

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Tese de Doutorado

# Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio \*

**Silvio Buchner**

Tese de doutorado, realizada sob orientação da professora Dra. Naira Maria Balzaretto, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre 2011.

---

\*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

# Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático sobre propriedades estruturais, térmicas, ópticas e mecânicas de vitrocerâmicas submetidas à alta pressão. Amostras em forma monolítica da vitrocerâmica dissilicato de lítio foram submetidas a pressões de  $2,5 \text{ GPa}$ ,  $4 \text{ GPa}$  e  $7,7 \text{ GPa}$  em temperatura ambiente e também em altas temperaturas.

Para a vitrocerâmica dissilicato de lítio submetida à alta pressão, foram investigadas as propriedades térmicas como temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização, através da técnica de análise térmica diferencial. Propriedades estruturais foram investigadas por difração de raios-x e espectroscopia Raman, além dos modos de absorção no infravermelho. Propriedades mecânicas foram investigadas pela técnica de “indentação” instrumentada e, propriedades ópticas foram avaliadas pela técnica de elipsometria. Informações sobre o ambiente químico das amostras submetidas à alta pressão foram obtidas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x.

Resultados para a vitrocerâmica dissilicato de lítio revelam que a pressão afeta a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização, a taxa de nucleação, além de alterar o ambiente químico das amostras. Resultados de difração de raios-x revelam que o processamento em alta pressão e alta temperatura afeta a estrutura formada e observa-se a dependência da fase formada com a pressão e temperatura. Processamentos à alta temperatura e  $2,5 \text{ GPa}$  induzem a formação de cristais da fase monoclínica. Quando a pressão de processamento é  $4 \text{ GPa}$ , observa-se cristais da fase ortorrômbica e, para  $7,7 \text{ GPa}$ , os cristais formados apresentam a

fase metassilicato. Espectroscopia Raman e infravermelho também foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nesta tese.

Em termos de propriedades, destaca-se o aumento significativo das propriedades mecânicas e a variação significativa do índice de refração do dissilicato de lítio quando amostras são submetidas simultaneamente à alta pressão e alta temperatura.

# Abstract

This work presents a systematic study about the structural, thermal, optical and mechanical properties of glass ceramics processed under high pressure. Monolithic samples of lithium disilicate glass ceramic were processed at pressures of  $2.5\text{ GPa}$ ,  $4\text{ GPa}$  and  $7.7\text{ GPa}$  at room temperature and also at high temperatures.

Thermal properties such as the glass transition temperature and crystallization temperature were measured by differential thermal analysis. Structural properties were investigated by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, in addition to infrared spectroscopy. Mechanical properties were investigated by indentation instrumented technique and optical properties were evaluated by ellipsometry technique. Information on the chemical environment of the samples submitted to high pressure were obtained by spectroscopy of photoemission induced by x-rays.

Results for lithium disilicate glass ceramics showed that the pressure affects the glass transition temperature, temperature of crystallization, nucleation rate and changed the chemical environment of the samples. Processing at high temperature and  $2.5\text{ GPa}$  induced the formation of crystals of monoclinic phase. When the pressure of processing was  $4\text{ GPa}$ , the orthorhombic phase was observed and, for  $7.7\text{ GPa}$ , the metassilicato phase was obtained. Raman and infrared spectroscopy were also used to characterize the phases produced under high pressure and high temperature.

A significant increase in mechanical properties and a large variation of the refractive index of lithium disilicate was observed when samples were submitted simultaneously to high pressure and high temperature.

# Agradecimentos

A Profa. Dr<sup>a</sup>. Naira Maria Balzaretto  
(Agradecimento especial a minha orientadora pela disponibilidade, dedicação e pela  
pessoa maravilhosa que é.)

Ao CNPq  
(pelo suporte financeiro)

Ao programa de Pós-Graduação em física da UFRGS  
(pela infraestrutura disponível)

Ao Paulo César Soares Jr.  
(pelas amostras do lote 1)

Ao LAMAV  
(pela fusão das amostra do lote 2)

Ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos  
(pela disponibilidade do nanoindentador para realização de medidas de  
propriedades mecânicas)

Aos professores  
Carlos Maurício Lepienski, Paulo César Soares Jr., Altair S. Pereira, Eduardo B.  
Ferreira, Marcelo B. Pereira e Cláudio Radtke  
(pelas sugestões e colaborações nos trabalhos)

Aos colegas de trabalho e amigos do LAPMA

E a minha querida esposa e família  
(pelo apoio e incentivo)

# Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura para o processo de formação do vidro, adaptado de [9].	5
2.2	Típica curva de DTA para vidros. No gráfico $T_g$ representa a temperatura de transição vítrea, $T_c$ a temperatura de cristalização e $T_f$ a temperatura de fusão.	7
3.1	Figura esquemática do sistema de câmaras toroidais. 1) Célula de reação/processamento, 2) Gaxeta, 3) núcleo de metal duro, 4) anéis de sustentação em aço, 5) câmara superior e 6) câmara inferior.	17
3.2	Câmaras toroidais após um processamento em altas pressões e altas temperaturas.	18
3.3	Gaxeta com os elementos usados para montar a célula de reação.	19
3.4	Esquema da montagem experimental do calibrante de pressão. a) Detalhes do calibrante de pressão: 1-contato de cobre, 2-metal calibrante e 3-isolamento. b) Esquema da célula de reação para a calibração de pressão.	20
3.5	Curva de variação da tensão em função da força aplicada usando bismuto como calibrante, para amostra do vidro dissilicato de lítio.	21
3.6	a) Montagem para a calibração de temperatura e b) detalhe do posicionamento do termopar.	22
3.7	Calibração de temperatura. a) 2,5 GPa, b) 4 GPa e c) 7,7 GPa	22

3.8	Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ciclo de carregamento-descarregamento mostra os seguintes parâmetros: a profundidade de penetração máxima $h_{max}$ , a profundidade de contato $h_c$ , a profundidade final $h_f$ , a rigidez elástica $S$ e a recuperação elástica [62]. . . . .	25
4.1	Curvas de DTA da amostra $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2.5 GPa, 4 GPa e 7.7 GPa). Taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ . . . . .	33
4.2	Curvas de DTA da amostra $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa). Taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ . . . . .	33
4.3	Curvas de DTA da amostra $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa). Taxa de aquecimento de $15^\circ C/min$ . . . . .	34
4.4	Transição vítrea (Tg) para amostras monolíticas não submetidas à alta pressão (1atm) e amostras submetidas a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa. Taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ . . . . .	35
4.5	Temperatura de início do pico, $T_p$ , para o $LS_2$ em função da pressão para diferentes taxas de aquecimento no DTA. . . . .	35
4.6	Energia de ativação para a cristalização obtida pelo método de Kissinger [13]. $\Delta$ Amostras monolíticas de dissilicato de lítio, $\bullet$ Valores obtidos da referência [29] para amostras em pó. . . . .	37
4.7	Imagens obtidas por microscopia óptica para amostras do dissilicato de lítio submetidas previamente a diferentes pressões e, posteriormente, ao tratamento térmico TTD em pressão ambiente. Valores das pressões utilizadas a) 1 atm, b) 2,5 GPa, c) 4 GPa e d) 7,7 GPa. . . . .	39
4.8	(a) Microtrincas induzidas pela aplicação da pressão de 7,7 GPa e posterior tratamento térmico TTD.(b) Maior ampliação das regiões das microtrincas, revela nucleação anômala e grãos em torno das trincas. . . . .	40

---

4.9	Densidade de nucleação em função da pressão após o tratamento térmico TTD. . . . .	40
4.10	Espectro Raman para amostras de $LS_2$ submetidas previamente à alta pressão e, posteriormente, ao tratamento térmico TTD. . . . .	41
4.11	IR das amostras submetidas a $2,5\text{ GPa}$ , $4\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$ em temperatura ambiente, comparadas com o vidro virgem. . . . .	42
4.12	a) Difratograma da amostra tratada termicamente em pressão atmosférica em $455\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h seguido por $610\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h (TTC), e b) identificação da fase formada. . . . .	43
4.13	Difratograma de raios-x das amostras processadas a $2,5\text{ GPa}$ e temperatura ambiente. Após o alívio da pressão a amostra foi submetida ao tratamento térmico TTA em pressão ambiente. a) $2,5\text{ GPaTA} + 1\text{atmTTA}$ , b) identificação da fase formada. . . . .	43
4.14	Difratograma de raios-x das amostras processadas a $4\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$ e temperatura ambiente. Após o alívio da pressão as amostras foram submetidas ao tratamento térmico TTA em pressão ambiente. a) $4\text{ GPaTA} + 1\text{atmTTA}$ , b) $7,7\text{ GPaTA} + 1\text{atmTTA}$ , c) identificação da fase formada. . . . .	44
4.15	a) Difratograma de raios-x das amostras processadas a $1\text{atm}$ e $2,5\text{ GPa}$ e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTA, b) identificação da fase formada. . . . .	45
4.16	a) Difratograma de raios-x das amostras processadas a $2,5\text{ GPa}$ e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTB, b) identificação da fase formada. . . . .	47
4.17	Difratograma de raios-x das amostras processadas a $4\text{ GPa}$ e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico a) TTA e b) TTB e c) identificação da fase formada. . . . .	47



4.18	Difratograma de raios-x das amostras processadas a $7,7\text{ GPa}$ e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico a) TTA, b) TTB e, c) identificação da fase formada. . . . .	48
4.19	Espectro Raman para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas. . . . .	50
4.20	Espectros de absorção no infravermelho em função do comprimento de onda. Amostras processadas em $2,5\text{ GPa}$ , $4\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$ e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTA e TTB e, amostras tratadas termicamente em TTA e TTC em pressão atmosférica. 51	51
4.21	Imagens obtidas por microscopia óptica para amostras do dissilicato de lítio submetidas simultaneamente a diferentes pressões e temperaturas. a) $1\text{ atm}+TTA$ , b) $1\text{ atm}+TTC$ , c) $2,5\text{ GPa}+TTA$ , d) $2,5\text{ GPa}+TTB$ , e) $4\text{ GPa}+TTA$ , f) $4\text{ GPa}+TTB$ , g) $7,7\text{ GPa}+TTA$ , h) $7,7\text{ GPa}+TTB$ e, i) $7,7\text{ GPa} + TTB$ correspondente ao centro da amostra. . . . .	54
4.22	Espectros de XPS da linha Si 2p para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas. . . . .	57
4.23	Espectros de XPS da linha O 1s para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas. . . . .	58
4.24	Espectros de XPS da linha Li 1s para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas. . . . .	59
4.25	Impressões das “indentações” Berkovich no vidro dissilicato de lítio. .	63
4.26	Curvas de carregamento-descarregamento: a) Temperatura ambiente: vidro virgem, $2,5\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$ . b) TTA em $1\text{ atm}$ $2,5\text{ GPa}$ , $4\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$ em hBN. . . . .	64
4.27	Dureza via “indentação” instrumentada ( $H_{IT}$ ) em função da pressão. • pressão + temperatura ambiente, L1 (hBN), ★ pressão + temperatura ambiente, L2 chumbo e, $\Delta$ pressão + TTA. . . . .	65

- 4.28 Módulo de elasticidade via “indentação” instrumentada ( $E_{IT}$ ) em função da pressão. ● pressão + temperatura ambiente, L1 (hBN), ★ pressão + temperatura ambiente, L2 chumbo e,  $\Delta$  pressão + TTA. . . . . 65
- 4.29 Impressões via “indentação” instrumentada com ponta canto de cubo. a) Vidro virgem, b) 1atm + TTA, c) 2,5GPa (hBN) à T ambiente, d) 2,5GPa + TTA, e) 7,7GPa (hBN) à T ambiente e f) 7,7GPa + TTA. 68
- 4.30 Índice de refração (n) em função do comprimento de onda. Amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa (L2 em chumbo) a temperatura ambiente comparada com a amostra virgem. . . . . 70
- 4.31 Índice de refração (n) em função do comprimento de onda. Amostras processadas em diferentes pressões e temperaturas. . . . . 71
- 4.32 Índice de refração (n) medido em 550 nm em função da densidade das amostras cristalinas. . . . . 72
- 4.33 Coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda para amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa (L2 chumbo) à temperatura ambiente comparada com a amostra virgem. . . . . 73
- 4.34 Coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda para amostras processadas à 1atm, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa e simultaneamente submetidas a tratamento térmico TTA, TTB e TTC. . . . . 74
- 4.35 UV-Vis - espectro de transmissão em função do comprimento de onda. Amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa à temperatura ambiente e comparadas com o vidro virgem. Em 800nm, o corte é devido à troca de detector. . . . . 75

# Lista de Tabelas

4.1	Energia de ligação para Si 2p, O 1s e Li 1s em função da pressão e temperatura. Dados obtidos neste trabalho e comparados com valores obtidos na literatura. . . . .	61
4.2	Dureza e módulo de elasticidade via “indentação” instrumentada em função da pressão e temperatura. Dados obtidos nesta tese comparados com dados obtidos da literatura. . . . .	66
4.3	Tamanho médio das trincas radiais primárias. Temperatura ambiente (vidro virgem, 2,5GPa e 7,7GPa processada em hBN). TTA= tratamento térmico de 455 °C por 2h seguido por 610 °C por 0,5h (1atm, 2,5GPa e 7,7GPa).	67

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Estado da arte</b>	<b>4</b>
2.1	Vidros . . . . .	4
2.2	Vitrocerâmicas . . . . .	6
2.3	Vitrocerâmica dissilicato de lítio . . . . .	8
2.4	Objetivos . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Técnicas e Procedimentos Experimentais</b>	<b>14</b>
3.1	Preparação dos vidros . . . . .	14
3.2	Alta Pressão . . . . .	16
3.2.1	Técnica de alta pressão . . . . .	16
3.2.2	Calibração de pressão . . . . .	19
3.2.3	Calibração de temperatura . . . . .	21
3.3	Análise térmica diferencial . . . . .	23
3.4	Propriedades mecânicas e medidas de indentação instrumentada . . .	24
3.5	Espectroscopia Raman . . . . .	26
3.6	Difração de Raios-x . . . . .	28
3.7	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho . . . . .	28
3.8	Propriedades ópticas - índice de refração e UV-Vis . . . . .	28
3.9	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-x (XPS) . . . . .	29
3.10	Metodologia . . . . .	30

---

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>32</b>
4.1	Caracterização estrutural . . . . .	32
4.1.1	Efeito da alta pressão investigado por análise térmica . . . . .	32
4.1.2	Efeito de alta pressão à temperatura ambiente e tratamento térmico posterior investigado por microscopia óptica, espectroscopias Raman e infravermelho e difração de raios-x . . . . .	38
4.1.3	Efeito da alta pressão e alta temperatura aplicados simultaneamente, investigado por difração de raios-x, espectroscopias Raman e infravermelho e microscopia óptica . . . . .	45
4.1.4	Efeito da alta pressão no ambiente químico de Si 2p, O 1s e Li 1s - investigado por XPS . . . . .	56
4.2	Efeito da alta pressão nas propriedades mecânicas e ópticas . . . . .	62
4.2.1	Propriedades mecânicas . . . . .	62
4.2.2	Propriedades ópticas . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>76</b>
<b>A</b>	<b>Trabalhos relacionados à tese</b>	<b>80</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>83</b>

# Introdução

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos produzidos por cristalização controlada de vidros induzida por tratamento térmico. A produção de uma vitrocerâmica começa com a preparação de um vidro homogêneo, seguido da aplicação controlada de dois estágios de tratamento térmico, um para promover a nucleação e outro, o crescimento de cristais [1].

Para gerar uma microestrutura cristalina no vidro que inicialmente é amorfo, este é aquecido numa temperatura adequada e por um tempo suficiente para a formação de núcleos estáveis, distribuídos homogêneamente na amostra. Alternativamente, agentes de nucleação podem ser introduzidos na composição do vidro antes da fusão para promover a nucleação heterogênea no volume. Depois dos núcleos estarem formados, aumenta-se a temperatura para promover o crescimento dos cristais. Estudos de nucleação e crescimento de cristais são importantes para entender a estabilidade dos vidros para a produção das vitrocerâmicas com propriedades e microestruturas desejadas [2].

Vitrocerâmicas combinam propriedades de cerâmicas produzidas a partir de sinterizados com as propriedades características dos vidros. As propriedades das vitrocerâmicas incluem: resistência ao desgaste, dureza, resistência à oxidação e altas temperaturas, resistência ao ataque químico, resistência ao choque térmico e propriedades ópticas e elétricas interessantes [3].

---

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, pois têm minúsculos cristais de prata dispersos, quando percebeu que havia deixado, por esquecimento, um par de lentes de óculos durante toda a noite num forno aquecido. Essas lentes ficaram opacas, completamente cristalizadas, pois haviam se transformado em outro material, muito mais resistente, que ele acabou chamando de vitrocerâmica [4]. Dezenas de empresas e laboratórios espalhados pelo planeta vêm estudando novas composições e formas de produção desses materiais, que se mostraram úteis em diversas aplicações. Os espelhos dos telescópios Gemini (Chile e Havaí, EUA) são feitos de vitrocerâmica, assim como a superfície de modernos fogões elétricos [4].

Outra linha de estudo tem como objetivo desenvolver peças vitrocerâmicas que possam substituir ossos humanos. O primeiro exemplar de uma biovitrocerâmica foi criado em meados dos anos 90. Trata-se de um material empregado na fabricação de dentes artificiais e pequenos ossos do ouvido como o martelo, o estribo e a bigorna [4].

A vitrocerâmica dissilicato de lítio é bem estudada em pressão atmosférica, tanto se referindo a propriedades, quanto a dados estruturais [5–7]. Esta vitrocerâmica possui cristalização homogênea no volume e as temperaturas de nucleação e crescimento de cristais são relativamente distintas, o que permite estudar separadamente estes dois processos.

Devido à liberdade estrutural presente nos materiais vítreos [8] e a possibilidade de mudanças estruturais provocadas pela aplicação de altas pressões, vem crescendo o interesse do efeito da alta pressão na cristalização e nas propriedades dos materiais vitrocerâmicos. A formação e retenção de fases mais densas que as obtidas em pressões atmosféricas são esperadas em alta pressão assim como mudanças na taxa de nucleação e crescimento de cristais e nas propriedades.

Neste trabalho, busca-se investigar de forma sistemática o efeito da aplicação de pressões elevadas (da ordem de GPa) nas propriedades estruturais, térmicas, ópti-

cas e mecânicas das vitrocerâmicas dissilicato de lítio. Para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizada uma combinação de técnicas experimentais. A parte experimental se baseia na aplicação de pressões de até  $7,7 \text{ GPa}$  à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas. Diferentes técnicas analíticas foram utilizadas para caracterizar a influência da pressão nas propriedades das vitrocerâmicas, tais como: difração de raios-x, espectroscopia Raman, infravermelho, análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS) e medidas dinâmicas de dureza, além da microscopia óptica.

A tese está estruturada como segue: no capítulo 2 é descrita uma revisão bibliográfica do tema proposto, e o capítulo 3 trata das técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. É descrita a parte de preparação de amostras, a configuração necessária para obtenção de pressões elevadas e as técnicas necessárias para a caracterização do problema. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e as discussões dos mesmos, e as conclusões e perspectivas de andamento do trabalho são apresentadas no capítulo 5.



# Estado da arte

## 2.1 Vidros

Vidros são definidos como sólidos amorfos, obtidos a partir de líquidos resfriados rapidamente. Os vidros, bem como os demais materiais amorfos, possuem um conjunto de átomos distribuídos aleatoriamente no espaço. Esses materiais são isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da orientação espacial.

Vidros são geralmente preparados a partir da fusão de óxidos. Quando estas substâncias fundidas são resfriadas, geralmente observa-se que existe um ponto no qual a solidificação ocorre devido à cristalização. Entretanto, para a preparação dos vidros é necessário continuar o resfriamento do fundido além do ponto de congelamento evitando a cristalização. Este resfriamento deve ser rápido para não ocorrer a formação de núcleos para o crescimento dos cristais. Este material super-resfriado representa um estado metaestável, uma vez que possui energia livre mais alta que o estado cristalino e energia livre mais baixa que qualquer estrutura imediatamente na vizinhança [1]. Durante o resfriamento, o material entra em uma região denominada transição vítrea ( $T_g$ ), conhecida como temperatura de transição vítrea. Esta região se caracteriza por aumento considerável da viscosidade do material de tal maneira que, ultrapassando esta região, ocorre o congelamento da atual estrutura, obtendo-se assim o vidro.

Na figura 2.1 é representado esquematicamente o processo de resfriamento de um fundido. Nesta figura, o ponto *A* representa os óxidos fundidos na forma de um líquido estável. No intervalo de *A* até *B* ocorre um decréscimo no volume específico do líquido com a redução da temperatura devido a menor agitação de suas moléculas. O ponto *B* é onde a temperatura é igual à temperatura de fusão  $T_f$ . Na temperatura de fusão ocorre enorme redução no volume e as moléculas passam a se ordenar na forma de cristais. No intervalo de *B* até *C* ocorre o processo de cristalização do material. O material apresenta brusca redução do seu volume específico até o ponto *C*. A partir do ponto *C*, a fase cristalina está em equilíbrio estável. Continuando o resfriamento, ocorre a contração molecular com taxa menor.

