, que tem um aspecto diferente daquele das amostras tratadas a 860°C, 900°C e pela

amostra do trabalho de Hashizume (tratado a 880°C). Para fins de verificação, a análise de densidade da amostra tratada a 880°C foi refeita.

Tabela 5: Valores de densidade para diferentes tratamentos térmicos

| Temperatura (°C) | TEMPO (minutos) | | | |
|------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| | 0 | 30 | 60 | 120 |
| 860°C | 2,8167 | 2,8967 | 2,9039 | 2,9130 |
| 880°C | 2,8140 | 2,9278 | 2,9303 | 2,9075 |
| 900°C | 2,8021 | 2,8905 | 2,9013 | 2,9024 |
| Hashizume 880°C | 2,8320 | 2,9060 | - | 2,9420 |
| | | | | 2,9510 |

Densidade das amostras após Tratamento Térmico (II)

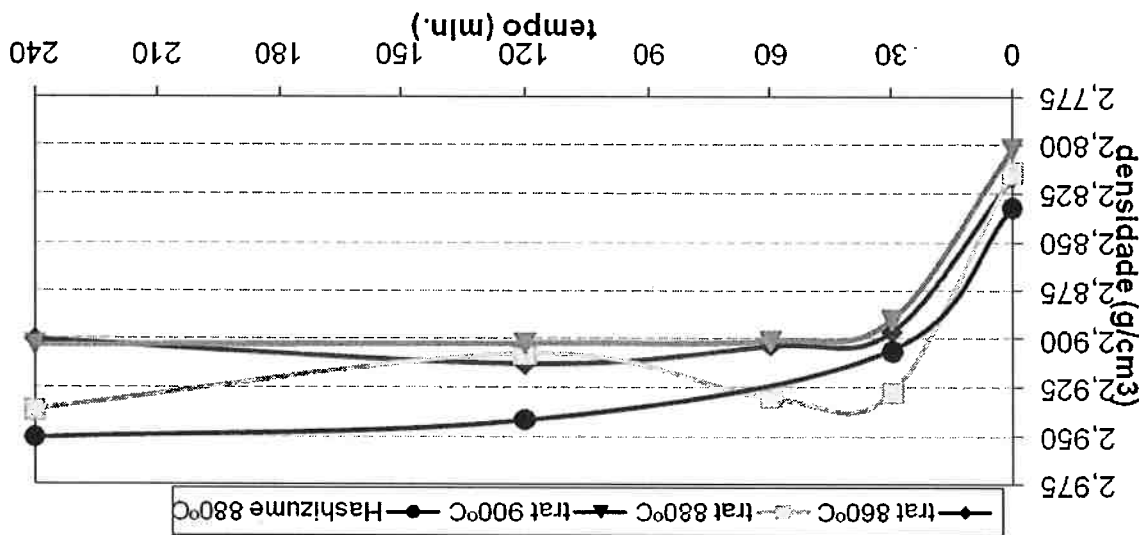


Figura 16: Curvas das diferentes amostras tratadas termicamente com diferentes tempos de tratamento térmico, temperaturas e suas respectivas densidades.

Um aumento na densidade implica em redução do volume uma vez que não existe ganho de massa. Dessa forma, é possível verificar-se que quanto maior o tempo num patamar térmico, maior tende a ser densidade resultante, isto é, maior a contração do volume, particularmente para os primeiros minutos de tratamento térmico.

A explicação para as amostras contraírem é que com o tempo na temperatura de cristalização, ocorre um rearranjo atômico dos átomos da rede, com partes da rede passando de um estado desorganizado para um estado organizado. Quando essa estrutura organizada é formada repetidamente, formam as fases cristalinas. Porém, a comprovação da obtenção dessas fases só é possível através de uma análise mais profunda como a de difração de raios X.

Das amostras tratadas a 860°C e 900°C, que são equidistantes numericamente do valor adotado de temperatura de tratamento térmico de 880°C, percebe-se claramente que tanto o aspecto das curvas, como os valores dos pontos, nos respectivos valores de temperatura e tempo de tratamento, são extremamente semelhantes.

5.3 Análise de difração de raios-x (DRX)

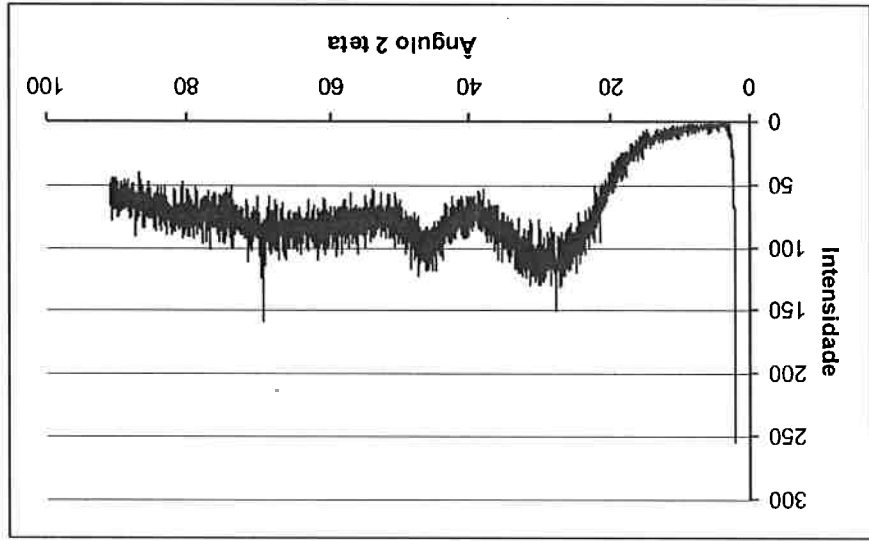
A primeira curva obtida (Figura 17), referente ao basalto vítreo, é muito semelhante em formato à curva referente a um vidro sodo-cálcico comercial (Figura 18), obtida no mesmo equipamento.