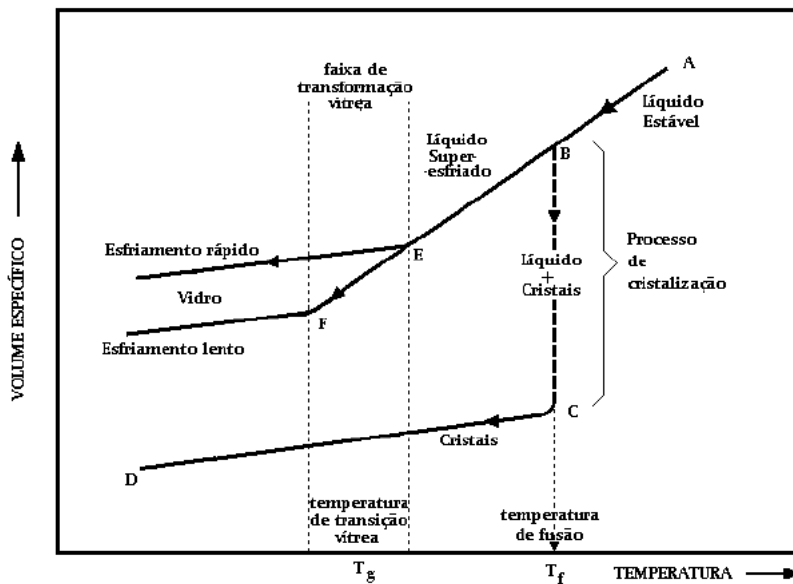


Fig. 2.1: Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura para o processo de formação do vidro, adaptado de [9].

Supondo que no ponto *B* o resfriamento a partir da fase líquida transcorra rapidamente, evitando a formação de cristais em  $T_f$ , pois não houve tempo para que as moléculas se deslocassem umas em relação às outras para constituir os cristais, obtendo-se um líquido super-resfriado no intervalo de *B*-*E*.

No ponto *E* temos a temperatura igual à temperatura de transição vítrea.

Neste ponto, a viscosidade do líquido é tão alta que impede a movimentação das moléculas, umas em relação às outras. Abaixo do ponto E o comportamento é semelhante ao de um sólido cristalino. No ponto E não houve uma transformação como ocorre na temperatura de fusão, mas sim, uma grande alteração da viscosidade com a mudança da temperatura. Abaixo do ponto E temos a faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e dentro desta faixa  $T_g$  pode assumir diversos valores de acordo com a taxa de resfriamento.

Ainda da figura 2.1, observa-se que para um resfriamento rápido a massa de vidro ocupa um volume maior do que para o caso de resfriamento lento, pois as moléculas tiveram menos tempo para se rearranjar. Já no caso do resfriamento lento, a massa de vidro ocupa um volume menor, pois as moléculas tiveram mais tempo para se rearranjar (cristalização).

## 2.2 Vitrocerâmicas

Por outro lado, quando o vidro é aquecido até a região de  $T_g$ , aumenta a mobilidade atômica no seu interior, levando à formação de cristais em uma matriz amorfa, que é denominado vitrocerâmica.

Controlar a cristalização em materiais vitrocerâmicos é importante, pois permite controlar e otimizar as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas [3], através da concentração e tamanho dos cristais formados na matriz vítrea.

A determinação da região de  $T_g$  para um determinado vidro pode ser feita através de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) [10–13].

Medidas realizadas com equipamentos de análise térmica permitem avaliar as alterações estruturais ocorridas em função da temperatura. A figura 2.2 mostra uma típica curva obtida por análise térmica diferencial (DTA) para vidros. Nessa figura, identifica-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c=T_p$ ) e a temperatura de fusão  $T_f$ .

Em vidros a cristalização controlada é realizada submetendo o vidro a um

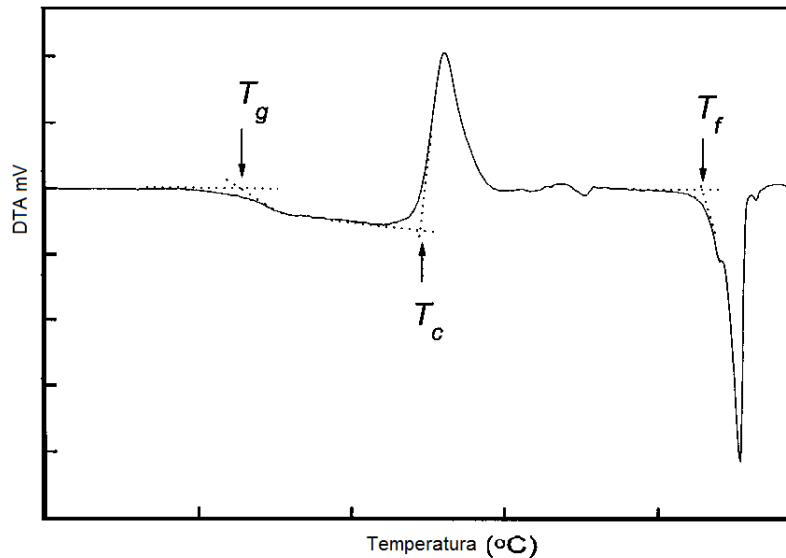


Fig. 2.2: Típica curva de DTA para vidros. No gráfico  $T_g$  representa a temperatura de transição vítrea,  $T_c$  a temperatura de cristalização e  $T_f$  a temperatura de fusão.

tratamento térmico programado, o qual resulta na nucleação e crescimento da fase cristalina [1]. Este tratamento térmico é realizado em temperaturas entre a transição vítrea e de fusão do respectivo vidro onde a viscosidade é suficientemente baixa para permitir o movimento atômico e, portanto a cristalização.

A nucleação envolve a formação de regiões de ordem atômica maiores que aquelas presentes no vidro. Estes estados intermediários instáveis são conhecidos como embriões. Os embriões que alcançam um tamanho crítico mínimo, os quais são capazes de se desenvolver espontaneamente em partículas maiores de uma fase estável, são conhecidos como núcleos. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea.

Na nucleação homogênea os núcleos são da mesma composição dos cristais que crescem sobre eles [1] e ocorrem aleatoriamente em todo o sistema, ou seja, não existem sítios preferenciais para formação de núcleos [14]. A nucleação heterogênea acontece quando há uma maior probabilidade de ocorrer nucleação sobre sítios preferenciais, pré-determinados, tais como: contornos de grão, discordâncias, defeitos,

inclusões, bolhas ou partículas de impurezas que existem no interior do vidro. Neste caso, a nucleação ocorre com a formação de um núcleo cristalino numa superfície já existente [14].

A taxa de nucleação homogênea é dada por [7, 15]:

$$I_{hom} = \frac{NKT}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{16\pi V_m^2 \sigma_\infty^3}{3\Delta G_V^2 KT}\right) \quad (2.1)$$

onde  $I_{hom}$  é a taxa de nucleação homogênea,  $\Delta G_V$  é a diferença de energia livre entre o vidro e o cristal por unidade de volume,  $\sigma_\infty$  é a energia superficial macroscópica na interface núcleo/vidro por unidade de área,  $N$  é o número de núcleos formados,  $V_m$  é o volume molar da fase cristalina,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\lambda$  é a distância do salto atômico,  $\eta$  é a viscosidade.

Para a nucleação heterogênea a relação pode ser dada por [7, 15]:

$$I_{het} = \frac{N_s KT}{h} \exp\left[-\frac{(G_{het} + \Delta G_V)}{KT}\right] \quad (2.2)$$

onde  $G_{het}$  é a barreira de energia livre para nucleação heterogênea.

Em termos práticos a taxa de nucleação pode ser estimada avaliando a quantidade de cristais formados, supondo que o crescimento de um cristal seja sobre um núcleo, em cada intervalo de tempo de tratamento térmico. Assim, seja qual for o tipo de nucleação, estabelecemos a relação dada por

$$I = \frac{dN}{dt} \quad (2.3)$$

onde  $N$  é o número de núcleos por área ( $N_s$ ) ou volume ( $N_v$ ), formados durante um determinado tratamento térmico.

Uma vez formados os núcleos segue-se o processo de crescimento dos cristais. Os cristais diferem dos núcleos por possuírem planos preferenciais de crescimento.

## 2.3 Vitrocerâmica dissilicato de lítio

A vitrocerâmica dissilicato de lítio é um dos sistemas vítreos mais estudados em pressão ambiente [5–7, 16–19]. Um dos fatores que levam ao amplo estudo deste

vidro é que este apresenta cristalização homogênea no volume [5–7, 16, 18, 19] e assim muitos modelos de nucleação podem ser testados. Além disso, a região de nucleação (próxima a  $T_g$ ) e a região de crescimento de cristais ( $T_p$ ) são relativamente afastadas em temperatura, sendo assim possível investigar separadamente o fenômeno de nucleação e crescimento de cristais bem como investigar a maximização de propriedades térmicas, ópticas, elétricas e mecânicas.

De acordo com Glasser [20], em pressão atmosférica o vidro dissilicato de lítio com composição estequiométrica é esperado cristalizar como  $Li_2Si_2O_5$  abaixo de  $1033^\circ C$ . Quando a concentração de  $Li_2O$  aumenta pode formar o metassilicato ( $Li_2SiO_3$ ), se o tratamento térmico for realizado em altas temperaturas.

No que se refere à alta pressão, podemos destacar alguns trabalhos nos quais os autores descrevem o efeito da pressão sobre a cristalização de vidros [21–30]. Gutzow et al. [31] apresentaram um estudo da cinética de cristalização de vidros com aplicação de pressões estáticas, levando em conta as consequências termodinâmicas e cinéticas da pressão sobre as taxas de nucleação e crescimento de cristais. Os autores ressaltam que apenas com uma carga muito alta (na região GPa), pressões estáticas podem exercer um efeito real de catalisador na cristalização de vidros. Segundo os autores, na maioria dos casos, ao invés de um aumento na taxa de nucleação, ocorre uma diminuição da taxa de nucleação. Como regra geral, o crescimento de cristais é inibido com o aumento da pressão devido ao decréscimo na difusão [31]. Ainda de acordo com os autores, pressões estáticas reduzem o fator cinético para a cristalização. Pode ocorrer aumento da barreira termodinâmica para a nucleação e crescimento dos cristais. Assim, somente pressões da ordem de GPa podem auxiliar na cristalização.

A cristalização do vidro dissilicato de lítio  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  ( $LS_2$ ) foi estudada simultaneamente em altas pressões e altas temperaturas [8, 29, 32–36]. Fuss et al. [29] mostraram que a taxa de crescimento dos cristais é maior e a temperatura do pico de cristalização aumenta quando este vidro é processado simultaneamente sob alta pressão e alta temperatura. Os autores submeteram as amostras a  $1\text{ GPa}$ ,

3 *GPa* e 6 *GPa* por 20 minutos na temperatura de 400 °C. Após o alívio da pressão e temperatura, amostras em pó foram submetidas a medidas de análise térmica diferencial para determinação da taxa de nucleação. Os autores usaram o método de Kissinger [13] para avaliar a energia de ativação para a cristalização. De acordo com seus resultados, ocorre diminuição da energia de ativação para as amostras processadas em 1 *GPa* e 3 *GPa* e aumento para as amostras processadas em 6 *GPa*, em comparação com amostras de 1 atm. A temperatura de nucleação diminuiu de 455 °C para em torno de 400 °C nas amostras processadas em altas pressões.

Por outro lado, Burkhard e Russel [36] encontraram que a temperatura máxima de nucleação aumentou de 451 °C à pressão atmosférica para 490 °C em 0,31 *GPa*. Burkhard e Nachtegaal [35] observaram um aumento da temperatura de nucleação em 0,1 *GPa* e 0,3 *GPa*, e não observaram nucleação em 0,5 *GPa*. Eles detectaram por ressonância nuclear magnética, que a densificação induzida por pressão modifica o ambiente local dos átomos de Si, alterando as ligações *Si – O – Si* do dissilicato de lítio. Kitamura et al. [8] também ressaltaram que a densificação permanente após a aplicação de alta pressão e alta temperatura (1 *GPa*, 3 *GPa*, 6 *GPa* e 400 °C por 20 minutos) é um fenômeno observado apenas para os materiais vítreos, devido à sua liberdade estrutural. Com base na espectroscopia Raman e em função de distribuição radial, os autores atribuem esta densificação a um aumento da densidade dos tetraedros *SiO<sub>4</sub>* devido a uma diminuição dos ângulos das ligações entre os tetraedros de *Si – O – Si*.

Fuss et al. [29] observaram que a nucleação causada por uma pressão estática de 1 *GPa*, 3 *GPa* ou 6 *GPa* a 400 °C ( $\sim 25$  °C inferior à temperatura de início do processo de nucleação do vidro *LS<sub>2</sub>* em pressão ambiente) é equivalente à nucleação causada a 455 °C por 2 h, a 1 atm para o vidro dissilicato de lítio. Os autores mediram um menor valor da energia de cristalização de todas as amostras densificadas em comparação com as não densificadas, sugerindo que há aumento da concentração de núcleos para tratamento térmico sob pressão. Segundo eles, todo o processo de reorganização estrutural sob pressão pode causar um fluxo na cadeia

do vidro, diminuindo a viscosidade efetiva do vidro. Em outro trabalho, Fuss et al. [32] realizaram uma investigação sistemática do efeito da pressão sobre a taxa de crescimento de cristais de  $LS_2$ , uma vez que a nucleação e crescimento ocorrem em regiões separadas de temperatura e podem ser estudados de forma independente em sua composição. Os resultados mostraram que a taxa de cristalização aumenta para experimentos realizados em altas pressões e altas temperaturas.

Quanto as bandas de absorção e modos vibracionais do dissilicato de lítio, destaca-se o emprego da espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho (IR) para identificar os modos vibracionais [8, 29, 33, 37–41]. Fuss et al. [33] relatam a origem das bandas de absorção no infravermelho (IR) para a vitrocerâmica dissilicato de lítio ( $LS_2$ ) e para o metassilicato ( $LS$ ) em alta pressão e alta temperatura. Os autores relatam que o espectro de IR do  $LS_2$  não é muito afetado para pressões de até  $6\text{ GPa}$  e temperaturas até aproximadamente  $750^\circ\text{C}$ , exceto alterações em duas bandas de absorção localizadas em  $777\text{ cm}^{-1}$  e  $1049\text{ cm}^{-1}$ . Os autores relatam que a banda de  $777\text{ cm}^{-1}$  é deslocada para regiões de frequências mais baixas, enquanto a banda  $1049\text{ cm}^{-1}$  é deslocada para região de mais alta frequência. Esta mudança é atribuída a mudanças induzidas pela pressão nos ângulos das ligações do  $Si - O - Si$  [38–41].

Os espectros Raman das amostras submetidas a  $6\text{ GPa}$  e  $714^\circ\text{C}$  por 20 minutos são bastante diferentes dos espectros obtidos para o dissilicato de lítio tratado termicamente em pressão atmosférica [33]. Segundo Fuss et al. [33], nesta pressão e nesta temperatura há formação do metassilicato de lítio. Os autores usaram MET para investigar a cristalização desta amostra e obtiveram indícios da formação do metassilicato de lítio.

Do ponto de vista de aplicações, a ênfase tem sido dada às propriedades mecânicas das vitrocerâmicas. A resistência mecânica é uma das propriedades mais importantes, uma vez que é o principal fator que determina se o material é adequado para uma aplicação específica [1].

Resistência à fratura, dureza e módulo de elasticidade, bem como tensões



residuais, são investigados em vários trabalhos à pressão ambiente [6, 42, 43]. Destes trabalhos, destaca-se que tratamentos térmicos controlados podem ser utilizados para maximizar estas propriedades. Assim, é possível aumentar valores de dureza e módulo de elasticidade, bem como, minimizar defeitos nestes materiais frágeis.

Embora tenha havido alguns trabalhos que investigaram o efeito da temperatura sobre a dureza e fratura de vidros [44–48], e outros que investigaram o efeito da pressão sobre a cristalização de vidros [24–30, 49–51], ainda não se tem uma investigação das propriedades mecânicas destes vidros submetidos simultaneamente a altas pressões e alta temperatura.

Além da ênfase em propriedades mecânicas, outro destaque é as propriedades ópticas. Não se tem referências de qual é o efeito da pressão em valores de índice de refração do dissilicato de lítio.

Embora existam diversos trabalhos que relacionam a cristalização do  $LS_2$  em alta pressão, ainda existem muitos pontos a serem esclarecidos através de um estudo sistemático em várias pressões e temperaturas. Além disso, busca-se investigar o efeito da densificação no ambiente químico da vitrocerâmica dissilicato de lítio.

## 2.4 Objetivos

Dentro deste contexto, esta tese tem como objetivo geral elucidar o efeito da alta pressão na estrutura e nas propriedades do vitrocerâmica dissilicato de lítio. Para isso, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Determinar influência da pressão em resultados de análise térmica.
- Investigar a cristalização em diferentes condições de pressão e temperatura, através de estudo sistemático.
- Identificar as fases formadas nas condições experimentais investigadas.
- Investigar o efeito da densificação no ambiente químico das amostras submetidas à alta pressão.

- Investigar a influência da pressão nas propriedades mecânicas e ópticas.

A investigação proposta foi realizada sistematicamente com o auxílio de várias técnicas experimentais para preparação e caracterização das amostras.

# Técnicas e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo será discutida a parte experimental do trabalho. O capítulo é iniciado com o procedimento utilizado para a preparação das amostras de vitro-cerâmica dissilicato de lítio ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ). Na sequência, descreve-se a técnica de alta pressão e as técnicas usadas para a caracterização das amostras.

## 3.1 Preparação dos vidros

O vidro dissilicato de lítio ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ) ( $LS_2$ ) utilizado neste trabalho foi obtido com a composição molar nominal estequiométrica (33.3% *mol*  $Li_2O$ ). Este vidro foi preparado usando os reagentes carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ) (Aldrich Chem. Co., 99 + %) e sílica proveniente de quartzo moído (< 99,9%  $SiO_2$ ).

As amostras que foram utilizadas neste trabalho são provenientes de dois lotes de amostras. Devido ao grande número de experimentos realizados durante a investigação desta tese. Para diferenciar as amostras feitas em cada lote identificamos amostras do lote 1 através de  $L1$  e do segundo lote, de  $L2$ .

A fusão dos lotes foi realizada em um forno de aquecimento elétrico a 1450 °C durante 2 h, em cadinho de platina. Os fundidos foram vertidos e prensados entre

duas placas de aço inox, para obter um resfriamento rápido, evitando a cristalização, resultando num vidro em forma de barra visualmente homogêneo e sem bolhas.

Os procedimentos de fusão foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

O vidro proveniente do L1 foi submetido em forma de barra a um tratamento térmico para alívio das tensões. O dissilicato de lítio (L1) foi submetido à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12h e deixado resfriar dentro do forno até atingir a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Já o lote L2 foi submetido, para alívio das tensões, ao tratamento térmico de  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1h e deixado resfriar dentro do forno até atingir a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O procedimento realizado no lote L1 é tradicionalmente usado para alívio de tensões em vidros dissilicato de lítio [6, 7, 52]. Já o procedimento utilizado no L2 consiste em utilizar uma temperatura mais elevada para que o alívio das tensões seja mais rápido e, como o tempo é curto, não surjam núcleos nesta etapa, sabendo que o tempo de indução para nucleação do dissilicato de lítio é de  $\sim 1,9h$  [5].

A escolha da temperatura de tratamento das amostras utilizada neste trabalho se baseia em medidas de análise térmica e dados da literatura, conforme será discutido nas seções de análise térmica e retomado em resultados e discussões.

As amostras vítreas antes de serem cortadas foram analisadas com luz polarizada e não apresentaram regiões com tensões, podendo assim serem submetidas ao procedimento de corte.

As amostras foram cortadas em forma de um paralelepípedo de dimensões  $a = 2,6\text{ mm}$ ,  $b \cong 4,0\text{ mm}$  e  $c \cong 4,0\text{ mm}$ . Mantida a dimensão  $a = 2,6\text{ mm}$ , as amostras foram desgastadas com o auxílio de um rebolo diamantado preso em uma retífica. Essas amostras foram desgastadas até ficarem cilíndricas de altura  $a = 2,6\text{ mm}$  e diâmetro  $d = 3,0\text{ mm}$ , sendo estas dimensões as necessárias para o estudo em alta pressão com câmaras do tipo toroidal.

## 3.2 Alta Pressão

Primeiramente, será discutida a técnica de alta pressão e depois como aferir as pressões e temperaturas utilizadas nos experimentos.

### 3.2.1 Técnica de alta pressão

Os processamentos em altas pressões foram realizados usando câmaras do tipo toroidal [53]. Essas câmaras provêm das bigornas de Bridgman [54, 55] que foram construídas baseando-se no princípio de sustentação massiva, pelo qual uma pequena área em um material pode ser submetida a um valor de tensão três ou quatro vezes maior do que a sua resistência mecânica usual, desde que haja um grande suporte de material atrás de si. Uma pré-compressão na bigorna, produzida por uma série de anéis concêntricos, montados sob interferência, produz uma sustentação lateral adicional que permite aumentar ainda mais a capacidade de carregamento das bigornas.