Observa-se que a curva obtida para a amostra de vidro de basalto é uma curva típica de vidros silicatos. Entretanto, existem picos incipientes por volta de 35° e 62° (graus *2theta*). Estes podem ser indícios de cristais que podem ter sido formados no resfriamento, ou até mesmo resultado de uma fusão incompleta da rocha basáltica.

chegamos ao seguinte gráfico.

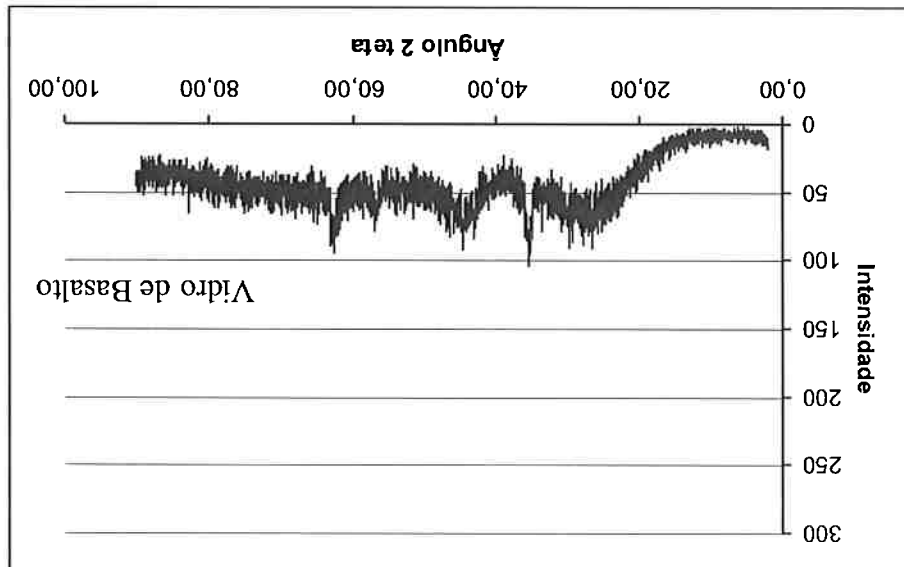
Montando a curva de resfriamento do forno ao longo do tempo

Figura 18: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X de um vidro sodo-cálcico.



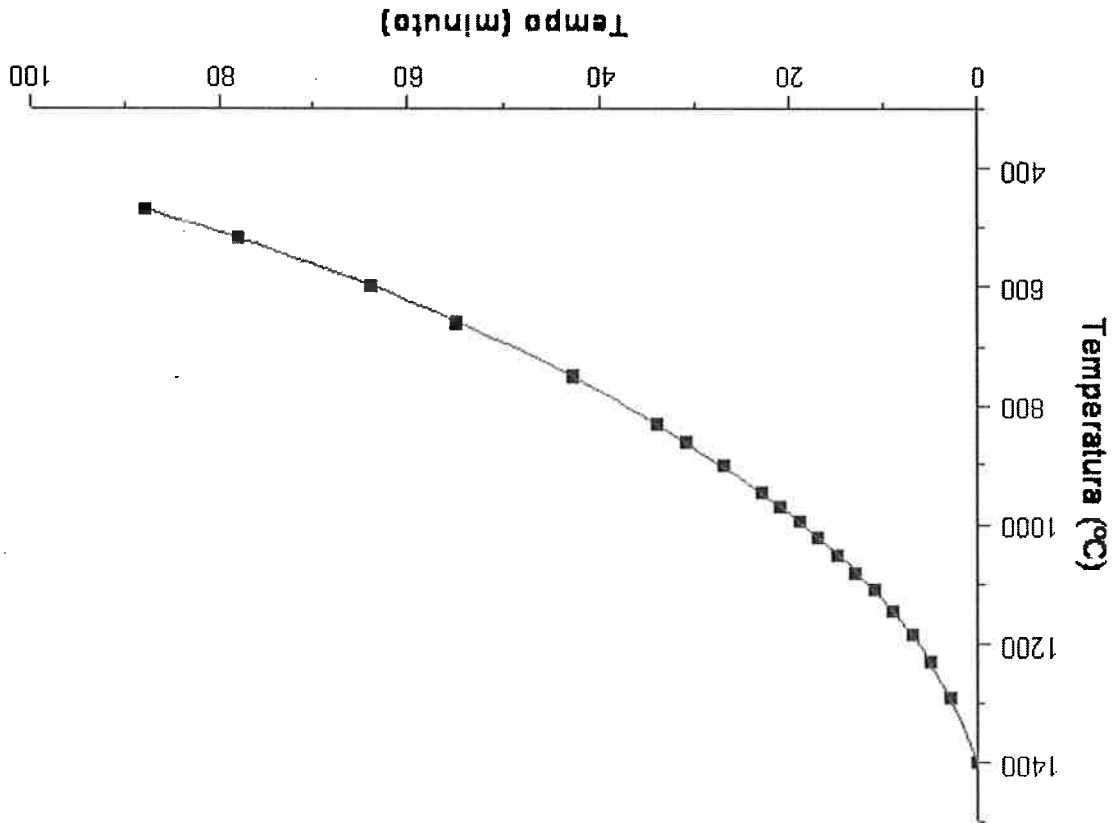
termicamente de basalto.