Para gerar pressões elevadas, foram utilizadas câmaras projetadas para atingir pressão de  $\sim 8,0 \text{ GPa}$  e temperatura de  $2000^\circ\text{C}$ . Na figura 3.1, é apresentado um diagrama esquemático dos principais detalhes construtivos desse tipo de sistema.

Estas câmaras são compostas de duas metades cujas bigornas de metal duro (WC sinterizado com Co) apresentam um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide. Esse perfil permite um aumento do volume de material a ser processado, quando comparado com câmaras similares que usam bigornas planas, como as Bigornas de Bridgman [54, 55]. Na figura 3.2, é mostrado o par de câmaras toroidais logo após o processamento com o vidro dissilicato de lítio. Nesta figura também é possível visualizar a gaxeta após um processamento em altas pressões e altas temperaturas.

Neste sistema, altas pressões estáticas são obtidas pela aplicação direta de força mecânica a um meio transmissor de pressão dentro do qual localiza-se o material a ser processado [56].

Entre as duas metades simétricas da câmara é colocado um componente fun-

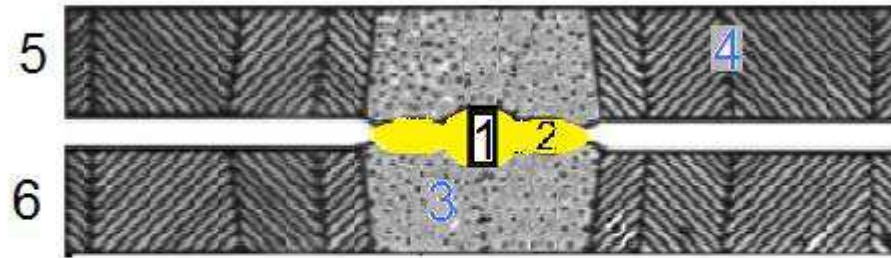


Fig. 3.1: Figura esquemática do sistema de câmaras toroidais. 1) Célula de reação/processamento, 2) Gaxeta, 3) núcleo de metal duro, 4) anéis de sustentação em aço, 5) câmara superior e 6) câmara inferior.

damental nesse tipo de sistema, denominado de gaxeta. A gaxeta, juntamente com a célula de reação (figura 3.3), possui funções múltiplas, atuando como selo mecânico, sustentação lateral dos pistões de metal duro, meio transmissor de pressão, isolante térmico e elétrico. A geometria utilizada propicia uma considerável sustentação e distribuição da pressão no interior da câmara, tornando possível obter-se pressões de até 10 GPa [56].

As gaxetas desempenham um papel muito importante durante os processamentos e, portanto, a sua fabricação requer cuidados especiais. Em particular, as gaxetas utilizadas neste trabalho foram fabricadas a partir de pó de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) misturado com 15% de alumina ( $Al_2O_3$ ) e 20% de ligante álcool polivinílico (PVA - Airvol 540), em relação ao peso destes materiais, na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Após um processo de secagem em temperatura de até  $60^\circ C$ , a fim de atingir umidade controlada de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, o pó é moído e peneirado. Pesa-se uma quantidade de material que permita compactar uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central, utilizando uma matriz apropriada e pressões de compactação da ordem de 0,2 GPa. Posteriormente, as gaxetas são secas



Fig. 3.2: Câmaras toroidais após um processamento em altas pressões e altas temperaturas.

a  $100^{\circ}\text{C}$  por uma hora em uma estufa.

No interior da gaxeta é montada a célula de reação/processamento (figura 3.3). A configuração desta célula é constituída de um forno resistivo de grafite, uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (hBN), que é um sólido macio transmissor de pressão, isolante elétrico e condutor térmico. Para aumentar a hidrostaticidade em experimentos realizados em temperatura ambiente, a cápsula utilizada pode ser de chumbo. A célula de reação ainda possui discos de pirofilite cuja função é de serem isolantes térmicos e dar estabilidade mecânica ao sistema.

O aumento de temperatura durante os processamentos em altas pressões é feito através da passagem de uma corrente elétrica elevada sobre o forno de grafite, que está isolado eletricamente da amostra pela cápsula de hBN.

A prensa utilizada neste trabalho foi de 400 toneladas. Um Variac é utilizado como fonte de tensão que alimenta um transformador de corrente de 400 espiras, gerando correntes que podem chegar a  $1000\text{ A}$ . Essa corrente passa pelo elemento resistivo de grafite aquecendo a amostra. A potência é o produto da corrente a qual

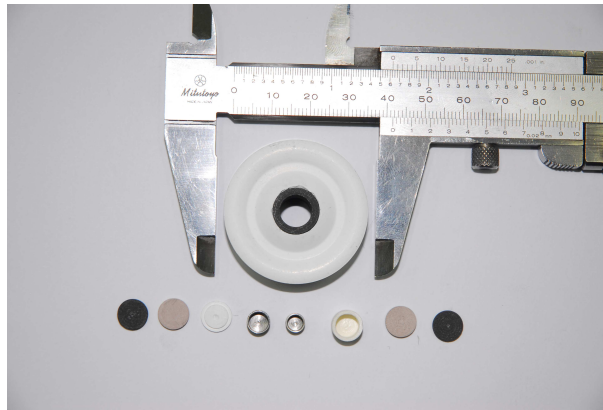


Fig. 3.3: Gaxeta com os elementos usados para montar a célula de reação.

está submetido o grafite pela diferença de potencial entre suas extremidades.

### 3.2.2 Calibração de pressão

A pressão à qual a amostra está submetida não pode ser obtida diretamente por razão simples entre força e área, em função da geometria complexa de aplicação de força que é usada. Em função disso, é feita uma calibração de pressão com materiais apropriados, buscando estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, a fim de que esta possa ser usada em processamentos posteriores.

Os materiais geralmente usados como calibrantes apresentam transições de fase em pressões bem conhecidas, que causam mudanças bruscas em sua resistividade elétrica. Neste trabalho, foram utilizados o bismuto e o itérbio como materiais calibrantes. O bismuto apresenta transições em  $2,5 \text{ GPa}$  e  $7,7 \text{ GPa}$  enquanto o itérbio apresenta transição em  $4 \text{ GPa}$  [57].

Para os experimentos de calibração de pressão, a principal alteração na configuração, em relação à usada para os processamentos, é um corte do cilindro de grafite em duas metades, que servirão de eletrodos para a medida elétrica. O esquema da montagem da célula de reação para a calibração de pressão pode ser visualizado na figura 3.4.



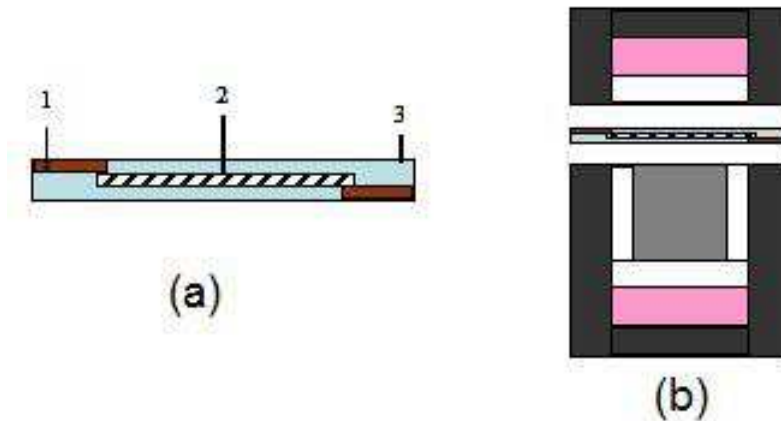


Fig. 3.4: Esquema da montagem experimental do calibrante de pressão. a) Detalhes do calibrante de pressão: 1-contato de cobre, 2-metal calibrante e 3-isolamento. b) Esquema da célula de reação para a calibração de pressão .

Durante o experimento de calibração, passa-se uma corrente elétrica constante através do calibrante gerando uma tensão  $V$ , que varia com a mudança da resistência elétrica, sendo esta, o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase. Na figura 3.5, é mostrada a curva de calibração de pressão com o calibrante bismuto, para as amostras do vidro dissilicato de lítio.

Observa-se as duas transições bem definidas para o calibrante bismuto. Quando a força aumenta, observa-se as transições de  $2,5 \text{ GPa}$  e  $7,7 \text{ GPa}$  em  $44 \text{ Tonf}$  e em  $233 \text{ Tonf}$ , respectivamente. Observam-se nesta mesma figura (3.5), as medidas elétricas feitas durante a diminuição da pressão.

Cabe resaltar que a calibração de pressão foi realizada para cada lote de gaxetas, bem como para cada lote de amostras.

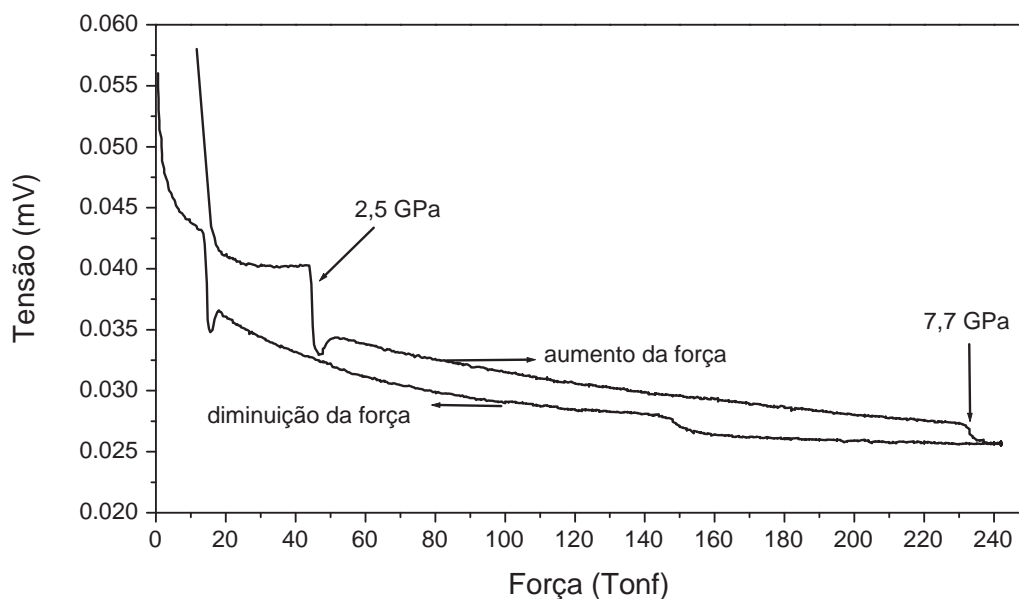


Fig. 3.5: Curva de variação da tensão em função da força aplicada usando bismuto como calibrante, para amostra do vidro dissilicato de lítio.

### 3.2.3 Calibração de temperatura

Após a calibração de pressão, usando o mesmo tipo de célula de reação, com uma gaxeta do mesmo lote para o qual foi calibrada a pressão, é feita a calibração de temperatura para esse conjunto. Para isso, foi utilizado um termopar de  $Pt - PtRh$  13% inserido de maneira que passe pelo centro da amostra, confinado em um tubo de alumina que faz o isolamento elétrico, tomando cuidado para que a junção do termopar fique bem no centro da amostra. Detalhes podem ser visualizados na figura 3.6.

Após submeter o conjunto à pressão desejada, aumenta-se sistematicamente a potência elétrica e estabelece-se uma correlação entre esta e a temperatura no interior da amostra, onde fica a junção de medida do termopar, através da leitura da tensão gerada no termopar. Na figura 3.7, podem ser visualizadas três curvas de calibração de temperatura.

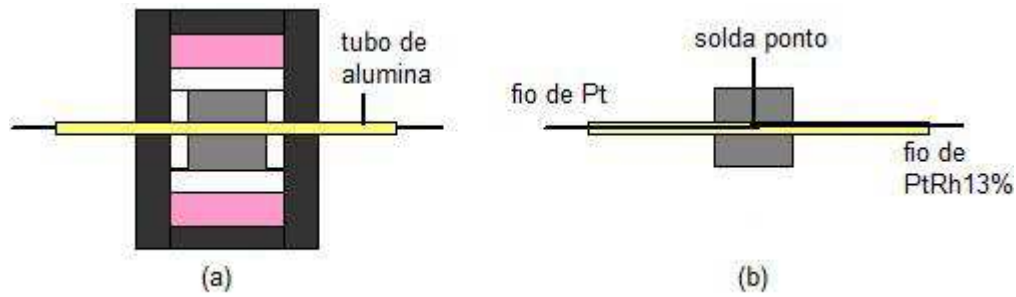


Fig. 3.6: a) Montagem para a calibração de temperatura e b) detalhe do posicionamento do termopar.

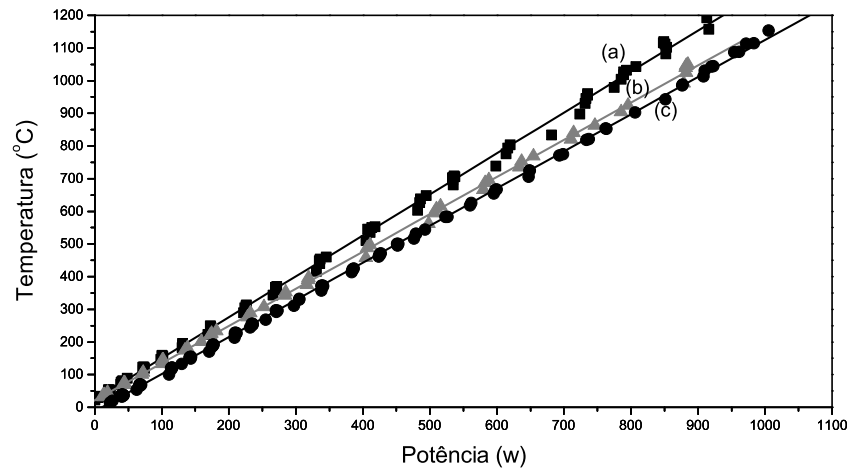


Fig. 3.7: Calibração de temperatura. a) 2,5 GPa, b) 4 GPa e c) 7,7 GPa

Na figura 3.7 observamos a dependência das curvas de calibração de temperatura com a pressão. As equações obtidas a partir dos ajustes dos pontos experimentais revelaram as seguintes relações entre potência e temperatura:

$$T_{2,5GPa} = 25 + 1,25 Q \quad (3.1)$$

$$T_{4GPa} = 21,9 + 1,14 Q \quad (3.2)$$

$$T_{7,7GPa} = -11,9 + 1,13 Q \quad (3.3)$$

Nestas equações,  $Q$  é a potência dada em  $W$ , e  $T$  é dada em  $^{\circ}C$ . Cabe ressaltar que para a obtenção da mesma temperatura, à medida que a pressão aumenta, é

necessário fornecer uma potência maior ao sistema.

Após a obtenção das curvas de calibração de pressão e de temperatura, as amostras são processadas controlando somente a força e a potência elétrica aplicadas durante o tempo de processamento desejado.

### 3.3 Análise térmica diferencial

Análise térmica diferencial, também conhecida pela sigla DTA (“Differential Thermal Analysis”), consiste na medida da diferença de temperatura entre a amostra em relação a um material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a idênticos tratamentos térmicos. A resposta obtida por tal análise é um gráfico da diferença de temperatura versus a temperatura da referência. Os eventos térmicos são caracterizados neste gráfico como mudanças abruptas de inclinação para transições de fase de segunda ordem, e por picos ou vales para transições de primeira ordem. Como exemplo de transição de fase de segunda ordem citamos a transição vítrea, e de transição de fase de primeira ordem, a cristalização [58].

Análise térmica é definida como a medida das mudanças nas propriedades físicas de uma substância em função da temperatura enquanto a substância está sujeita a um tratamento térmico [58]. Duas técnicas são comuns quando se trabalha com vitrocerâmicas: a análise térmica diferencial (DTA) [10–12] e a calorimetria diferencial de varredura, ou DSC (“differential scanning calorimetry”) [59, 60]. Estas técnicas permitem determinar em qual faixa de temperatura ocorre a transição vítrea, as temperaturas mais adequadas para cristalização e a temperatura de fusão.

No presente trabalho, foi utilizado o equipamento de análise térmica diferencial DTA-50 da marca Shimadzu instalado no LAPMA/IF/UFRGS, que atinge temperatura de  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  com taxas de aquecimento desde décimos de graus até dezenas de graus, permitindo assim uma vasta possibilidade de experimentos. As taxas de aquecimento utilizadas foram de  $5$ ,  $10$  e  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  com atmosfera inerte de nitrogênio.

## 3.4 Propriedades mecânicas e medidas de indentação instrumentada

As propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade foram determinados pela técnica de “indentação” instrumentada [61].

Esta técnica é muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas de materiais em geral. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material (carregamento), controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração por meio de sensores. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e após esse tempo transcorrido, ela é retirada. O tempo, em segundos, é controlado em três estágios: no carregamento, em carga máxima e no descarregamento.

As principais vantagens desta técnica, em relação aos métodos convencionais de medição de dureza, são a possibilidade de medir propriedades elásticas tal como o módulo de elasticidade do material e de dispensar a visualização da impressão residual plástica para a medição da área real do contato.

A Figura 3.8 mostra um registro do ensaio, o qual geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o material é carregado a uma carga máxima  $P_{max}$ , a profundidade de penetração aumenta até um máximo  $h_{max}$  (curva de carregamento). No descarregamento, à medida que a carga aplicada vai sendo retirada, o material apresenta certa recuperação elástica  $h_c$  e uma curva de descarregamento é registrada. Quando a carga aplicada é nula, a profundidade final não será zero, e sim um valor  $h_f$ , devido à deformação plástica deixada pelo indentador no material.

Em um ensaio de medidas de “indentação” instrumentada, a dureza  $H$  é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, e é calculada por:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (3.4)$$

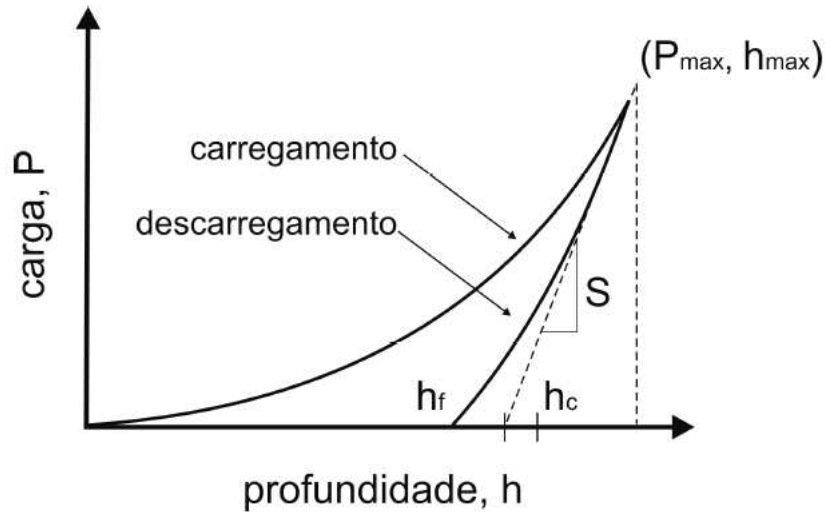


Fig. 3.8: Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ciclo de carregamento-descarregamento mostra os seguintes parâmetros: a profundidade de penetração máxima  $h_{max}$ , a profundidade de contato  $h_c$ , a profundidade final  $h_f$ , a rigidez elástica  $S$  e a recuperação elástica [62].

onde  $P_{max}$  é a carga máxima aplicada,  $h_c$  é a profundidade de contato e  $A(h_c)$  é a área de contato projetada. O estudo de Oliver e Pharr [61] mostra que o valor da dureza, utilizando a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante a definição convencional, na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão plástica residual.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é definido como sendo a medida da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica [63]. Portanto, quanto maior o módulo menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígido será o material [64].

Num teste de “indentação” instrumentada a resposta do material no início do descarregamento possui um comportamento elástico. O módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador - amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. Baseado em trabalhos de Sneddon [65], foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido,  $E_r$  [61]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S_{max}}{2\beta_i A(h_c)} \quad (3.5)$$

onde  $S_{max} = \frac{dP}{dh}$  é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na figura 3.8,  $A(h_c)$  é a área de contato projetada e  $\beta_i$  é um fator constante de correção da geometria do indentador (Tabela 2.1 [62]). O módulo de elasticidade reduzido considera os efeitos de indentadores não rígidos e está relacionado com o módulo de elasticidade do material e do indentador. Desta maneira, o módulo de elasticidade do material é determinado por:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (3.6)$$

onde  $E_r$  é dado pela equação 3.5,  $E_i$  e  $\nu$  são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador.

Pela técnica de “indentação” instrumentada a dureza e o módulo de elasticidade foram determinados. O equipamento utilizado nos ensaios foi um Nanoindenter XP da MTS Systems Corporation, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Os ensaios foram realizados com umidade controlada de 50% e temperatura ambiente de  $22 \pm 0,5^\circ C$ . As cargas empregadas nos ensaios foram de  $400mN$  e utilizados 8 ciclos de carregamento-descarregamento. Durante a “indentação” o tempo de carregamento foi de 15 s, o tempo de descarregamento foi 15 s, e entre o ciclo de carregamento e descarregamento a carga foi mantida constante por um período de 10 s. As pontas utilizadas foram: Berkovich e canto de cubo. A determinação da dureza e do módulo de elasticidade foram feitas pelo método de Oliver e Pharr, descrito brevemente acima e encontrado na referência [61].

## 3.5 Espectroscopia Raman

Moléculas e sólidos são constituídos de átomos unidos por interações de natureza coulombiana. Para arranjos periódicos de átomos e moléculas, existem mo-

dos normais de vibração coletiva do sistema. Esses modos normais são como as impressões digitais do conjunto de átomos ou moléculas, característicos daquela configuração específica.

A espectroscopia Raman permite obter informações sobre os modos de vibração do material, utilizando fonte incidente e óptica de coleção na faixa do visível.

O princípio da técnica de espectroscopia Raman consiste na incidência de radiação monocromática na amostra e na análise da radiação espalhada inelasticamente, ou seja, com energia diferente da incidente. Mais de 99% da radiação incidente é espalhada com a mesma energia incidente, o chamado espalhamento *Rayleigh*. Então, uma pequena fração da energia incidente afeta os modos vibracionais da amostra, excitando-os ou fazendo-os retornarem ao estado fundamental, no caso de já estarem excitados.

As energias características dos modos vibracionais de uma dada configuração espacial de átomos são iguais à diferença entre a energia incidente e a energia espalhada pela amostra, chamada de *deslocamento Raman*. Portanto, o deslocamento Raman é independente da energia e do comprimento de onda do laser incidente. Esta característica é importante, pois permite distinguir as contribuições de emissão por luminescência das contribuições de espalhamento Raman, já que a luminescência está diretamente relacionada à faixa de comprimento de onda medida, e o espectro Raman não.

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar localmente a composição de estruturas das vitrocerâmicas. Os espectros foram obtidos em sistema micro Raman, construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS - LAPMA, composto de um laser de He-Ne com potência de 10 mW e comprimento de onda de  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , acoplado a um microscópio Olympus utilizado para a focalização do feixe de laser sobre uma região da amostra da ordem de alguns micrometros ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) e coletar a radiação retroespalhada. Essa radiação, após passar por um filtro tipo Super-Notch Plus para eliminar a linha de excitação do laser, é analisada com o uso de um monocromador



(Jobin Ivon HR 320). O detector acoplado na saída desse monocromador é do tipo CCD (Charged Coupled Device) de 1024 canais, refrigerado a nitrogênio líquido.

### 3.6 Difração de Raios-x

O uso da técnica de difração de raios-x para a análise de materiais é bem consolidado e seus fundamentos são discutidos em diversos textos clássicos na literatura [66, 67]. No presente trabalho, para as medidas de difração de raios-X, utilizou-se um Difratorômetro Siemens, Kristalloflex D500, operado com um tubo de cobre  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$  e monocromador de grafite no feixe secundário. Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular  $10^\circ - 80^\circ$  com um tamanho de passo de  $0,05^\circ$ .

### 3.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As medidas de absorção no infravermelho (IR) foram realizadas em pressão e temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro FT-IR Bomem, modelo MB100, disponível no LAPMA. Espectros na faixa de  $350 - 4000\text{ cm}^{-1}$  foram obtidos para amostras monolíticas do dissilicato de lítio. Os espectros de transmitância versus comprimento de onda foram obtidos com 50 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.8 Propriedades ópticas - índice de refração e UV-Vis

As medidas de índice de refração das amostras submetidas à alta pressão em temperatura ambiente e em alta temperatura foram realizadas pela técnica da elipsometria espectral usando um Elipsometro SOPRA GES-5E com um acessório de microfioxe para focalizar o feixe de luz na amostra.

As medidas foram realizadas na região de comprimento de onda de  $0,25$  até

0,85 $\mu$ m. Para o cálculo do índice de refração foi utilizado software de análise de ellipsometria (WinElli). Detalhes adicionais podem ser obtidos na referência [68].

Estudos complementares de absorção de luz foram realizados por transmitância utilizando o equipamento Carry na faixa de 200-2550nm, a qual é denominada UV-Vis. Neste caso, amostras submetidas a AP e temperatura ambiente foram polidas dos dois lados e espectros de absorção foram obtidos por luz transmitida.

As medidas realizadas no elipsômetro e no “carry” foram realizadas no Laboratório de Lazer e Óptica do Instituto de Física da UFRGS.

### 3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-x (XPS)

Com a técnica de XPS é possível obter informações sobre o ambiente químico de cada elemento presente numa determinada amostra. Esta técnica consiste em iluminar a amostra com raios-x e registrar o espectro em energia dos fotoelétrons emitidos [69].

Quando um fóton incide num átomo pode ser espalhado por um elétron com perda parcial de energia (efeito Compton), ou pode transferir toda a energia para um elétron, provocando a emissão desse elétron. Este processo é conhecido como fotoemissão e é a base da técnica de XPS.

A física envolvida no processo pode ser descrita pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (3.7)$$

onde  $BE$  é a energia de ligação do elétron no átomo,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes,  $KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e  $\Phi_A$  é a função trabalho da amostra. A energia de ligação, que contém informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão é calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (valor conhecido),  $KE$  (determinado pelo experimento) e  $\Phi_A$  (conhecido para cada material) [70].

Para cada elemento químico existe uma energia de ligação associada a cada orbital atômico mais interno, ou seja, cada elemento possui um conjunto característico de energias que corresponderão a picos no espectro de XPS. Obtêm-se informações de deslocamento químico coletando espectros de XPS em alta resolução, nos intervalos de energia de ligação correspondentes aos elementos presentes na amostra.

Neste trabalho, as medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies Sólidas da UFRGS, utilizando radiação de 1486.6 eV (emissão do  $AlK\alpha$ ). O anodo operou em 225W (15kV, 15mA). As regiões Si 2p, O 1s e Li 1s foram avaliadas em alta resolução. O ângulo de detecção do fotoelétron em relação à superfície da amostra foi fixado em  $53^\circ$  para todas as amostras. O sinal referente ao carbono em 284.6 eV foi usado como referência.

## 3.10 Metodologia

As amostras da vitrocerâmica dissilicato de lítio foram investigadas em dois conjuntos de experimentos.

O primeiro conjunto de experimentos consiste em submeter as amostras à alta pressão e temperatura ambiente (APTA). Este procedimento é conhecido como densificação. Posteriormente foram realizados os tratamentos térmicos em pressão atmosférica.

No segundo conjunto de experimentos as amostras foram submetidas simultaneamente à alta pressão e alta temperatura (APAT).

As pressões investigadas foram 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa, que correspondem aos valores utilizados na calibração de pressão, sujeitos a uma menor imprecisão.

As temperaturas utilizadas foram:

- TTA:  $455^\circ C$  por 2 h para nucleação seguido por  $610^\circ C$  por 0,5 h para crescimento dos cristais.
- TTB:  $500^\circ C$  por 2 h para nucleação seguido por  $610^\circ C$  por 0,5 h para crescimento dos cristais.

- TTC:  $455^{\circ}\text{C}$  por 2 h para nucleação seguido por  $610^{\circ}\text{C}$  por 2 h para crescimento dos cristais.
- TTD:  $475^{\circ}\text{C}$  por 5 h para nucleação seguido por  $540^{\circ}\text{C}$  por 10 h para crescimento dos cristais.

A escolha das temperaturas foram baseadas em trabalhos da literatura e em medidas de análise térmica. É conhecido que a taxa máxima de nucleação do dissilicato de lítio ocorre em torno de  $455^{\circ}\text{C}$  e o crescimento máximo em  $610^{\circ}\text{C}$ , por isso a escolha do tratamento TTA. Observou-se que em algumas amostras submetidas à alta pressão e temperatura de  $455^{\circ}\text{C}$  a taxa de nucleação era muito baixa, por isso foi utilizado o tratamento térmico TTB.

A escolha do tratamento térmico TTC teve por objetivo o favorecimento da cristalização completa da amostra à pressão atmosférica, servindo de referência.

A escolha de TTD teve por objetivo avaliar a região de temperatura intermediária entre a transição vítrea e a cristalização máxima, resultando em menores taxas de nucleação e crescimento comparado ao tratamento TTA.

Os valores de temperatura estarão no rodapé das páginas onde os tratamentos térmicos são citados, para facilitar a leitura.

Devido ao grande número de processamentos realizados, foi necessário utilizar dois lotes de amostras, denominados lote 1 (L1) e lote 2 (L2). Na apresentação dos resultados é feita referência ao lote específico pois, eventualmente, o fato das amostras serem de lotes distintos pode ocasionar diferentes comportamentos.

## Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão abordados e discutidos os resultados obtidos para a vitrocerâmica dissilicato de lítio ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ) ( $LS_2$ ). Resultados de caracterização estrutural e de propriedades serão analisados em função da pressão e temperatura.

### 4.1 Caracterização estrutural

#### 4.1.1 Efeito da alta pressão investigado por análise térmica

Amostras monolíticas de  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  do L1 foram submetidas a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa por 5 minutos à temperatura ambiente em cápsulas de hBN. Estas amostras, após processadas a pressões elevadas, foram submetidas a tratamentos térmicos em um equipamento de análise térmica diferencial (DTA) com taxas de aquecimento de  $5^\circ C/min$ ,  $10^\circ C/min$  e  $15^\circ C/min$  e atmosfera inerte de nitrogênio.

A figura 4.1 mostra curvas de DTA para taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min$  nas amostras monolíticas do dissilicato de lítio submetidas previamente a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa, comparadas à amostra não submetida à alta pressão.

Na figura 4.2, são apresentados os resultados das medidas de análise térmica para pressões de 1atm, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  e na figura 4.3, para a taxa de  $15^\circ C/min$ .

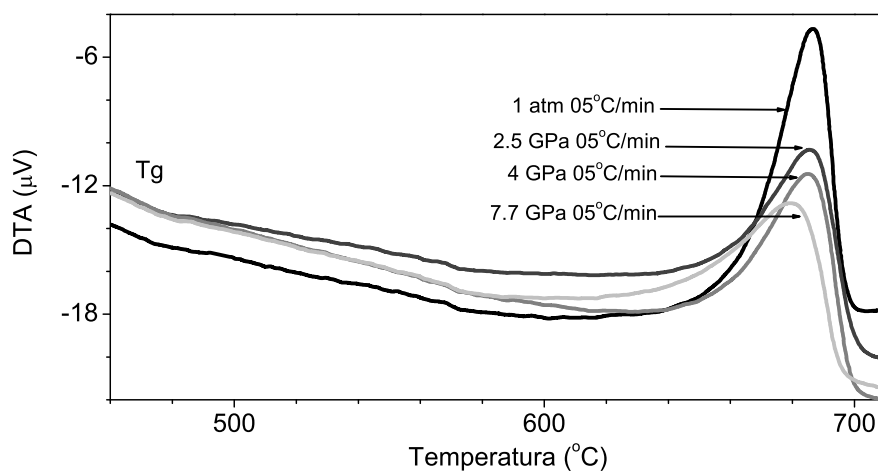


Fig. 4.1: Curvas de DTA da amostra  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2.5 GPa, 4 GPa e 7.7 GPa). Taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min$ .

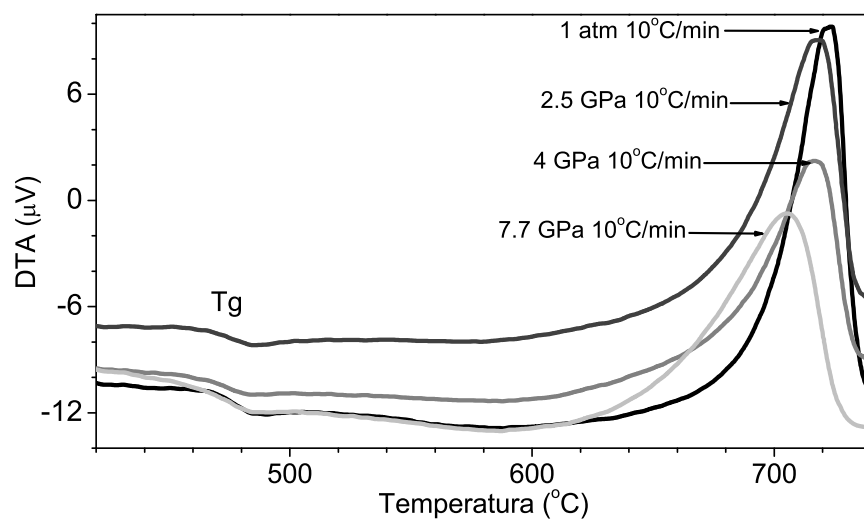


Fig. 4.2: Curvas de DTA da amostra  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa). Taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ .

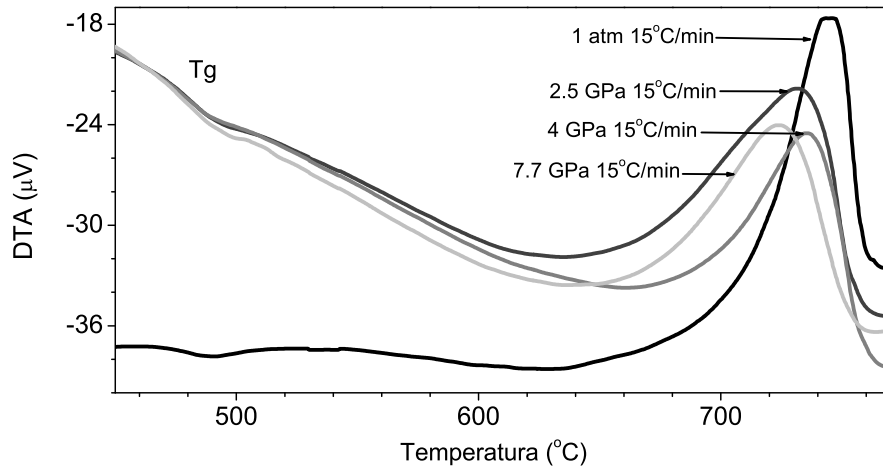


Fig. 4.3: Curvas de DTA da amostra  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ : pressão ambiente (1 atm) e submetidas previamente à alta pressão (2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa). Taxa de aquecimento de  $15^\circ C/min$ .

Analisando as medidas representadas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 vemos que a aplicação da pressão prévia afeta os resultados obtidos no DTA e há dependência com a taxa de aquecimento. O objetivo dessas medidas é investigar a influência da pressão nos dois fenômenos térmicos que ocorrem nas vitrocerâmicas: a temperatura de transição vítrea (pico endotérmico) e a temperatura de cristalização (pico exotérmico).

Detalhes da alteração que ocorre na temperatura de transição vítrea podem ser visualizados na figura 4.4. Esta figura mostra a transição vítrea,  $T_g$ , em função da pressão aplicada para o vidro  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  ( $LS_2$ ) para taxas de aquecimento de  $10^\circ C/min$ . Observa-se que o valor de  $T_g$  para a amostra que não foi submetida previamente à alta pressão apresenta-se bem definida, o que não ocorre para amostras submetidas à alta pressão, principalmente para amostras processadas em 7,7 GPa, onde o achatamento do pico na região de  $T_g$  fica evidente.

Para quantificar as alterações provocadas pela aplicação da pressão prévia na temperatura de cristalização,  $T_p$ , o critério da derivada máxima foi empregado nas medidas mostradas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3. A figura 4.5 apresenta os valores

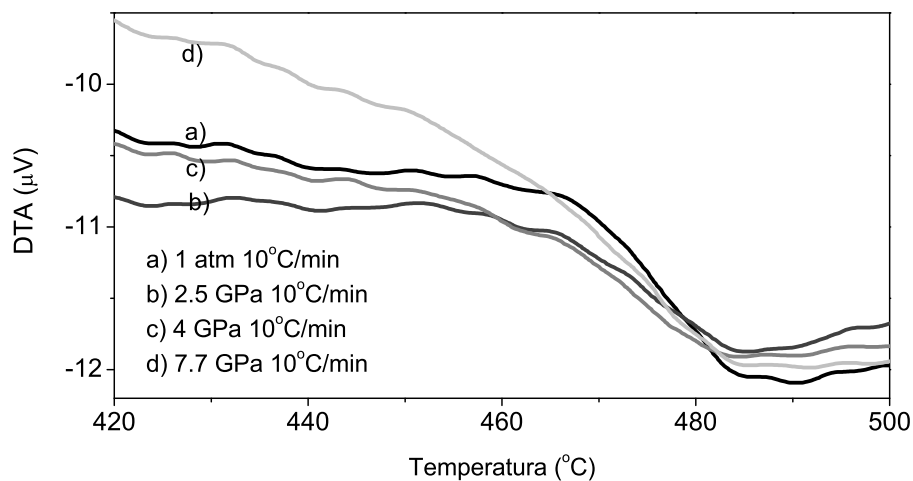


Fig. 4.4: Transição vítrea ( $T_g$ ) para amostras monolíticas não submetidas à alta pressão (1atm) e amostras submetidas a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa. Taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

de  $T_p$  em função da pressão e da taxa de aquecimento.

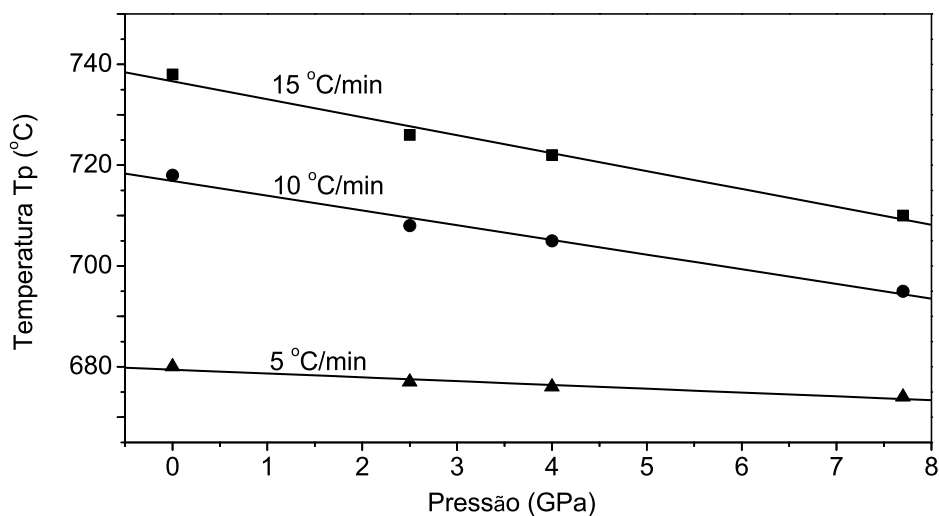


Fig. 4.5: Temperatura de início do pico,  $T_p$ , para o  $\text{LS}_2$  em função da pressão para diferentes taxas de aquecimento no DTA.

Para a taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  o efeito da pressão não é muito evidenciado. No entanto, para as taxas mais rápidas,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , o efeito é claramente



observado. O início do pico de cristalização do  $LS_2$  é deslocado para temperaturas menores nas amostras que foram submetidas previamente à alta pressão. Provavelmente, isso ocorre devido à densificação que ocorre durante o tratamento prévio em alta pressão. Nota-se que, com o aumento da pressão, o efeito da taxa de aquecimento no valor de  $T_p$  torna-se menos pronunciado.

Para as amostras não processadas em alta pressão, o valor de  $T_p$  aumenta consideravelmente com o aumento da taxa de aquecimento uma vez que o tempo que a amostra permanece em cada valor de temperatura é menor e, portanto, a cinética de crescimento é menor. Para taxas lentas de aquecimento, o valor de  $T_p$  é menor já que o tempo maior de aquecimento favorece a cinética de cristalização. O mesmo comportamento é observado em função da taxa de aquecimento para amostras previamente processadas em altas pressões. Entretanto, o aumento de  $T_p$  para a maior taxa de aquecimento investigada foi consideravelmente menor, por exemplo, para amostras processadas a  $7,7\text{ GPa}$  do que para a amostra não pressionada. Esta diferença pode estar relacionada a mudanças estruturais induzidas pela pressão, as quais favoreceriam a cristalização, reduzindo a barreira cinética.

A partir da temperatura de cristalização,  $T_p = T_c$ , em função da taxa de aquecimento é possível calcular a energia de ativação  $E$  do processo de cristalização, através do método proposto por Kissinger [13], que consiste em fazer um ajuste linear do gráfico  $\ln\frac{\Phi}{T_c^2}$  em função do inverso da temperatura, isto é

$$\ln\frac{\Phi}{T_c^2} = -\frac{E}{RT} \quad (4.1)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ( $R = 8,314\text{ J/mol.K}$ ) e  $\Phi$  é a taxa de aquecimento utilizada nos experimentos de análise térmica. Este modelo é válido para nucleação homogênea.