Figura 17: Curva resultante da Análise de Difração de Raios X do vidro não tratado



Deste gráfico, analisando-se o tempo que leva para a temperatura do forno atravessar a faixa de 900°C à 860°C durante o resfriamento, identifica-se um intervalo de tempo consideravelmente grande, em torno de 5 a 7 minutos. Esse período não é pequeno quando se analisa o processo de cristalização de vidros, de modo que ele poderia ter sido suficiente para permitir a nucleação de alguns cristais na rede vítrea originalmente amorfa. Esse fato poderia explicar a presença de picos incipientes na curva de DRX do vidro de basalto sem tratamento térmico.

Figura 19: Gráfico da curva de resfriamento do forno ao longo do tempo. Forno vertical da marca Lindberg.



Os resultados da análise de DRX das amostras tratadas termicamente foram comparados com os valores de densidade (Figura 20).

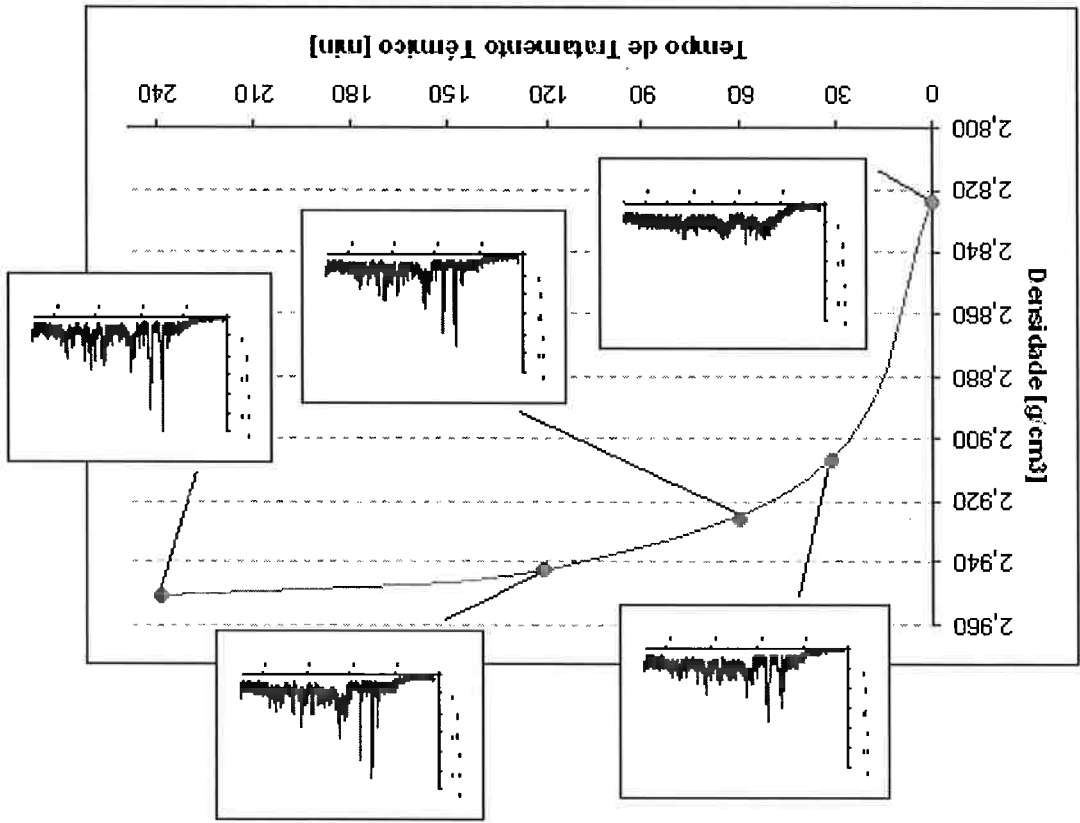
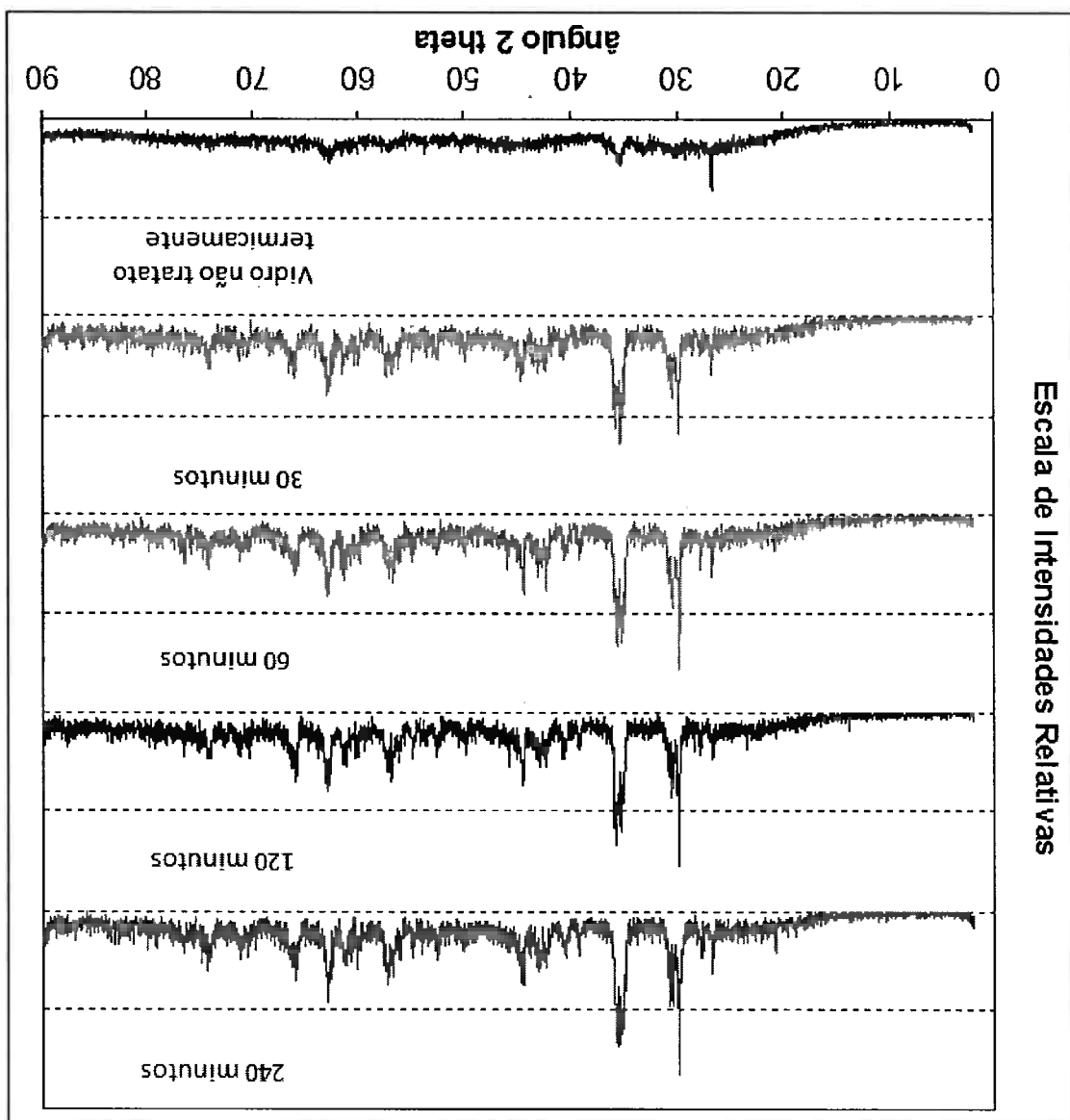