Aplicando a equação 4.1 aos resultados representados na figura 4.5 e calculando o valor de  $E$  a partir do coeficiente angular do gráfico  $\ln\frac{\Phi}{T_c^2}$ , são obtidos os valores de energia de ativação para cada amostra, apresentados na figura 4.6.

Os resultados para a energia de ativação obtidos para amostras monolíticas

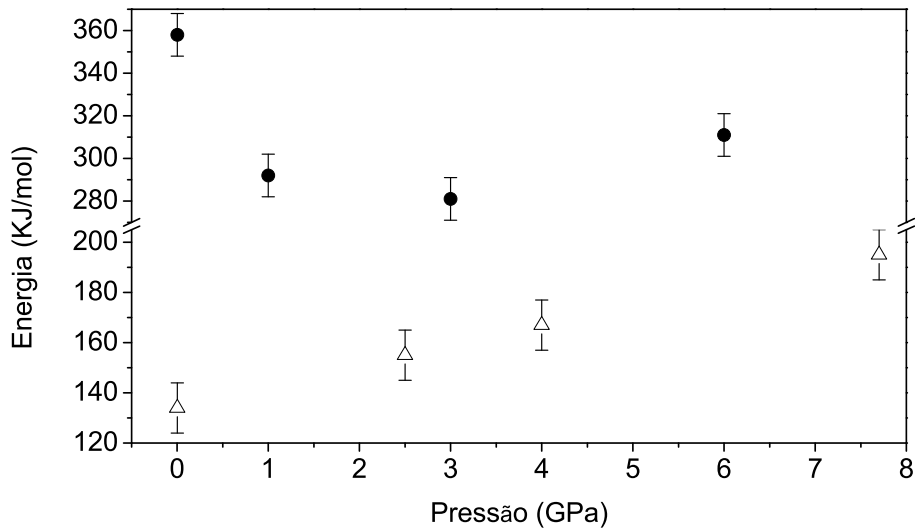


Fig. 4.6: Energia de ativação para a cristalização obtida pelo método de Kissinger [13].  $\triangle$  Amostras monolíticas de dissilicato de lítio,  $\bullet$  Valores obtidos da referência [29] para amostras em pó.

do dissilicato de lítio processadas previamente em alta pressão e temperatura ambiente são comparadas com os obtidos por Fuss et al. [29] para amostras em forma de pó. Cabe ressaltar que os autores submeteram amostras monolíticas à alta pressão em temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posteriormente realizaram as medidas de análise térmica com amostras em pó. Os resultados obtidos por Fuss et al. [29] sugerem que a energia de ativação não tem um comportamento linear com a variação de pressão (ver figura 4.6). Dos valores apresentados pelos autores a energia de ativação decresce para amostras submetidas a  $1\text{ GPa}$  em comparação com a amostra não submetida à alta pressão. Quando a pressão é aumentada para  $3\text{ GPa}$  ocorre uma leve diminuição do valor da energia de ativação e, ainda, pelos resultados dos autores, com o aumento da pressão prévia para  $6\text{ GPa}$ , a energia de ativação aumenta.

Os resultados obtidos neste trabalho para a energia de ativação do dissilicato de lítio, por outro lado, apresentam um comportamento praticamente linear com a pressão.

Cabe ressaltar que os valores obtidos por Fuss et al. [29] referem-se a amostras

em pó, as quais apresentam uma fração consideravelmente maior de superfície em comparação à amostra monolítica usada no presente trabalho. As superfícies dos grãos representam sítios preferenciais de nucleação e devem, portanto, afetar a energia de ativação.

#### 4.1.2 Efeito de alta pressão à temperatura ambiente e tratamento térmico posterior investigado por microscopia óptica, espectroscopias Raman e infravermelho e difração de raios-x

Para investigar o efeito da aplicação da pressão prévia na cristalização do dissilicato de lítio, um conjunto de amostras do lote L1 foi submetido a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa com meio transmissor de pressão de hBN. Essas amostras, juntamente com a amostra não submetida à alta pressão, foram submetidas simultaneamente ao tratamento térmico TTD<sup>1</sup> em um forno tubular. Trabalhos da literatura para o dissilicato de lítio sugerem que a máxima nucleação ocorre em 455 °C e o crescimento máximo em 610 °C [7, 19]. No presente trabalho, utilizou-se as temperaturas de 475 °C para nucleação e 540 °C para crescimento dos cristais, para que a nucleação e crescimento dos cristais fosse menos eficiente (evitando cristalização total das amostras).

Para avaliação do efeito da pressão, após o tratamento térmico, as superfícies das amostras foram polidas e examinadas por microscopia óptica e espectroscopia Raman.

A figura 4.7 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica para amostras submetidas previamente a diferentes valores de pressão e posteriormente, ao tratamento térmico TTD<sup>1</sup>. Os resultados sugerem que o tamanho dos cristais formados nas amostras diminui com o aumento da pressão prévia aplicada.

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

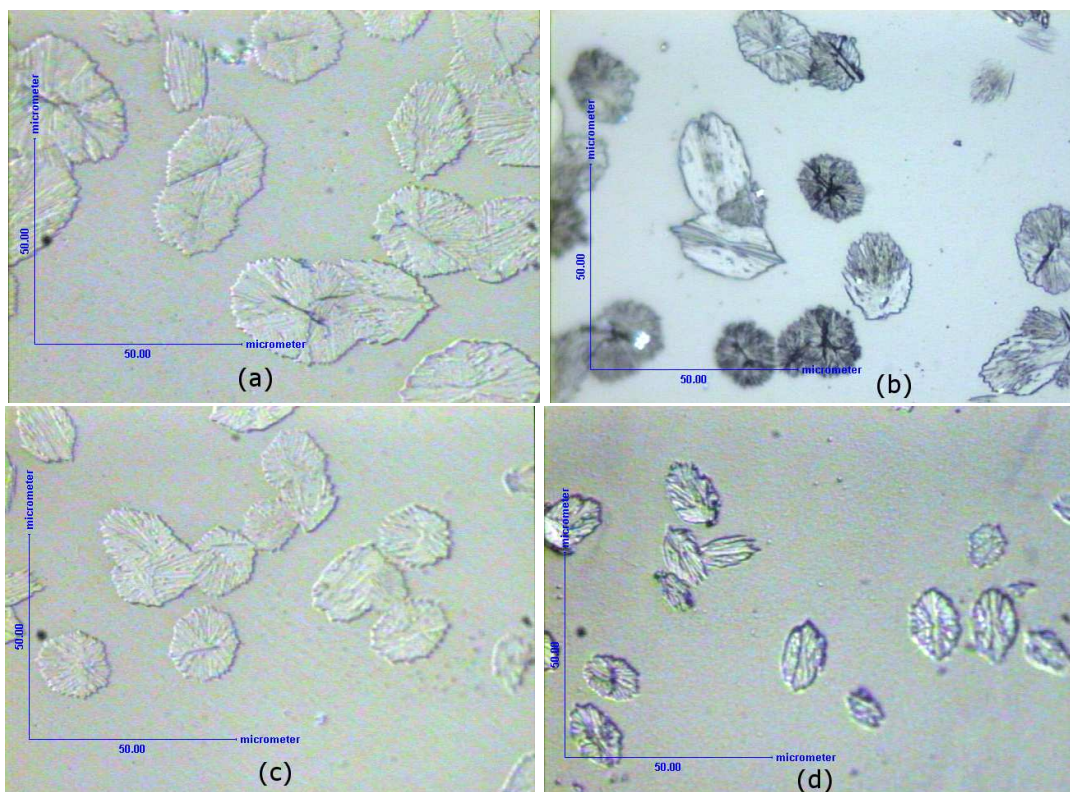


Fig. 4.7: Imagens obtidas por microscopia óptica para amostras do dissilicato de lítio submetidas previamente a diferentes pressões e, posteriormente, ao tratamento térmico TTD em pressão ambiente. Valores das pressões utilizadas a) 1 atm, b) 2,5 GPa, c) 4 GPa e d) 7,7 GPa.

A amostra processada em 7,7 GPa apresentou microtrincas em seu interior, como mostrado na figura 4.8. As microtrincas foram observadas em algumas regiões da amostra e podem ser visualizadas após a remoção da camada superficial. Considerando regiões afastadas das que possuem as microtrincas foi calculada a densidade de nucleação desse conjunto de amostras. A figura 4.9 mostra esses resultados em função da pressão aplicada.

Após o tratamento térmico, a nucleação e o crescimento dos cristais em torno das trincas são significativamente altos em comparação com as outras regiões.

Os espectros Raman obtidos para este conjunto de amostras podem ser visualizados na figura 4.10. Observa-se picos semelhantes e bem definidos. Os picos na região entre  $410 - 550 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de flexão vibracionais do  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  e o pico em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento do  $\text{Si} - \text{O}$  [8].

Os resultados de espectroscopia Raman revelam que a aplicação prévia de pressão, antes do tratamento térmico, não altera o arranjo de átomos durante a cristalização.

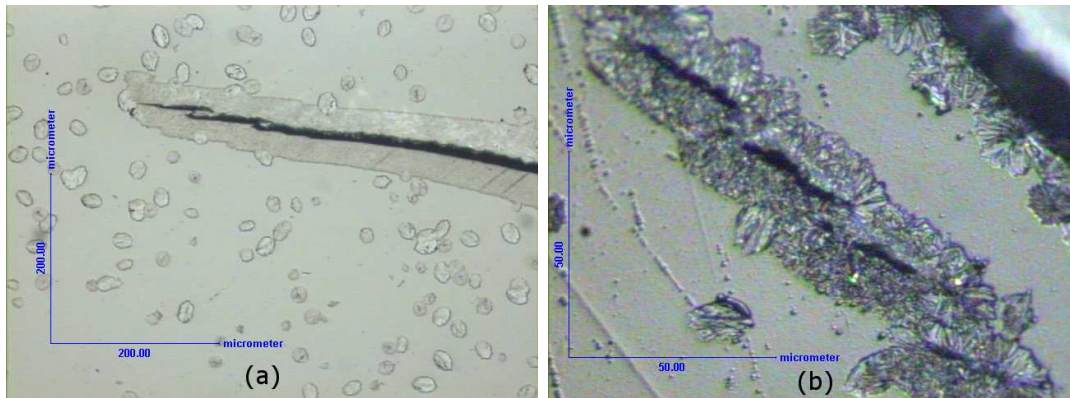


Fig. 4.8: (a) Microtrincas induzidas pela aplicação da pressão de 7,7 GPa e posterior tratamento térmico TTD. (b) Maior ampliação das regiões das microtrincas, revela nucleação anômala e grãos em torno das trincas.

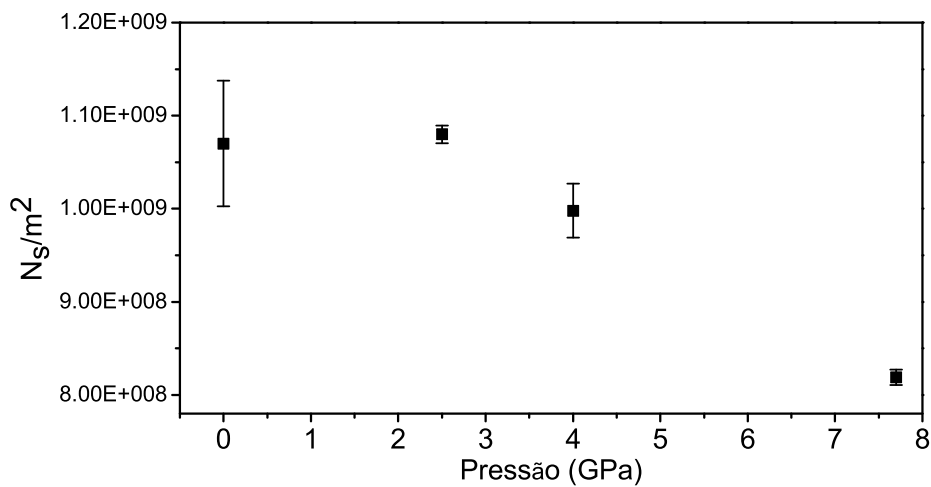


Fig. 4.9: Densidade de nucleação em função da pressão após o tratamento térmico TTD<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

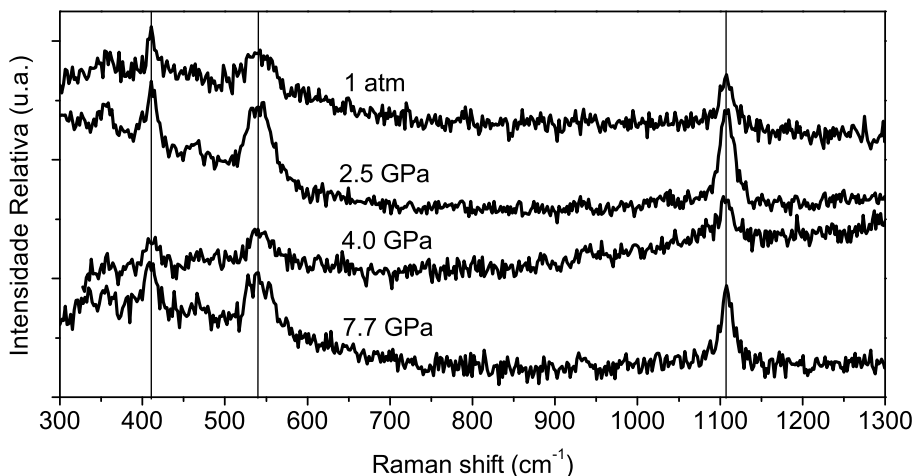


Fig. 4.10: Espectro Raman para amostras de  $LS_2$  submetidas previamente à alta pressão e, posteriormente, ao tratamento térmico TTD<sup>1</sup>.

Um segundo conjunto de amostras do L2, monolíticas, foi submetido a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa em temperatura ambiente utilizando o chumbo como meio transmissor de pressão, com o objetivo de investigar o efeito da pressão nas bandas de absorção.

A figura 4.11 mostra os espectros de infravermelho (IR) das amostras submetidas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa em cápsulas de chumbo e temperatura ambiente comparativamente à amostra virgem. Não são observadas mudanças significativas nas bandas de absorção das amostras submetidas à alta pressão em temperatura ambiente. Portanto, não é possível identificar efeito da densificação no espectro vibracional das amostras. As bandas de absorção de amostras tratadas termicamente em pressão atmosférica e alta pressão serão discutidas conjuntamente na próxima seção.

A figura 4.12 mostra o difratograma para uma amostra do L2 submetida a um longo tratamento térmico (TTC<sup>1</sup>) à pressão ambiente. Com o auxílio do banco de dados do *software Search Match*, foi identificada a fase monoclinica do dissilicato

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

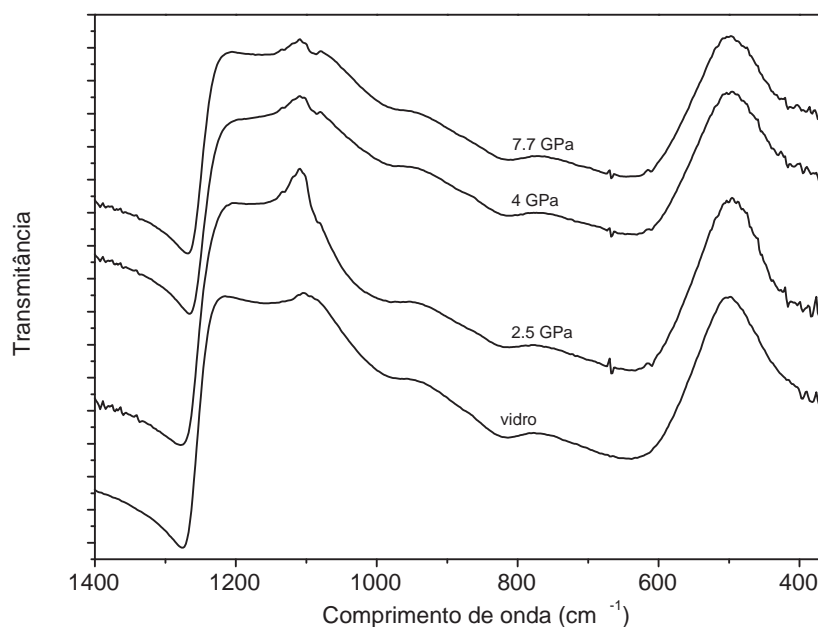


Fig. 4.11: IR das amostras submetidas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa em temperatura ambiente, comparadas com o vidro virgem.

de lítio (JCPDS# 010-72-0102,  $Li_2Si_2O_5$ ), correspondente à cristalização completa da amostra.

A figura 4.13 mostra o difratograma da amostra submetida à 2,5 GPa em temperatura ambiente e posteriormente, em pressão atmosférica, submetida ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup>. Neste caso, foi identificada a mesma fase monoclinica do disilicato de lítio (JCPDS# 010-72-0102,  $Li_2Si_2O_5$ ).

A figura 4.14 mostra os difratogramas das amostras submetidas a 4 GPa e 7,7 GPa em temperatura ambiente e, posteriormente, em pressão atmosférica, submetidas ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup>.

Observa-se da figura 4.14 que a fase formada tanto para a amostra submetida previamente a 4 GPa (figura 4.14.a), quanto para a amostra submetida a 7,7 GPa

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.



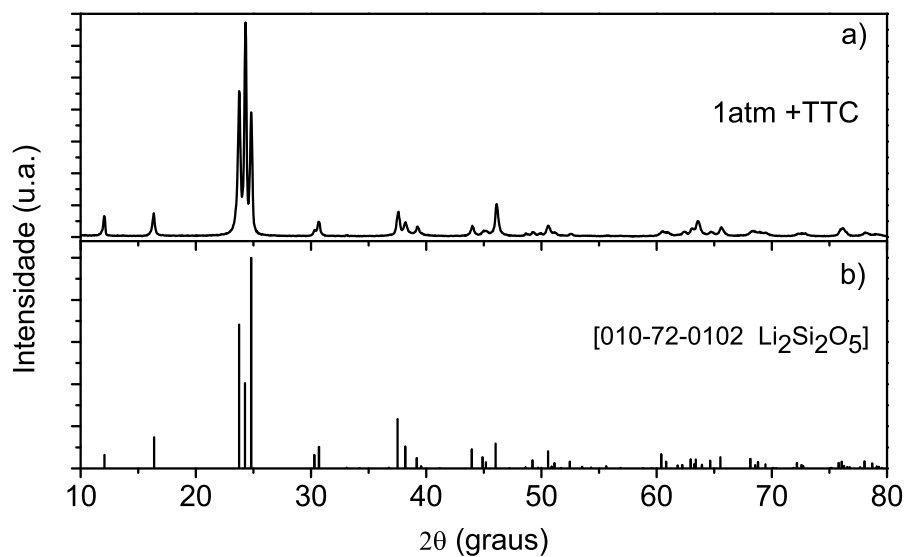


Fig. 4.12: a) Difratograma da amostra tratada termicamente em pressão atmosférica em  $455^{\circ}\text{C}$  por 2h seguido por  $610^{\circ}\text{C}$  por 2h (TTC<sup>1</sup>), e b) identificação da fase formada.

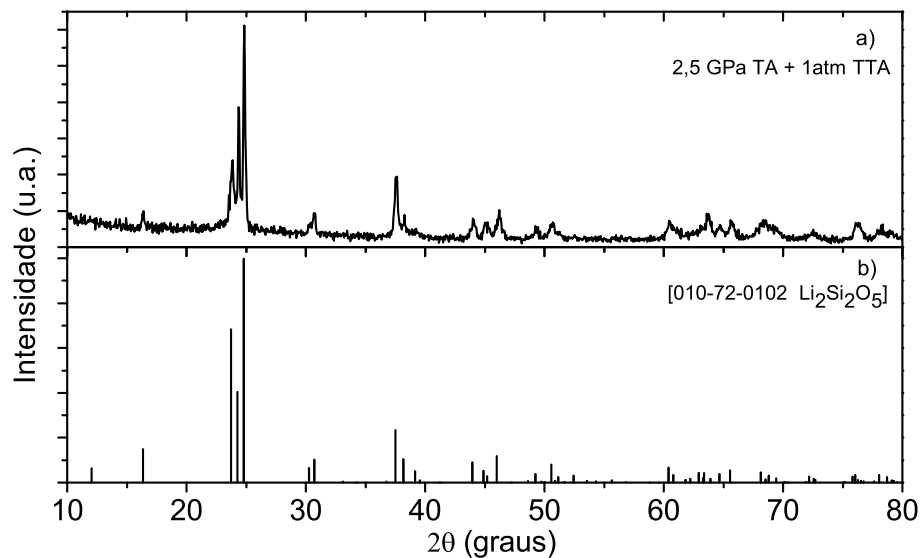


Fig. 4.13: Difratograma de raios-x das amostras processadas a 2,5 GPa e temperatura ambiente. Após o alívio da pressão a amostra foi submetida ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup> em pressão ambiente. a) 2,5 GPaTA + 1 atmTTA, b) identificação da fase formada.