Figura 20: Gráfico comparativo das densidades e curvas de DRX das respectivas amostras: vidro de basalto, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e 240 minutos.

É possível observar-se uma evolução no sentido de que, com o aumento do tempo no tratamento térmico a 880°C, os picos ficaram mais nítidos e mais intensos. A Figura 21 mostra essa evolução dos picos das amostras analisadas no DRX.

Os valores de densidade indicaram que há uma contração de volume ao longo do tratamento térmico. Com a análise por DRX foi possível confirmar a hipótese de que a contração originava-se de uma ordenação atômica. Ao relacionar os valores de densidade com a evolução das curvas de DRX, conclui-se que há cristalização de fases ao longo do tratamento térmico, o que é evidenciado pela formação e afilamento de picos das curvas, à medida que

Figura 21: Gráfico comparativo com todas as curvas obtidas na análise de DRX referentes às amostras de vidro de basalto e amostras tratadas por 30, 60, 120, 240 minutos.



se aumenta o tempo de tratamento térmico. Observa-se que alguns picos se formaram ao longo do tratamento térmico e outros foram se subdividindo ou até mesmo desaparecendo. Estes são indícios da transformação de uma fase em outra.

Ao analisarmos qualitativamente as curvas, conclui-se que o tratamento térmico atingiu seu objetivo de formar fases cristalinas. Comparando as curvas obtidas na análise de DRX com o banco de dados, identificaram-se as fases presentes no vidro de basalto e no material tratado termicamente. No vidro, a fase incipiente, mas presente, mais provável, é a magnésio-ferrita ($MgFe_2O_4$), espinelho de ficha JCPDS 36-0398.

Por outro lado, no material cristalizado, a fase cristalina presente mais provável é o dióxido de cálcio (CaO), $(Si, Al)_2O_3$, (Mg, Fe, Al) (Si, Al) $_2O_3$, ficha de número 38-0466.

5.4 Medidas de Microdureza Vickers

Após o ensaio de determinação da microdureza Vickers dos diferentes vidros tratados termicamente, chegou-se ao conjunto de valores dados à Tabela 6 e mostrados na forma gráfica na Figura 22, onde os pontos foram plotados com seus respectivos desvios padrão.

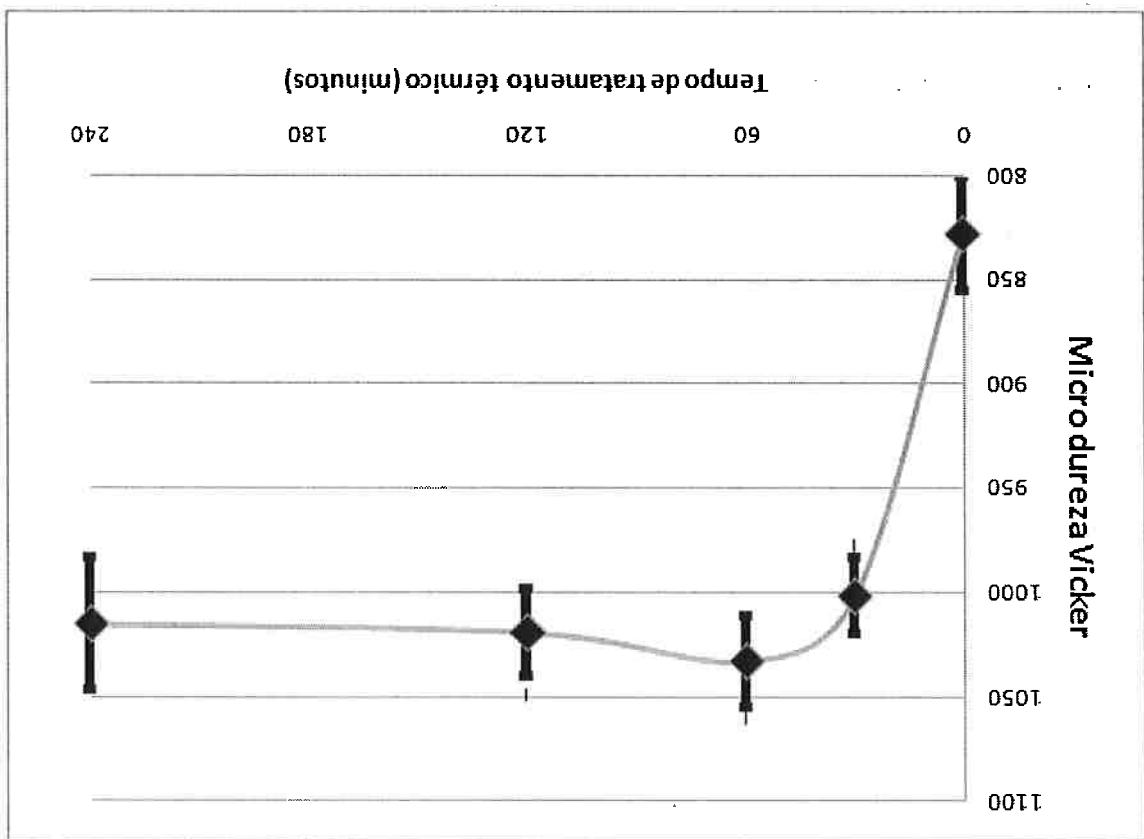
Tabela 6: Microdureza Vickers para vitrocerâmicas tratadas a diferentes tempos de tratamento térmico.

| Tempos de tratamento térmico (minutos) | Microdureza Vicker |
|--|--------------------|
| 0 | 827,9 |
| 30 | 1002,0 |
| 60 | 1033,4 |
| 120 | 1019,6 |
| 240 | 1015,4 |

Analisando-se os gráficos de microdureza das amostras tratadas a diferentes tempos de patamar a 880°C, percebemos que já a partir de um indentação.

essas amostras, devido à sua maior dureza e consequente menor diagonal de limitada quando é feita a coleta dos valores das diagonais da indentação para padrão aumenta. Isso resulta da menor precisão e resolução de imagem amostras com maiores tempos de tratamento térmico, percebe-se que o desvio padrão. Já entre as amostras tratadas termicamente, à medida que se indenta valores de microdureza, expressos pelas barras que indicam os desvios- Na curva da Figura 22 pode-se verificar que há uma certa variação nos

Figura 22: Curva de microdureza média com barras de desvio padrão encontrada nesta série de medidas.



tempo de tratamento térmico de apenas 30 min, a microdureza dos materiais tende a atingir um valor máximo.

5.5 Visualização das amostras de vidro no MEV

Foram feitos a visualização das amostras de vidro de basalto tratado termicamente em um tempo de 240 minutos em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30. As superfícies de análise das amostras foram obtidas por fratura mecânica e depois atacadas com uma solução de 5% de HF. Foram feitos ataques durante 5 segundos, 25 segundos, 3 minutos e 5 minutos com o ácido. A intenção deste ataque foi tentar-se revelar os grãos de fase cristalina formadas por tratamento térmico. As imagens são mostradas nas figuras 23, 24, 25 e 26:

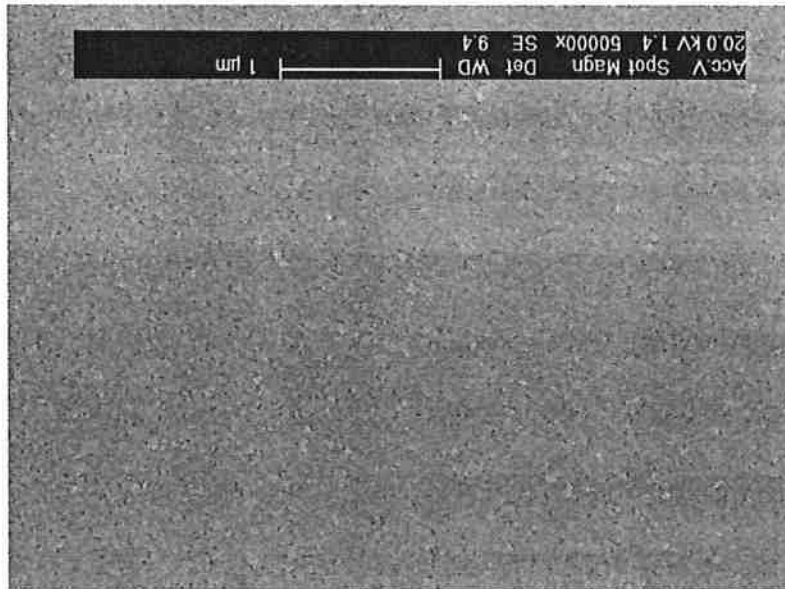


Figura 23: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 5 segundos.

Figura 25: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 3 minutos.