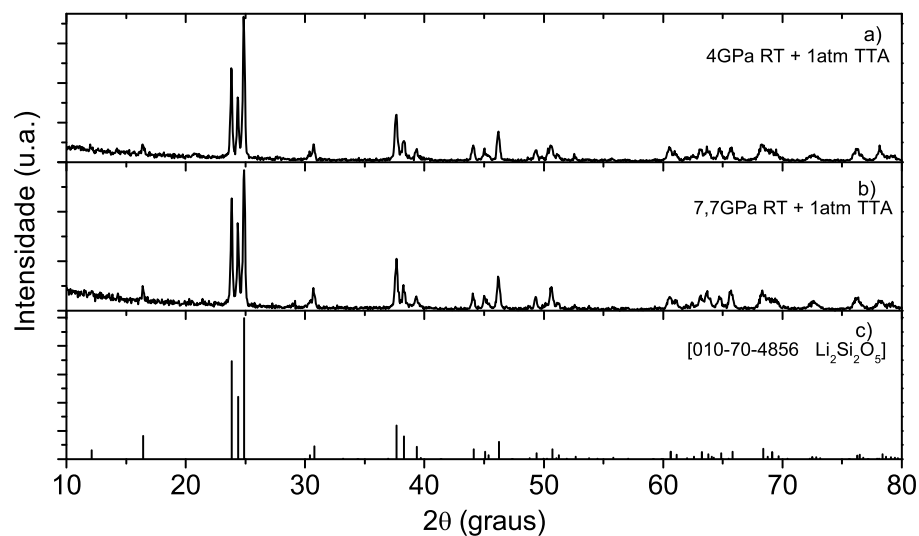


Fig. 4.14: Difratograma de raios-x das amostras processadas a 4 GPa e 7,7 GPa e temperatura ambiente. Após o alívio da pressão as amostras foram submetidas ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup> em pressão ambiente. a) 4 GPaTA + 1atmTTA, b) 7,7 GPaTA + 1atmTTA, c) identificação da fase formada.

(figura 4.14.b) é a fase ortorrômbica do dissilicato de lítio (JCPDS# 010-70-4856,  $Li_2Si_2O_5$ ).

Os resultados de difração de raios-x para as amostras submetidas à 4 GPa e 7,7 GPa em TA e posterior tratamento TTA<sup>1</sup> em pressão ambiente, indicam que a pressão é a responsável pelas mudanças na estrutura desta vitrocerâmica, e, isso é possível devido à liberdade estrutural deste tipo de material [8, 27].

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

### 4.1.3 Efeito da alta pressão e alta temperatura aplicados simultaneamente, investigado por difração de raios-x, espectroscopias Raman e infravermelho e microscopia óptica

Outra série de experimentos foi realizada submetendo as amostras simultaneamente à alta pressão e altas temperaturas. Foram utilizadas duas temperaturas, uma para promover a nucleação e outra para o crescimento dos cristais, a exemplo do procedimento utilizado nos tratamentos térmicos em pressão ambiente.

A figura 4.15 mostra os difratogramas das amostras tratadas termicamente por tempos mais curtos (TTA<sup>1</sup>) em pressão atmosférica e em 2,5 GPa.

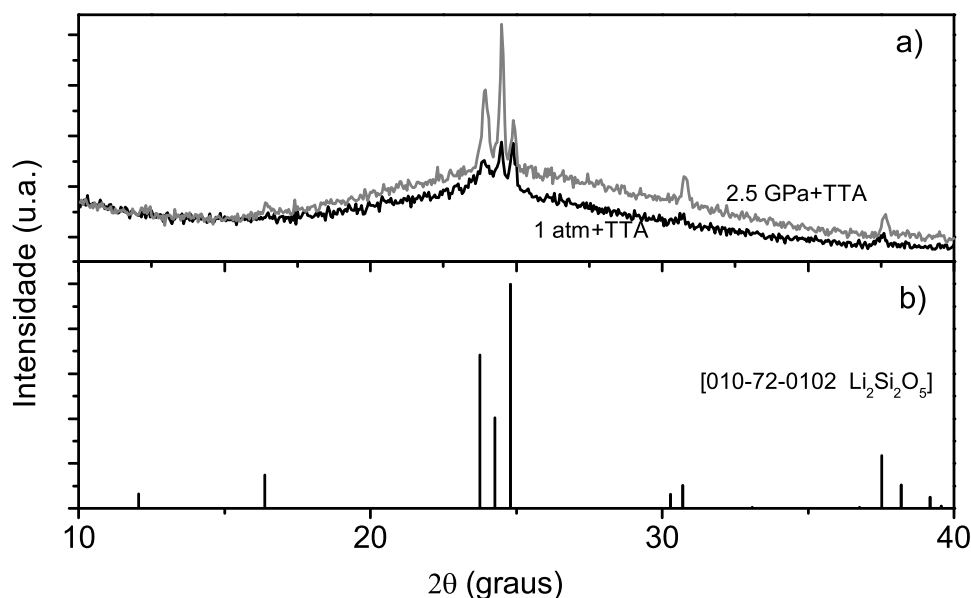


Fig. 4.15: a) Difratograma de raios-x das amostras processadas a 1 atm e 2,5 GPa e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup>, b) identificação da fase formada.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

Podemos ver nos dois difratogramas da figura 4.15 que ambos são similares. Os resultados mostram que uma fração original do vidro foi transformada na vitrocerâmica dissilicato de lítio com fase monoclinica (JCPDS# 010-72-0102,  $Li_2Si_2O_5$ ). Neste caso, o halo observado indica que grande parte da vitrocerâmica ainda continua amorfa, indicando pouca fração cristalizada.

Nota-se que a diferença dos difratogramas da amostra tratada termicamente em pressão atmosférica e apresentadas nas figuras 4.12 e 4.15, deve-se ao tempo utilizado para o crescimento dos cristais. No primeiro caso o tempo é muito maior que no segundo. A diminuição no tempo foi utilizado para comparar os resultados com experimentos em alta pressão. Tempos mais curtos em experimentos em alta pressão justificam-se devido à preservação do sistema de aplicação de alta pressão e para detectar possíveis mudanças originadas pela aplicação de pressão nos estágios iniciais de nucleação e crescimento de cristais.

A figura 4.16 mostra o difratograma da amostra submetida a  $2,5\text{ GPa}$  e simultaneamente ao tratamento térmico TTB<sup>1</sup>. Observa-se que o aumento da temperatura de nucleação favoreceu a cristalização, pois os picos do difratograma ficaram mais estreitos e a intensidade da parte amorfa diminuiu. A fase formada foi a mesma monoclinica.

A figura 4.17 mostra os difratogramas das amostras submetidas a  $4\text{ GPa}$  e simultaneamente aos tratamentos térmicos TTA<sup>1</sup> e TTB<sup>1</sup>. Estes difratogramas indicam que uma grande fração da amostra original amorfa foi transformada na fase cristalina ortorrômbica do dissilicato de lítio (JCPDS#010-70-4856,  $Li_2Si_2O_5$ ). Estes resultados indicam um favorecimento da cristalização em  $4\text{ GPa}$ , independente da temperatura de nucleação utilizada.

As mesmas condições de tempo e temperatura foram empregadas em processamentos a  $7,7\text{ GPa}$ . A figura 4.18 mostra os respectivos difratogramas. Parte da amostra é transformada de amorfa para cristalina que, neste caso corresponde ao

---

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTB:  $500^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5\text{ h} + 540^\circ\text{C}/10\text{ h}$ .

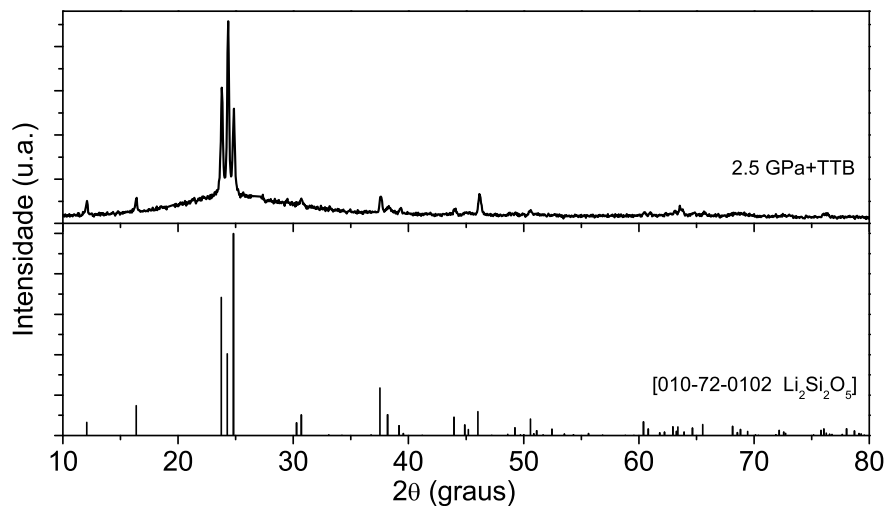


Fig. 4.16: a) Difratoograma de raios-x das amostras processadas a 2,5 GPa e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTB<sup>1</sup>, b) identificação da fase formada.

metassilicato de lítio,  $Li_2SiO_3$  JCPDS #000-29-0829.

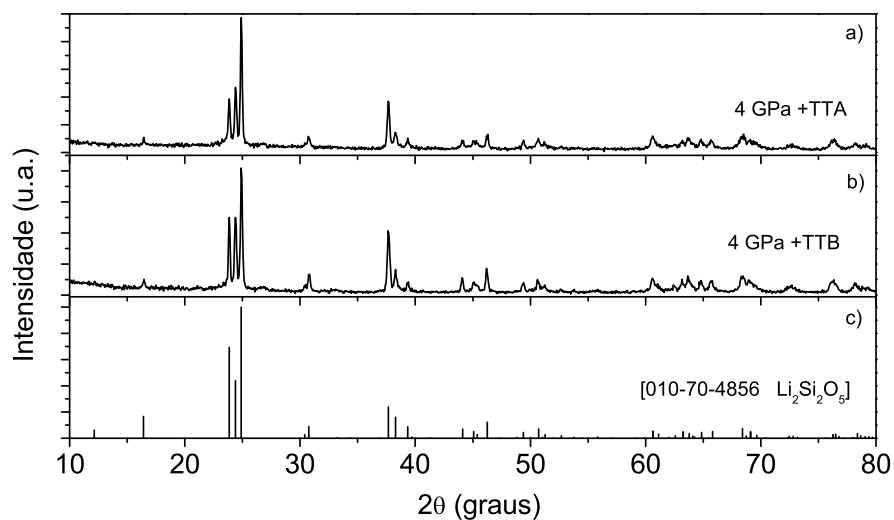


Fig. 4.17: Difratoograma de raios-x das amostras processadas a 4 GPa e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico a) TTA<sup>1</sup> e b) TTB<sup>1</sup> e c) identificação da fase formada.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

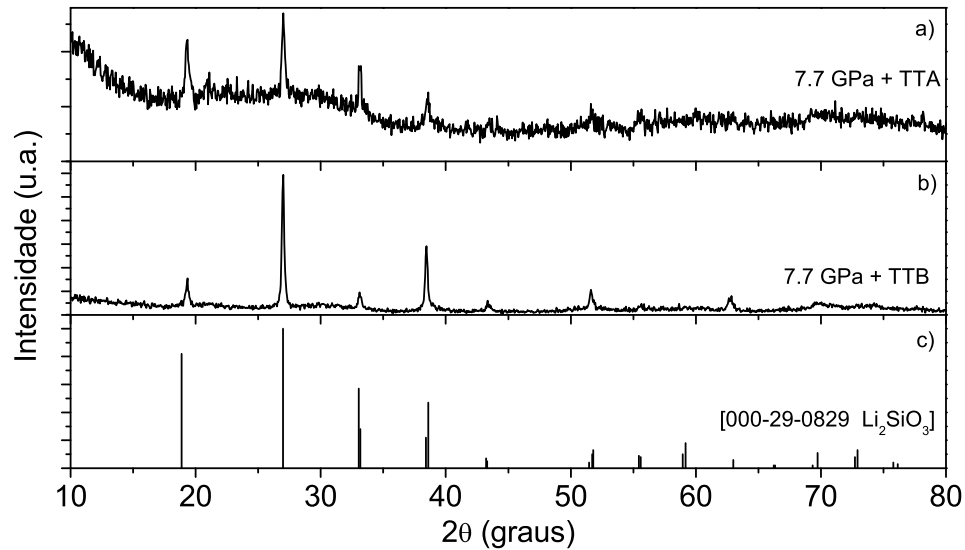


Fig. 4.18: Difratoograma de raios-x das amostras processadas a 7,7 GPa e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico a) TTA<sup>1</sup>, b) TTB<sup>1</sup> e, c) identificação da fase formada.

Estes resultados indicam que as modificações induzidas pela aplicação de 7,7 GPa na estrutura do vidro dificultam o processo de nucleação a 455 °C, provavelmente devido à redução do coeficiente de difusão à alta pressão [71]. Uma maior temperatura (TTB<sup>1</sup>) induziu a uma maior fração de cristalização da amostra, como observado para 2,5 GPa.

A formação de fases metaestáveis em vidros foi sugerida por Hishinuma e Uhlmann [72] e, segundo os autores, ela seria uma das responsáveis pelas discrepâncias observadas entre a teoria clássica de nucleação e resultados experimentais obtidos para vidros com nucleação homogênea no volume. A justificativa dos autores é que dados termodinâmicos ( $\Delta G_v$ ) usados na teoria são obtidos para fases estáveis. A formação da fase metaestável foi investigada por muitos anos, em diferentes trabalhos [7, 72] em pressão ambiente. Um dos modelos mais aceitos para a formação do

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

metassilicato de lítio é que devido a uma energia mais baixa, esta fase é formada nos estágios iniciais de nucleação [7] e, com o aumento do tempo utilizado para nucleação e crescimento dos cristais, a fase metassilicato desaparece para dar lugar à fase estável.

Indícios da formação da fase metaestável em pressão atmosférica foram obtidos por Soares et. al [7,73] através de MET para composições com 32,5%mol  $Li_2O$  e tempos de tratamentos térmicos variados, porém, a fase não foi indexada.

Em alta pressão a fase metassilicato de lítio foi observada por Fuss et al. [33] em amostras submetidas a 6 GPa e 753 °C com difratogramas pouco intensos. Eles ainda sugeriram por RNM que a fase formada é o metassilicato de lítio solução sólida e, não o metassilicato. Segundo os autores, pelas técnicas de DRX e TEM não é possível diferenciar estas fases.

Os resultados obtidos neste trabalho e apresentados na figura 4.18, mostram que a fase metassilicato de lítio é formada em alta pressão e que é possível retê-la à pressão ambiente.

A figura 4.19 mostra os espectros Raman das amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas. Os espectros Raman das amostras tratadas a 1 atm, 2,5 GPa e 7,7 GPa e submetidas ao tratamento térmico  $TTA^1$  apresentam luminescência, não sendo possível identificar os picos Raman destas amostras com o comprimento de onda utilizado. Estes resultados são compatíveis com os resultados de difração de raios-x apresentados anteriormente para estas amostras, mostrando um halo amorfo intenso.

No caso dos espectros Raman das amostras processadas a 1 atm +  $TTC^1$ , 4 GPa +  $TTA$  e 4 GPa +  $TTB$ , observa-se picos semelhantes e bem definidos, apesar de compreenderem as fases cristalinas distintas. Os picos localizados em  $414\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de flexão vibracionais do  $Si - O - Si$  e o pico em  $1110\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento do  $Si - O$  [8,52].

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

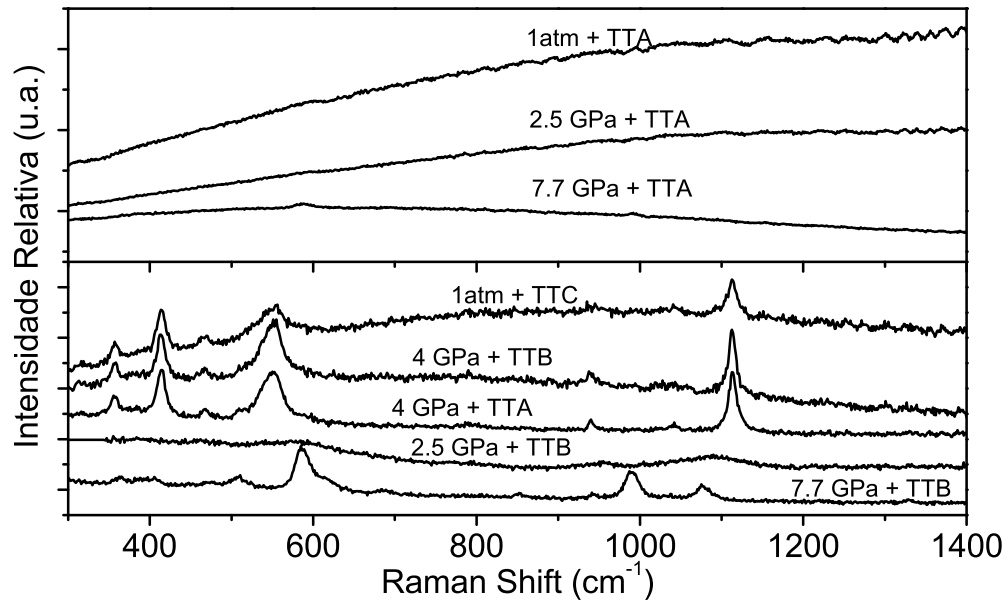


Fig. 4.19: Espectro Raman para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas.

O espectro Raman da amostra submetida a  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTb}$  é distinto e corresponde ao metassilicato. Em  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTb}$ , o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  é formado, enquanto em pressões menores é formado o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [74]. No caso de  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTb}$  os modos vibracionais Raman em  $583 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos os modos simétricos vibracionais de flexão do  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  e os picos centrados em  $987 \text{ cm}^{-1}$  e  $1076 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos vibracionais de estiramento do  $\text{Si} - \text{O}$  [33].

A figura 4.20 mostra as medidas de absorção no infravermelho para o conjunto de amostras submetidas a APAT medidas por refletância difusa.

Observam-se na figura 4.20, várias bandas de absorção ativas no infravermelho e a influência da pressão e temperatura utilizadas no processamento das amostras. As linhas verticais identificam bandas que serão discutidas a seguir.

A banda localizada em  $1204 \text{ cm}^{-1}$  é observada para a amostra processada em

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTb:  $500^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5 \text{ h} + 540^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ .

1atm+TTC e corresponde à vibração simétrica do  $SiO^-$  [33]. Esta banda é deslocada para  $1190\text{ cm}^{-1}$  nas amostras processadas em 4 GPa + TTB e 7,7 GPa + TTB<sup>1</sup>.

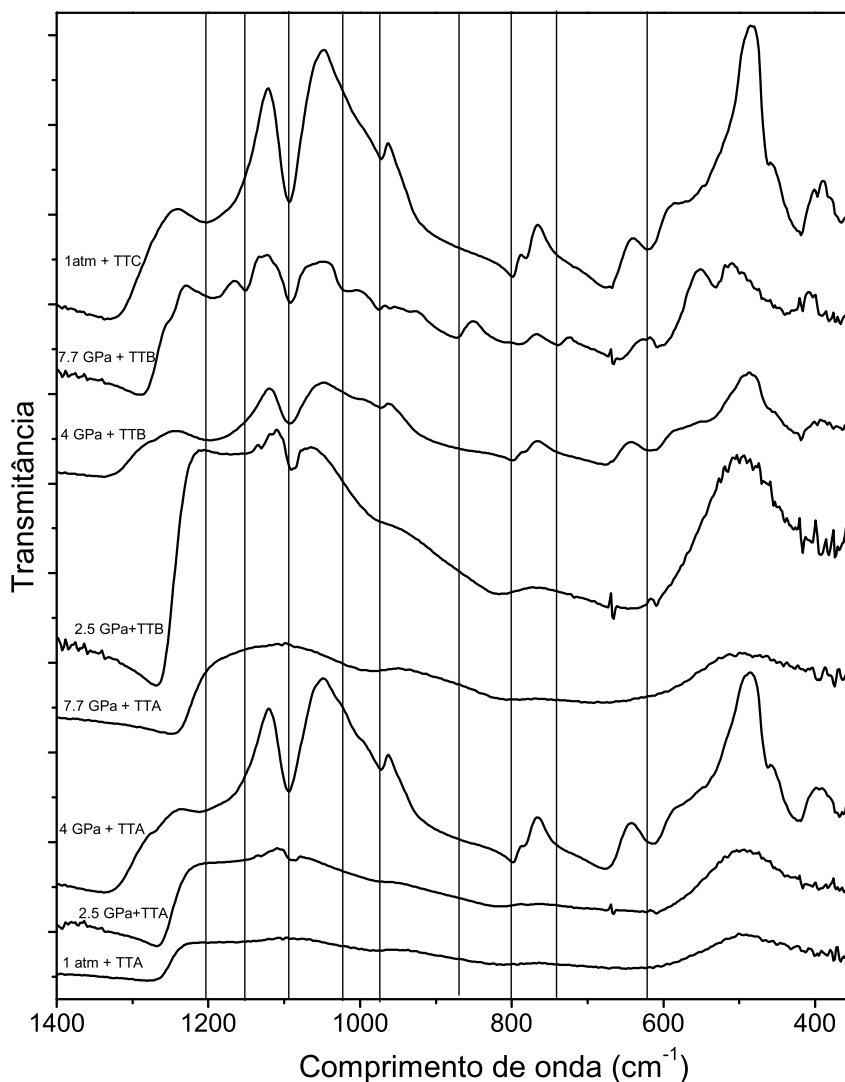


Fig. 4.20: Espectros de absorção no infravermelho em função do comprimento de onda. Amostras processadas em 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa e simultaneamente submetidas ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup> e TTB<sup>1</sup> e, amostras tratadas termicamente em TTA<sup>1</sup> e TTC<sup>1</sup> em pressão atmosférica.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.