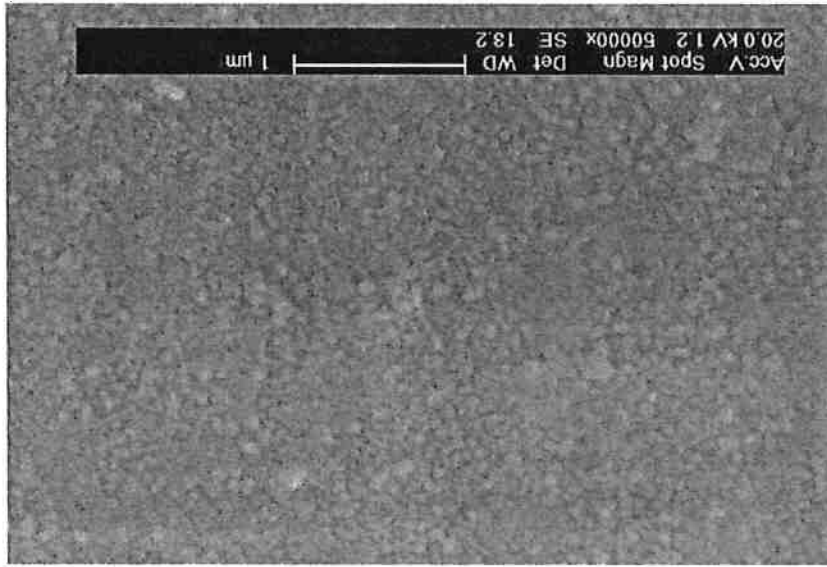


Figura 24: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 25 segundos.



Também foram coletadas imagens de superfícies fraturadas de vidro de basalto não submetidas ao tratamento térmico de 880°C, atacadas a mesma solução preparada de HF, com tempos de ataque de 5 e 15 segundos. As imagens são mostradas nas figuras 27 e 28:

Destas imagens pode-se observar a existência de estruturas em uma escala muito pequena, menores que 0,25 µm.

Figura 26: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto tratado a 880°C durante 240 minutos, com ataque de solução de 5% HF por 5 minutos.

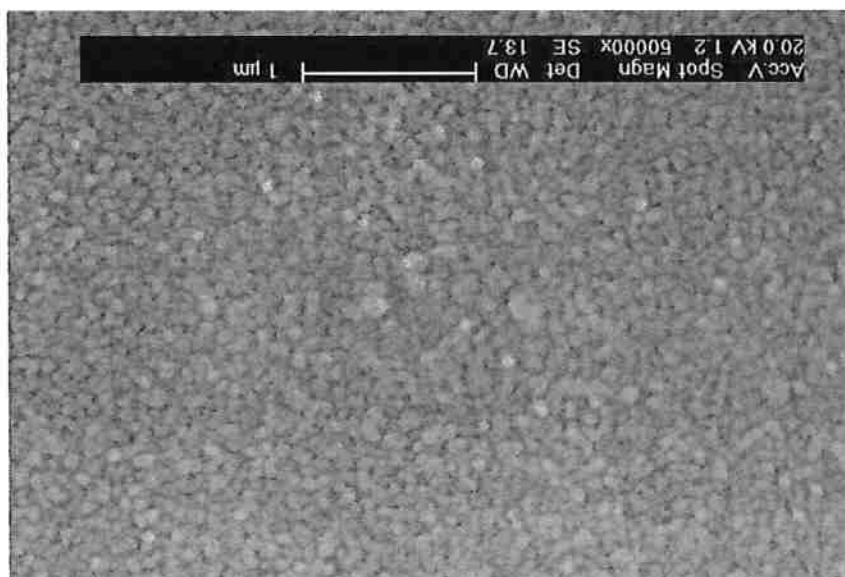


Figura 28: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto não tratado termicamente, atacada com solução de 5% HF por 15 segundos.

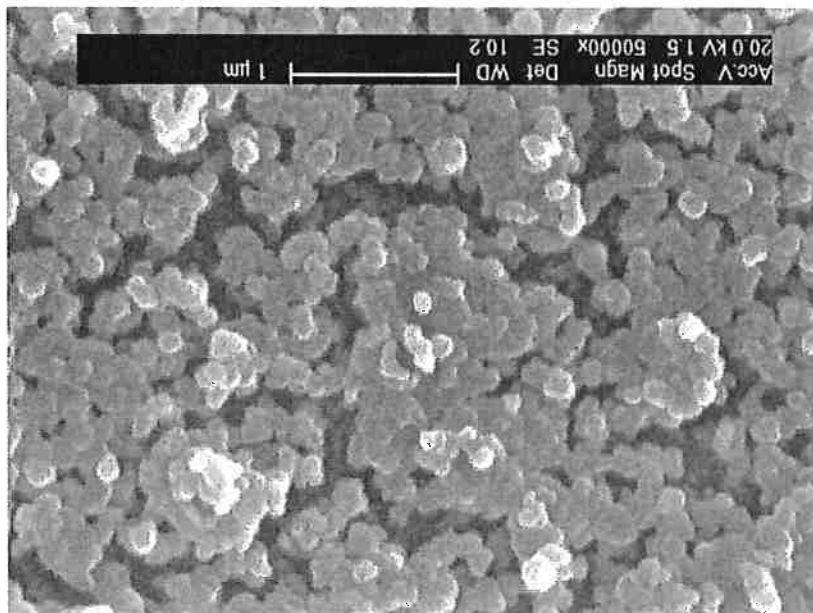
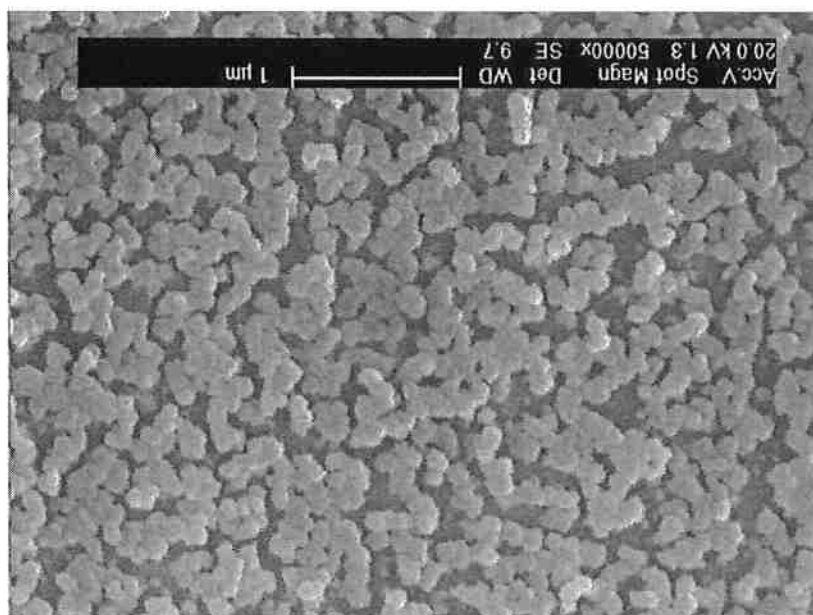


Figura 27: Imagem de uma superfície de fratura de um vidro de basalto não tratado termicamente, atacada com solução de 5% HF por 5 segundos.



Destas duas últimas imagens, é evidente a grande diferença destas imagens com as imagens obtidas do ataque de amostras tratadas termicamente. Também é verificado destas duas imagens que o ataque por HF a 15 segundos (figura 28), em comparação com a imagem revelada da amostra atacada em 5 segundos (figura 27), revelou as camadas presentes mais abaixo das camadas mais próximas da superfície.

Planeja-se, para trabalhos futuros, o uso de técnicas mais apuradas, tais como o uso de microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo, que possibilitariam melhor definição sobre o aspecto e caracterização das estruturas presentes.

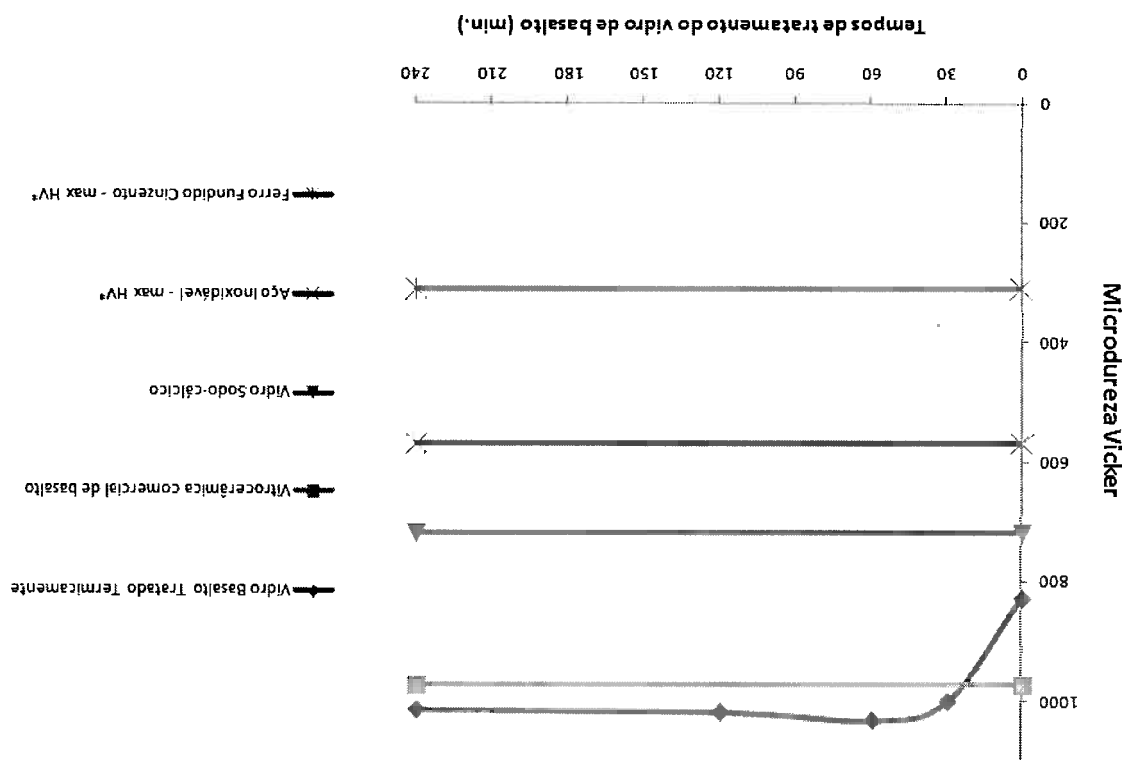
5.6 Comparação entre produtos comerciais e o material deste estudo.

Foi feita a comparação do material obtido neste estudo com outros materiais de engenharia conhecidos, que são empregados na construção de estruturas metálicas e como revestimentos antiabrasivos comerciais. As curvas de microdureza dos metais correspondem ao máximo valor de microdureza possível por estes materiais, segundo o banco de dados do software de seleção de materiais, Grant's CES Edupack 2007¹⁹.

Comparando-se os resultados fornecidos à figura 29, pode-se concluir que a microdureza do material desta pesquisa encontra-se situada próxima à do material abrasivo já existente no mercado. Além disso, a vitrocerâmica obtida é mais resistente que o vidro sodo-cálcico, sendo que sua microdureza é superior à máxima microdureza para metais de engenharia conhecidos, como o ferro fundido cinzento e o aço inoxidável.

A dureza superficial superior do material estudado torna-o interessante para usos como revestimento anti-abrasivo de materiais tais como o ferro fundido cinzento e o aço inoxidável, muito empregados na fabricação de máquinas, peças e estruturas de engenharia.