Fuss et al [33] submeteram uma amostra da vitrocerâmica dissilicato de lítio à pressão de  $6 \text{ GPa}$  e temperatura de  $656^\circ\text{C}$  por 20 minutos. Nestas condições os autores observaram duas bandas ativas no IR localizadas em  $802 \text{ cm}^{-1}$  e  $1162 \text{ cm}^{-1}$  cuja origem, segundo os autores, poderia estar associada a deformações na estrutura causada pela alta pressão. No entanto, neste trabalho foi observado um deslocamento da banda localizada em  $1162 \text{ cm}^{-1}$  para  $1153 \text{ cm}^{-1}$  no caso da amostra processada em  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTB}$ . Já a banda  $802 \text{ cm}^{-1}$  foi observada para as amostras processadas em  $4 \text{ GPa} + \text{TTA}$ ,  $4 \text{ GPa} + \text{TTB}$  e  $1 \text{ atm} + \text{TTC}$ . Estes resultados sugerem que estas bandas não são causadas pela deformação na estrutura originada pela aplicação da alta pressão, mas causadas pela cristalização, já que no caso da banda localizada em  $802 \text{ cm}^{-1}$ , esta também é observada na amostra cristalina produzida à pressão ambiente.

A banda de absorção em  $\sim 973 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento das ligações do Si-O-Si [75]. Esta banda foi identificada para as amostras com maior grau de cristalinidade obtidas neste trabalho que são os casos das amostras processadas em  $1 \text{ atm} + \text{TTC}$ ,  $4 \text{ GPa} + \text{TTA}$ ,  $4 \text{ GPa} + \text{TTB}$  e  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTB}^1$ .

A banda de absorção localizada em  $1092 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento antissimétrico dos oxigênios livres nos tetraedros e não mudam em função da pressão, mas a intensidade desta banda depende da fração cristalina.

A banda localizada em  $621 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento das ligações Si-O-Si e sofre deslocamento para  $609 \text{ cm}^{-1}$  nas amostras submetidas a alta pressão.

Para a amostra processada a  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTB}$ , é formado o metassilicato de lítio e as bandas  $740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $867 \text{ cm}^{-1}$  e  $1022 \text{ cm}^{-1}$  somente são observadas para esta amostra, ou seja, são bandas características do metassilicato de lítio. A banda em  $740 \text{ cm}^{-1}$  está associada ao modo simétrico de estiramento do Si-O-Si, a banda de  $867 \text{ cm}^{-1}$  está associada às vibrações assimétricas do  $^-O - Si - O^-$  e a banda em  $1022 \text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento das vibrações nas ligações SiOSi e  $SiO^-$  [33].

---

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTB:  $500^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5 \text{ h} + 540^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ .

Após a caracterização por difração de raios-x, espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho, as amostras do L2 tratadas simultaneamente em APAT, foram submetidas a um ataque químico com HF à 1% por 2 minutos para revelar os grãos na superfície.

A figura 4.21 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica para amostras submetidas simultaneamente à alta pressão e alta temperatura, comparativamente às amostras tratadas termicamente em pressão atmosférica. Os resultados são complementares aos resultados obtidos por difração de raios-x, espectroscopia Raman e infravermelho, e ajudam a elucidar o efeito da aplicação de pressões elevadas no índice de refração e nas propriedades mecânicas (ver seções 4.2.2 e 4.2.1 respectivamente).

Observa-se na figura 4.21, a cristalinidade de cada amostra. Desta figura observa-se a dependência do número e tamanho dos cristais em função da pressão e temperatura utilizadas. No caso da amostra submetida a  $1atm + TTA$ <sup>1</sup> (fig. 4.21.a), tem-se cristais distribuídos homogeneamente no volume com tamanho típico em torno de  $30 - 35\mu m$ . Os cristais formados são poucos, permanecendo grande parte da amostra como amorfa, condizente com o resultado de difração desta amostra mostrado na figura 4.15.

A figura 4.21.b mostra os cristais formados no caso da amostra tratada em pressão atmosférica por um tempo longo ( $1atm + TTC$ ). Observa-se que toda a amostra foi transformada em cristalina, devido ao longo tempo no qual a amostra foi mantida na temperatura de crescimento.

As figuras 4.21.c e 4.21.d mostram as imagens das amostras tratadas simultaneamente em  $2,5 GPa + TTA$  e  $2,5 GPa + TTB$ , respectivamente. Observa-se que, no caso da figura 4.21.c, os cristais formados são poucos e pequenos e são distribuídos na matriz amorfa. Já no caso da figura 4.21.d, o número de cristais aumenta em relação ao caso anterior, porém ainda continuam pequenos, sendo difícil a sua visualização nestas condições, mesmo que o padrão de difração de raios-x correspondente

---

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ C/2 h + 610^\circ C/0,5 h$ . TTB:  $500^\circ C/2 h + 610^\circ C/0,5 h$ . TTC:  $455^\circ C/2 h + 610^\circ C/2 h$ . TTD:  $475^\circ C/5 h + 540^\circ C/10 h$ .

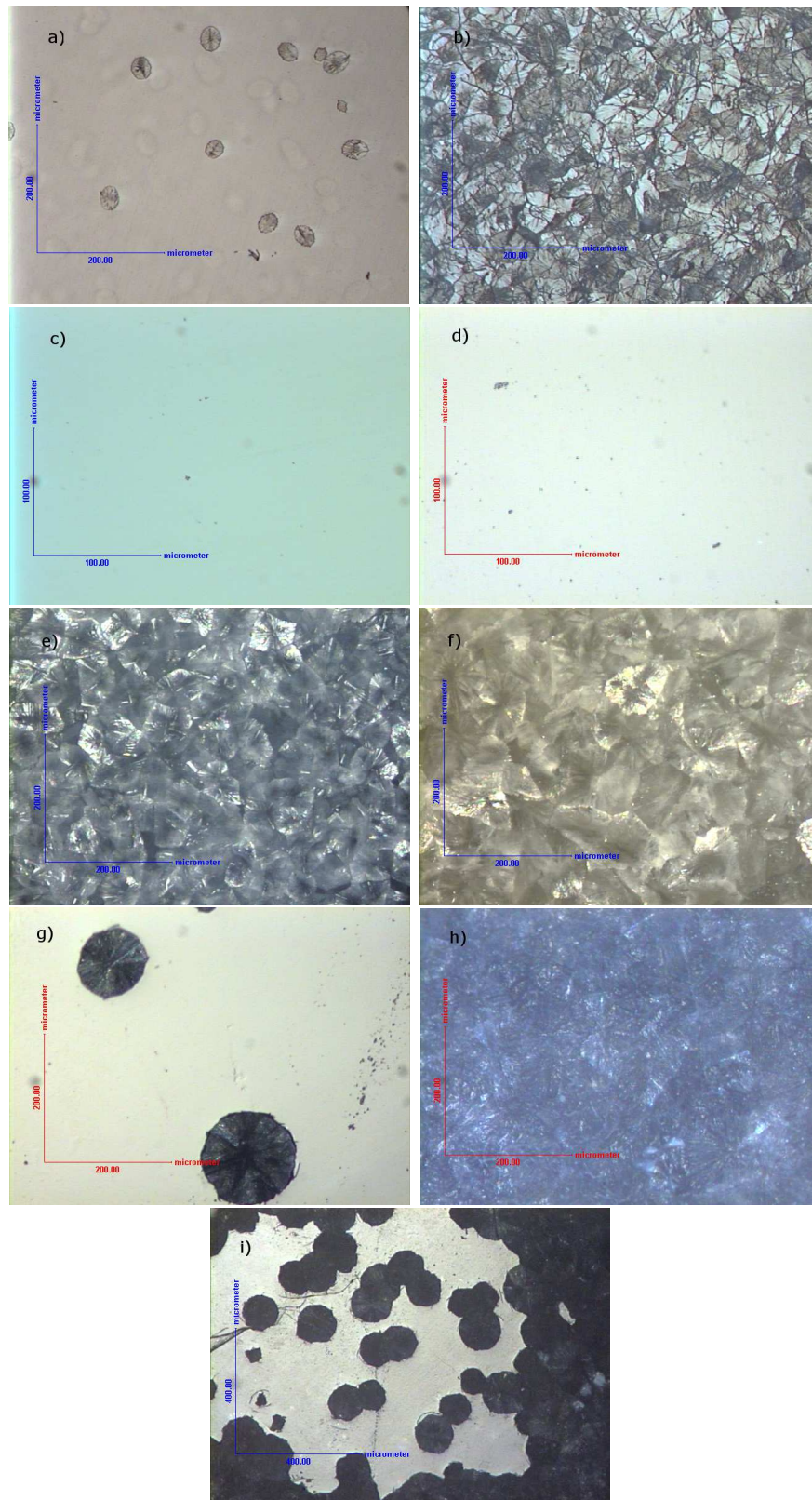


Fig. 4.21: Imagens obtidas por microscopia óptica para amostras do dissilicato de lítio submetidas simultaneamente a diferentes pressões e temperaturas. a) 1atm+TTA, b) 1atm+TTC, c) 2,5GPa+TTA, d) 2,5GPa+TTB, e) 4GPa+TTA, f) 4GPa+TTB, g) 7,7GPa+TTA, h) 7,7GPa+TTB e, i) 7,7GPa+TTB correspondente ao centro da amostra.

a esta amostra tenha revelado picos intensos e estreitos relativos à fase monoclinica.

Como apresentado na figura 4.17, a fase ortorrômbica do dissilicato de lítio é formada em  $4\text{GPa}$  e o difratograma indica que uma grande fração da amostra amorfa é transformada na fase cristalina. As figuras 4.21.e e 4.21.f mostram os cristais formados em  $4\text{GPa} + \text{TTA}$ <sup>1</sup> e  $4\text{GPa} + \text{TTB}$ , respectivamente. Observa-se que toda a amostra amorfa foi transformada em cristalina, de acordo com os resultados de difração de raios-x.

A figura 4.21.g mostra os cristais formados em  $7,7\text{GPa} + \text{TTA}$ . Neste caso observa-se poucos cristais distribuídos na matriz amorfa, porém, os cristais formados são grandes, com tamanhos típicos acima de  $100\mu\text{m}$ . A temperatura utilizada neste caso para nucleação foi suficiente para formar cristais do metassilicato de lítio e a temperatura de crescimento utilizada favoreceu a obtenção de cristais grandes, provavelmente devido à baixa difusão a  $7,7\text{GPa}$ .

Observa-se nas figuras 4.21.h e 4.21.i os cristais formados em  $7,7\text{GPa} + \text{TTB}$ . Neste caso, observa-se duas regiões distintas na amostra. A figura 4.21.h mostra uma amostra completamente cristalizada, porém, bem no centro da amostra (ver figura 4.21.i), ainda existe uma contribuição da parte amorfa. Estas duas imagens sugerem que a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  favoreceu a nucleação dos cristais. Como a temperatura e o tempo de crescimento dos cristais utilizados foram os mesmos da amostra  $7,7\text{GPa} + \text{TTA}$ , o tamanho típico dos cristais é equivalente, porém a parte transformada em temperatura mais alta é maior.

Como discutido nesta seção, ocorrem grandes mudanças estruturais em experimentos realizados simultaneamente em APAT, particularmente na pressão de  $4\text{GPa}$  e  $7,7\text{GPa}$ . No caso de  $4\text{GPa}$  com AT, o dissilicato de lítio de estrutura ortorrômbica ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) é formado, enquanto que a  $7,7\text{GPa}$  e tratamento térmico simultâneo ocorre a formação do metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ).

---

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTB:  $500^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5\text{ h} + 540^\circ\text{C}/10\text{ h}$ .

#### 4.1.4 Efeito da alta pressão no ambiente químico de Si 2p, O 1s e Li 1s - investigado por XPS

Medidas de XPS foram realizadas para as amostras do lote L2 submetidas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa em temperatura ambiente e comparadas com a amostra virgem, e para as amostras submetidas simultaneamente à APAT. Neste caso as amostras com maior grau de cristalinidade foram utilizadas, ou seja, 2,5 GPa + TTB<sup>1</sup>, 4 GPa + TTB e 7,7 GPa + TTB, além da vitrocerâmica tratada em pressão atmosférica 1 atm + TTC.

A figura 4.22 mostra os espectros dos fotoelétrons do Si 2p para amostras submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura. O espectro de XPS para a amostra submetida a 2,5 GPa e temperatura ambiente é deslocado para região de maior energia em comparação com a medida realizada na amostra virgem. Este resultado indica que ocorre um deslocamento desta componente para região de maior eletronegatividade, ou seja, ocorre uma maior interação do Si com átomos de oxigênio.

No caso da amostra submetida a 4 GPa e TA o espectro de XPS não sofre grandes alterações em termos de pico de energia em comparação com o obtido para o vidro virgem, no entanto, em 4 GPa o espectro não é simétrico, indicando que o ambiente químico está sendo alterado nesta pressão.

O espectro XPS da amostra submetida a 7,7 GPa e TA é bastante afetado pela aplicação da alta pressão em comparação com as demais amostras. Neste caso, é nítida a existência de dois picos, provavelmente devido à existência de diferentes ambientes químicos. O pico principal está localizado na mesma região de energia do encontrado para a amostra virgem, mas neste caso um segundo pico surge na região de menor energia, ou região mais eletropositiva.

Ainda da figura 4.22, observa-se que os espectros obtidos para as amostras

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

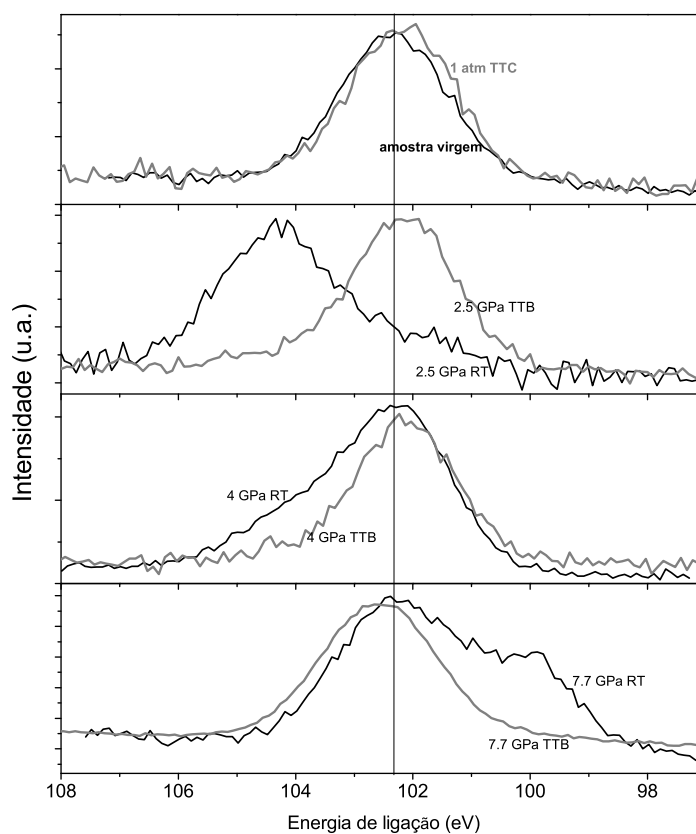


Fig. 4.22: Espectros de XPS da linha Si 2p para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas.

submetidas a APAT são similares para os casos das amostras tratadas termicamente em pressão atmosférica.

Na figura 4.23, são mostrados os resultados de XPS para o O 1s. Neste caso, a energia de ligação das amostras processadas em 2,5 GPa e 4 GPa em temperatura ambiente é deslocada para a região de maior energia ou região de maior eletronegatividade, ocorrendo uma interação mais forte com os átomos de Si. No caso de 7,7 GPa e TA o espectro retorna para valores de energia de ligação similares aos

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

obtidos para a amostra virgem.

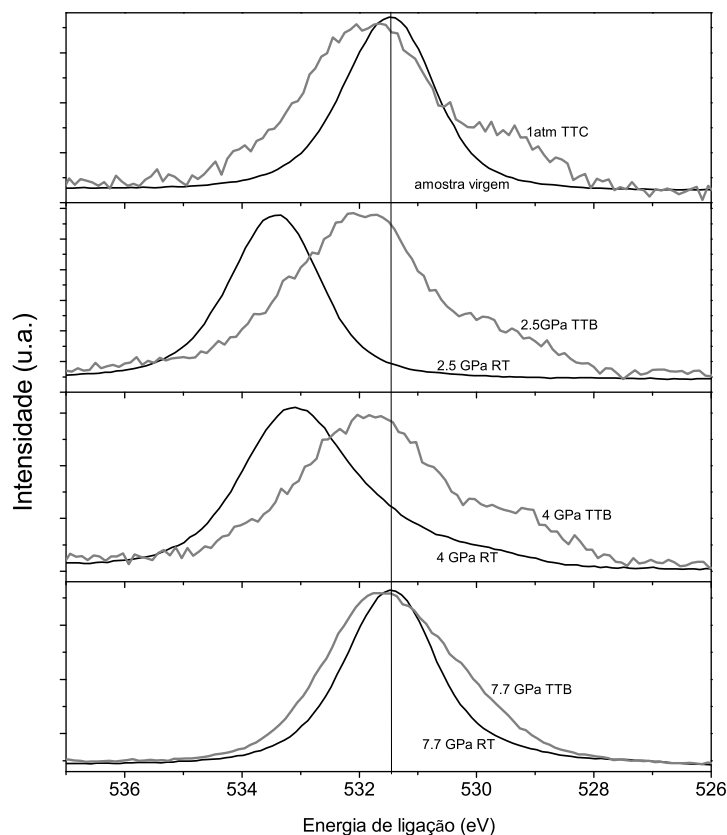


Fig. 4.23: Espectros de XPS da linha O 1s para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas.

O ambiente químico para a linha O 1s das amostras submetidas ao tratamento térmico em diferentes pressões é similar para os casos de  $1atm + TTC$ <sup>1</sup>,  $2,5 GPa + TTB$  e  $4 GPa + TTB$ . Estes espectros apresentam um pico principal e um ombro na região de menor energia de ligação. A observação de dois picos para a linha O 1s em vidros silicatos é atribuída aos oxigênios ligantes que fazem a ligação  $Si-O-Si$  na região de maior energia e o pico na região de menor energia é atribuído

<sup>1</sup> TTA:  $455^{\circ}C/2 h + 610^{\circ}C/0,5 h$ . TTB:  $500^{\circ}C/2 h + 610^{\circ}C/0,5 h$ . TTC:  $455^{\circ}C/2 h + 610^{\circ}C/2 h$ . TTD:  $475^{\circ}C/5 h + 540^{\circ}C/10 h$ .



aos oxigênios não ligantes que formam a ligação  $Si - O - Li$  [76, 77]

A figura 4.24 mostra os espectros de XPS para a linha Li 1s, que são bastante afetados pela aplicação da alta pressão. O pico para esta linha nas amostras submetidas a 2,5 GPa, 4 GPa e TA é deslocado para região de maior energia de ligação. Possivelmente ocorre uma interação maior do Li com o oxigênio. No caso de 7,7 GPa e TA, o pico obtido para esta linha encontra-se numa região intermediária de energia, entre a obtida para a amostra virgem e o caso de 2,5 GPa e 4 GPa.

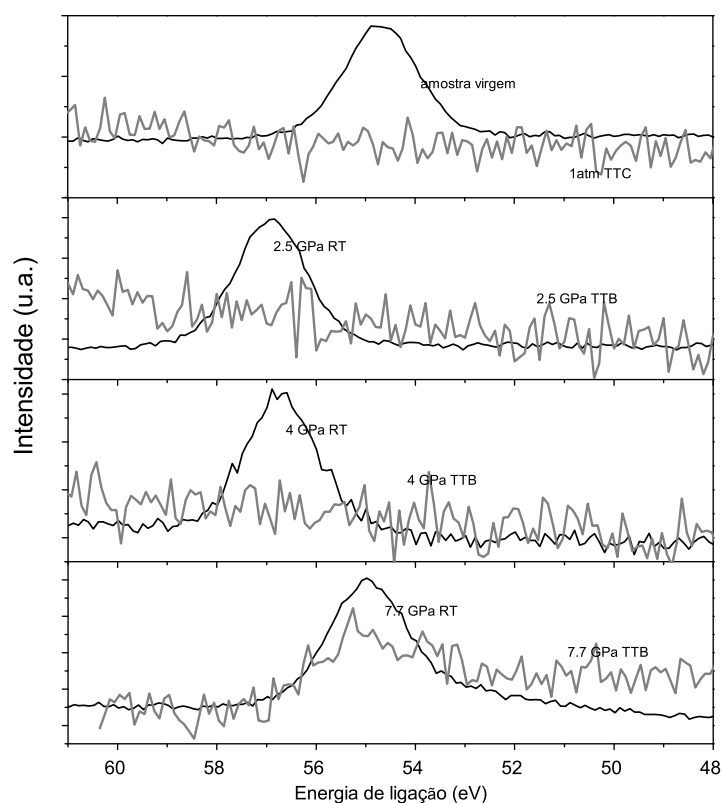


Fig. 4.24: Espectros de XPS da linha Li 1s para amostras submetidas a diferentes pressões e temperaturas.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.