Figura 29: Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers entre diferentes materiais de engenharia e o material deste estudo.



6. Conclusões

Foram confirmados os resultados obtidos por Hashizume, principalmente os parâmetros de tratamento térmico obtidos em seu trabalho, como sendo as que mais intensamente favorecem a formação de fases cristalinas. Foi possível relacionar a formação de fases cristalinas com as propriedades resultantes por meio de DRX, análise de densidade e de microdureza Vickers.

Com o material obtido em laboratório, foi possível alcançar valores compatíveis de dureza superficial na comparação com um revestimento anti-abrasivo existente no mercado. Além disso, seus valores de microdureza se mostraram superiores aos encontrados para outros materiais de engenharia, o que confirma o potencial interesse sobre este material para uso em aplicações que exijam grande resistência a abrasão.

Para aprofundar-se o estudo da cinética de cristalização do vidro de basalto é recomendável, inicialmente, a produção de um vidro de basalto numa condição de resfriamento mais rápido, para evitar-se a nucleação de fases cristalinas. Para tanto, uma possibilidade é a preparação de amostras vertendo-se o vidro fundido em moldes metálicos, com posterior recozimento. A seguir, recomenda-se também o estudo de tempos de cristalização mais curtos, menores do que os estudados neste trabalho, podendo-se proceder à cristalização por períodos desde alguns poucos minutos até os 30 minutos empregados neste trabalho.

7. Sugestões para futuros trabalhos

1. Analisar propriedades mecânicas adicionais do material recristalizado, tais como a resistência à abrasão, entre outros.

2. Quantificar as fases que cristalizaram com o tratamento térmico.

3. Adicionar agentes nucleantes ao vidro, visando-se obter outras fases cristalinas e cristais maiores.

8. Referências

- 1 - Hashizume, C.M.- CARACTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO DE BASALTO - Trabalho de conclusão de curso pela Escola Politécnica da USP sob orientação do Prof. Dr. Samuel Márcio Toffoli – 2006
- 2 - Rouse, C.G. e Toffoli, S.M. - RECRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE UM VIDRO DE BASALTO - Cerâmica 31(185), 105(1985)
- 3 - Rogers, P.S. ; Williamson, J. ; Johnson, P.E. - MICRO-CRYSTALLINE MATERIAL - British Patent 1462035, Jan. 1977
- 4 - Abella; Dipchikov; Kanazirski; Manent; Miñans; Pavlova - BASALTIC RAW MATERIAL OF CATALONIA IN THE PRODUCTION OF GLASS CERAMICS - Ceramics International 16(1990) 143-149.
- 5 - Bayrak, G. Yilmaz, S. - CRYSTALLIZATION KINETICS OF PLASMA SPRAYED BASALT COATINGS - Ceramics International 32(2006)441-446
- 6 - Yilmaz, S.; Ozkan, O.T.; Gunay, V. - CRYSTALLIZATION KINETICS OF BASALT GLASS - Ceramics International 22(1996)477-481
- 7 - Bayrak, G.; Yilmaz, S.; Sen, S.; Sen, U. - STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BASALT-BASED GLASS-CERAMIC COATINGS - Materials and Design 2005
- 8 - Toffoli, S.M. - ESTUDO DE PROPRIEDADES DE VIDRO E VITRO-CERÂMICA DE UM BASALTO DO ESTADO DE SÃO PAULO - Dissertação de mestrado pela Escola Politécnica da USP orientado pelo Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos - 1991
- 9 - Matovic, B.; Boskovic, S.; Logar, M. - PREPARATION OF BASALT BASED-BASED GLASS CERAMICS - J. Serbia Chem. Soc. 68(6)505-510(2003)
- 10 - Pacuraru, C.; Tita, D.; Lazau, R.I.; Kovacs, G.; Lazau, I. - KINETICS OF CRYSTALLIZATION PROCESSES IN SOME GLASS CERAMIC PRODUCT / INFLUENCE OF NUCLEATION AGENTS - Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72(2003) 823-830
- 11 - El-Shennaw, A.W.A.; Morsi, M.M.; Abdel-Hameed, S.A.M. - EFFECT OF FLUORITE NUCLEATING CATALYSTS ON CRYSTALLIZATION OF CORDIERITE FROM MODIFIED BASALT-BASED GLASSES - Journal of European Ceramic Society 27(2007)1829-1835

- 12 - Abdel-Hameed, S.A.M.; Bakr, I.M. - EFFECT OF ALUMINA ON CERAMIC PROPERTIES OF CORDIERITE GLASS-CERAMIC FROM BASALT ROCK - Journal of European Ceramic Society 27(2007)1893-1897
- 13 - Aghajanian, M.K.; Brevai, E.; Jerniongs, J.S.; MacMillian, N.H. - THE EROSION OS ABRASIST - Materials Science and Engineering 91(1987)257-264
- 14 - 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) 618-637
- 15 - Guerra, A.T. - Dicionário Geológico-Geomorfológico - 6ª ed., P.197, Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Biblioteca Geográfica Brasileira, série A, pub. 21, Rio de Janeiro, 1980.
- 16 - Mac Millan, P. W. - Glass-Ceramic - p.1, Academic Press, London, 1964.
- 17 - Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) - Anuário Mineral Brasileiro 1988, p. 282, Brasília, 1988.
- 18 - Manson, V. - Geochemistry of Basaltic rocks: major elements - In: Poldevaart, A. - V.1, p.215, John Wiley, New York, 1967.
- 19 - Software Granta's CES Eductack 2007.
- 20 - Enciclopedia Livre Wikipédia - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Basalto> - visitado em Janeiro de 2009.