Não foi observado o pico do Li 1s no caso das amostras tratadas termicamente, exceto um pequena evidência da linha Li 1s para a amostra 7,7 GPa+TTB<sup>1</sup>. A dificuldade de medir a linha Li 1s no caso de amostras submetidas a alta temperatura também foi observada na literatura [7].

Os resultados de XPS, para as energias de ligação indicam que a pressão é a responsável pelas mudanças locais na estrutura desta vitrocerâmica, consequência da liberdade estrutural deste tipo de material [8,27]

Em síntese, no caso de APTA, a pressão é a responsável pelas mudanças no ambiente químico e enquanto as mudanças observadas no caso de APAT, a dependência do ambiente químico é consequência da fase formada. No entanto, a formação de diferentes fases só é possível pelas mudanças estruturais causadas pela aplicação de pressão e temperatura.

Os valores das energias de ligação apresentados nas figuras 4.22, 4.23 e 4.24 são sumarizados na tabela 4.1 e comparados com os poucos valores encontrados na literatura.

No que se refere à pressão atmosférica, podemos perceber que os valores encontrados neste trabalho estão próximos aos obtidos na literatura. As pequenas diferenças encontradas podem estar associadas a pequenas diferenças nas estequiometrias das amostras e, no caso de amostras cristalinas, os valores de energia também são muito semelhantes aos encontrados na literatura.

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h+610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h +610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h +610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h +540 °C/10 h.

Vidros						
Pressão	temperatura	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	Li 1s (eV)	ref.	OBS
1atm	RT	103,2	530,1-531,6	51,0-54,9	[7]	$LS_2$ , 32,0/32,5 % mol $Li_2O$
1atm	RT	102,7	530,7/532,4	51,6/55,7	[77]	amostras em pó
1atm	RT	102,3	531,7	54,7	tese	vidro
2,5 GPa	RT	104,2	533,3	56,8	tese	vidro
4 GPa	RT	102,3	533,09	56,6	tese	vidro
7,7 GPa	RT	102,3/99,8	531,4	54,9	tese	vidro
Vidrocerâmicas						
Pressão	temperatura	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	Li 1s (eV)	ref.	OBS
1atm	-	102,5-103,5	531	56	[7]	crystalina
1atm	450 °C/5h	102,5-103,5	530	51,3-55,7	[7]	$LS_2$ , 32,0/32,5 % mol $Li_2O$
1atm	-	102,5-103,5	531	56	[7]	crystalina
1atm	450 °C/5h	102,7	530,4/532,2	51,7/55,6	[77]	amostras em pó
1atm	-	102,1	531,1/532,8	51,7/55,6	[77]	amostras em pó cristalina
1 atm	TTC	102	531,8	-	tese	crystalina
2,5 GPa	TTB	102,1	531,9	-	tese	crystalina
4 GPa	TTB	102,1	531,7	-	tese	crystalina
7,7 GPa	TTB	102,5	531,6	55,1	tese	crystalina

Tabela 4.1: Energia de ligação para Si 2p, O 1s e Li 1s em função da pressão e temperatura. Dados obtidos neste trabalho e comparados com valores obtidos na literatura.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

## 4.2 Efeito da alta pressão nas propriedades mecânicas e ópticas

### 4.2.1 Propriedades mecânicas

O efeito da alta pressão nas propriedades mecânicas da vitrocerâmica  $LS_2$  foi investigado em três conjuntos de amostras. O primeiro conjunto consiste em amostras do L1 submetidas a pressões de  $2,5\text{ GPa}$  e  $7,7\text{ GPa}$  com hBN como meio transmissor de pressão, mantendo a temperatura ambiente. Essas amostras foram comparadas com o vidro virgem.

O segundo conjunto consiste em amostras do L2 a submetidas a pressões de  $2,5\text{ GPa}$ ,  $4\text{ GPa}$  e  $7,7\text{ GPa}$  à temperatura ambiente usando chumbo como meio transmissor de pressão. Essas amostras foram comparadas com o vidro virgem do mesmo lote.

O terceiro conjunto corresponde a amostras processadas em APAT. Neste caso, experimentos foram realizados em pressões de  $2,5\text{ GPa}$ ,  $4\text{ GPa}$  e  $7,7\text{ GPa}$  com TTA<sup>1</sup> simultaneamente. Este conjunto de amostras foi comparado com a vitrocerâmica tratada em pressão ambiente no mesmo tratamento térmico TTA<sup>1</sup>.

A dureza e o módulo de elasticidade foram medidos pela técnica de nanoindentação para as diferentes temperaturas e pressões aplicadas. A figura 4.25 mostra uma matriz representativa das “indentações” realizadas no vidro dissilicato de lítio virgem com ponta Berkovich.

A figura 4.26 mostra as curvas da carga aplicada versus a profundidade de contato nas amostras de dissilicato de lítio submetidas à alta pressão em hBN e TA e alta pressão e tratamento térmico TTA<sup>1</sup>.

Observa-se nas curvas de carregamento-descarregamento, que a carga aplicada em todas as amostras é a mesma ( $400\text{ mN}$ ) e que a profundidade atingida é

---

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTB:  $500^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2\text{ h} + 610^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5\text{ h} + 540^\circ\text{C}/10\text{ h}$ .

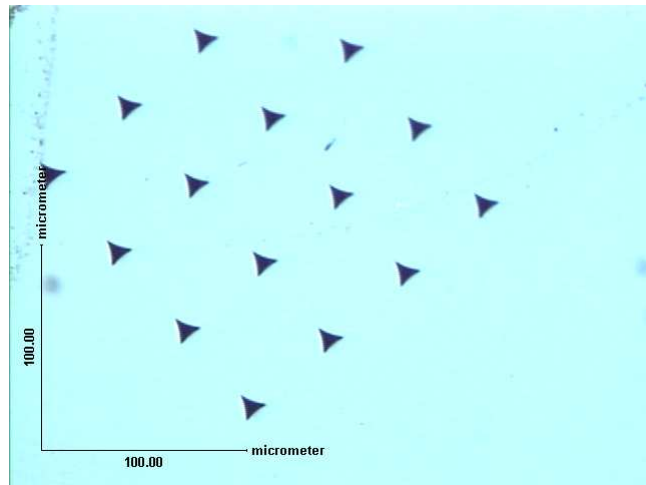


Fig. 4.25: Impressões das “indentações” Berkovich no vidro dissilicato de lítio.

diferente para as diferentes amostras. Na figura 4.26.a, onde as medidas foram realizadas no conjunto de amostras que foram submetidas a diferentes pressões em hBN à temperatura ambiente, os resultados revelam que quanto maior a pressão aplicada, tem-se um leve aumento na profundidade que a ponta penetra na amostra.

As medidas realizadas no conjunto de amostras submetidas à alta pressão e simultaneamente ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup> revelam que, para a mesma temperatura e pressões diferentes, quanto maior a pressão menor a profundidade que a ponta penetra na amostra. Comparando as figuras 4.26.a e 4.26.b é nítida a diferença entre os dois conjuntos de amostras.

Dureza e módulo de elasticidade para estes dois conjuntos de amostras são apresentados nas figuras 4.27 e 4.28, respectivamente.

Para ambos os conjuntos de amostras submetidas à alta pressão à temperatura ambiente, proveniente de lotes distintos e processadas em cilindro de hBN e chumbo, observa-se que os valores de dureza diminuem com o aumento da pressão. A diferença observada para as amostras virgens dos dois lotes é muito pequena dentro da margem de erro das medidas de dureza, sugerindo que os dois lotes de amostras

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

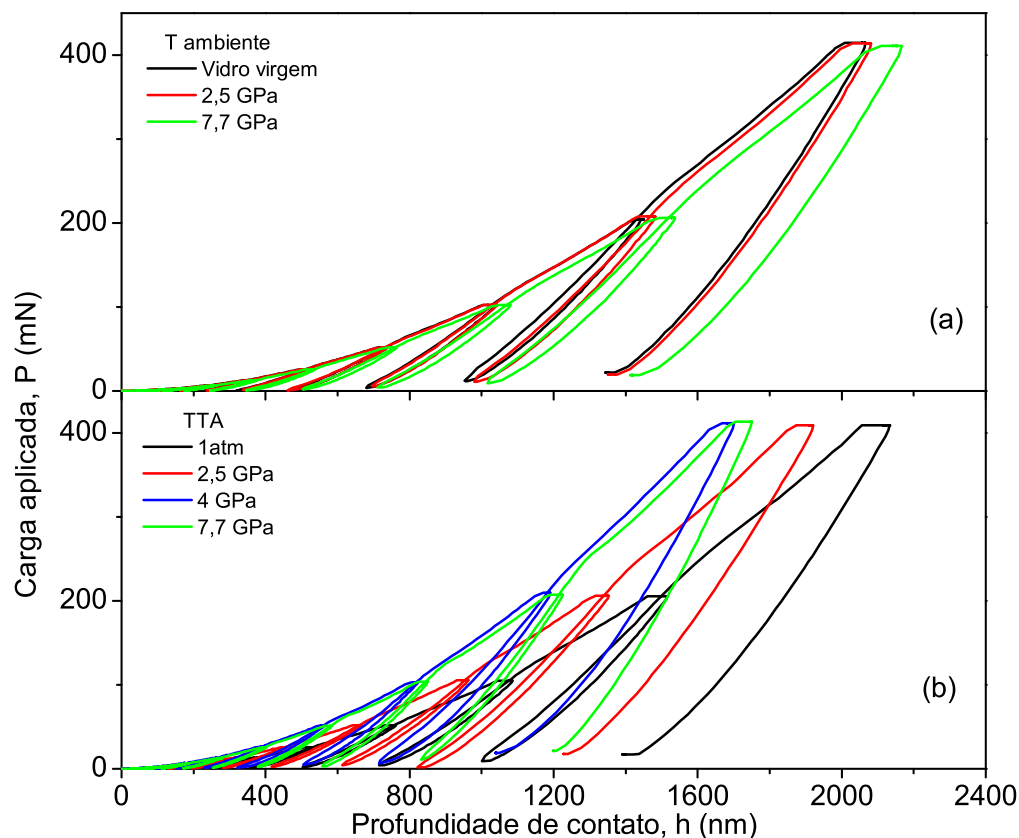


Fig. 4.26: Curvas de carregamento-descarregamento: a) Temperatura ambiente: vidro virgem, 2,5 GPa e 7,7 GPa. b) TTA<sup>1</sup> em 1atm 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa em hBN.

são semelhantes, como esperado.

Por outro lado, resultados para o conjunto de amostras processadas em APAT revelam um aumento de dureza em comparação com a vitrocerâmica tratada termicamente em pressão atmosférica. O incremento nos valores de dureza é bastante pronunciado em pressões de até 4 GPa, sendo que o incremento de pressão de 4 GPa para 7,7 GPa não é evidente, ficando dentro da margem de erro.

O módulo de elasticidade apresenta o mesmo comportamento da dureza.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

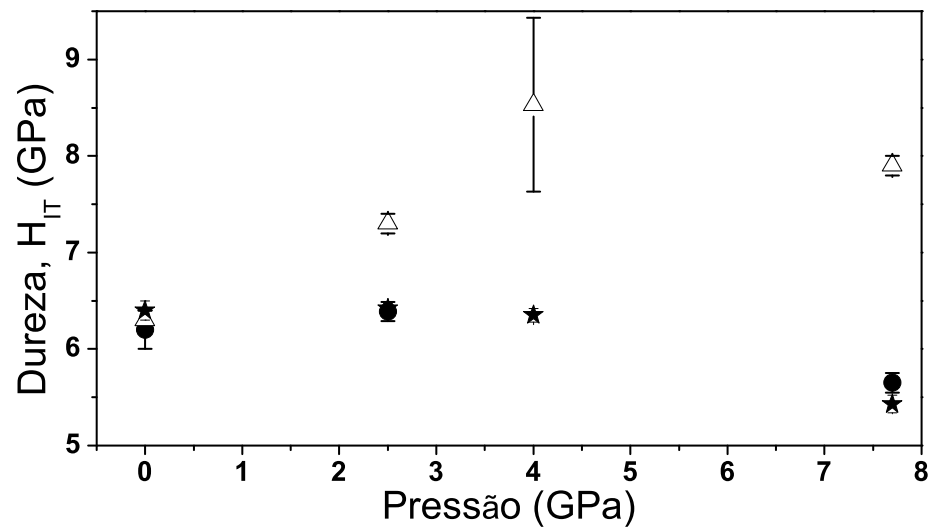


Fig. 4.27: Dureza via “indentação” instrumentada ( $H_{IT}$ ) em função da pressão. • pressão + temperatura ambiente, L1 (hBN), ★ pressão + temperatura ambiente, L2 chumbo e,  $\Delta$  pressão + TTA<sup>1</sup>.

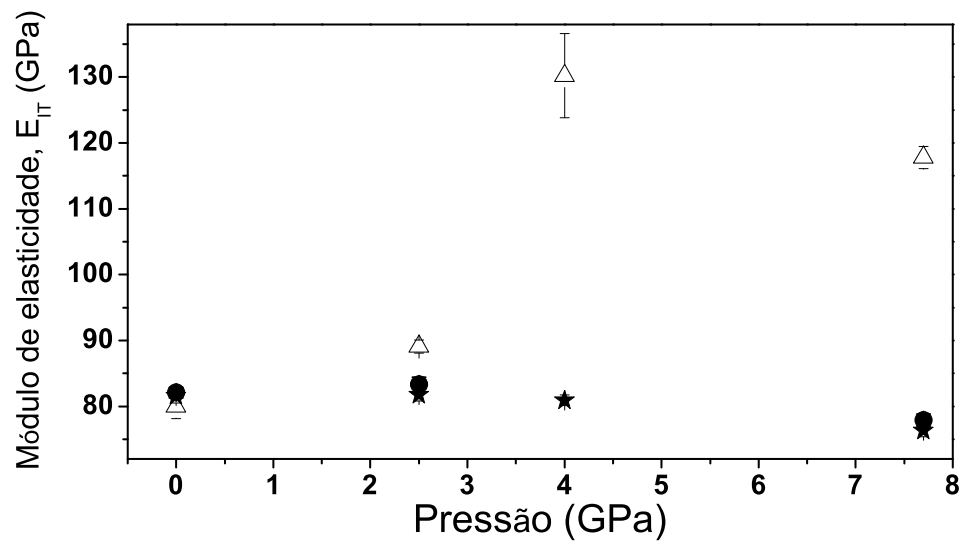


Fig. 4.28: Módulo de elasticidade via “indentação” instrumentada ( $E_{IT}$ ) em função da pressão. • pressão + temperatura ambiente, L1 (hBN), ★ pressão + temperatura ambiente, L2 chumbo e,  $\Delta$  pressão + TTA<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

Amostras tratadas somente em pressão apresentam um decréscimo nos valores do módulo de elasticidade em comparação com o vidro virgem. Porém, no conjunto tratado com pressão e temperatura simultaneamente, ocorre um aumento nos valores do módulo de elasticidade com o aumento da pressão.

Valores de dureza e módulo de elasticidade para as amostras de vidro e vitrocerâmicas em pressão ambiente são condizentes com valores encontrados na literatura para o dissilicato de lítio, (ver tabela 4.2). Os valores destas propriedades em amostras submetidas a pressões elevadas não são encontradas na literatura, não sendo possível confrontar os dados.

Vidros					
Pressão	temperatura	$H_{IT}(GPa)$	$E_{IT}(GPa)$	ref.	OBS
1atm	TA	$6,3 \pm 0,8$	$90 \pm 1$	[6]	
1 atm	TA	$6,2 \pm 0,2$	$82 \pm 1$	neste trabalho	L1
1 atm	TA	$6,4 \pm 0,1$	$82 \pm 1$	neste trabalho	L2
2,5 Gpa	TA	$6,4 \pm 0,1$	$83 \pm 1$	neste trabalho	L1 (hBN)
2,5 Gpa	TA	$6,4 \pm 0,1$	$81,7 \pm 0,9$	neste trabalho	L2 (chumbo)
4 Gpa	TA	$6,35 \pm 0,07$	$80,9 \pm 0,8$	neste trabalho	L2 (chumbo)
7,7 Gpa	TA	$5,7 \pm 0,1$	$78 \pm 1$	neste trabalho	L1 (hBN)
7,7 Gpa	TA	$5,4 \pm 0,1$	$76,3 \pm 0,9$	neste trabalho	L2 (chumbo)
Vitrocerâmicas					
Pressão	temperatura	$H_{IT}(GPa)$	$E_{IT}(GPa)$	ref.	OBS
1 atm	475 °C/5h	$\sim 5,5 \pm 0,5$	$\sim 80 \pm 5$	[19]	
1 atm	475 °C/5h + 563°C/1h	$\sim 5,9 \pm 0,5$	$\sim 85 \pm 10$	[19]	
1 atm	475 °C/5h + 563°C/2h	$\sim 10,3 \pm 0,5$	$\sim 128 \pm 8$	[19]	
1 atm	475 °C/5h + 563°C/3h	$\sim 7,2 \pm 0,5$	$\sim 94 \pm 4$	[19]	
1 atm	TTA	$6,3 \pm 0,1$	$80 \pm 2$	neste trabalho	
2,5 GPa	TTA	$7,3 \pm 0,1$	$89 \pm 1$	neste trabalho	P e T simultâneo
4,0 GPa	TTA	$8,5 \pm 0,9$	$130 \pm 6$	neste trabalho	P e T simultâneo
7,7 GPa	TTA	$7,9 \pm 0,1$	$118 \pm 2$	neste trabalho	P e T simultâneo

Tabela 4.2: Dureza e módulo de elasticidade via “indentação” instrumentada em função da pressão e temperatura. Dados obtidos nesta tese comparados com dados obtidos da literatura.

A fim de avaliar trincas/defeitos nas amostras submetidas à alta pressão, foram realizados ensaios de “indentação” instrumentada com ponta canto de cubo e carga de  $400mN$ . A figura 4.29 mostra imagens representativas das impressões geradas pela ponta canto de cubo nas amostras. São avaliados o tipo e tamanho das trincas geradas durante as penetrações nas amostras submetidas previamente à alta pressão.

Na figura 4.29, são indentificadas trincas radiais primárias, radiais secundárias, e laterais [78]. As trincas radiais primárias são aquelas que emanam dos vértices das “indentações”. Para investigar o tamanho destas trincas, foram feitas imagens de cada “indentação” e o tamanho de cada trinca foi medido 5 vezes para calcular o valor médio. Os resultados são apresentados na tabela 4.3.

	vidro	$2,5GPa + Tamb$	$7,7GPa + Tamb$	1atm + TTA	$2,5GPa + TTA$	$7,7GPa + TTA$
$\bar{d} \pm \delta d$	$15 \pm 1$	$15,4 \pm 0,9$	$10,8 \pm 0,7$	$12,6 \pm 0,7$	$13 \pm 2$	$11 \pm 1$

Tabela 4.3: Tamanho médio das trincas radiais primárias. Temperatura ambiente (vidro virgem,  $2,5GPa$  e  $7,7GPa$  processada em hBN). TTA= tratamento térmico de  $455^{\circ}C$  por 2h seguido por  $610^{\circ}C$  por 0,5h (1atm,  $2,5GPa$  e  $7,7GPa$ ).

O tamanho médio das trincas radiais primárias nas amostras submetidas previamente à alta pressão e temperatura ambiente revela que entre o vidro virgem e a amostra submetida previamente a  $2,5GPa$  não há diferenças significativas. Ainda quanto a estas duas amostras, apesar das trincas radiais primárias apresentarem o mesmo tamanho, pode ser visualizado nas figuras 4.29.a e 4.29.c que no vidro virgem existem trincas laterais em tamanho maior que a amostra de  $2,5GPa$ . Quanto à amostra submetida previamente a  $7,7GPa$  e temperatura ambiente, existe a predominância de trincas radiais primárias (ver figura 4.29.e) e estas tem um tamanho menor que o vidro virgem e a amostra submetida a  $2,5GPa$ . Além disso, não foram indentificadas trincas radiais secundárias, nem laterais para a amostra processada a

<sup>1</sup> TTA:  $455^{\circ}C/2$  h +  $610^{\circ}C/0,5$  h. TTB:  $500^{\circ}C/2$  h +  $610^{\circ}C/0,5$  h. TTC:  $455^{\circ}C/2$  h +  $610^{\circ}C/2$  h. TTD:  $475^{\circ}C/5$  h +  $540^{\circ}C/10$  h.



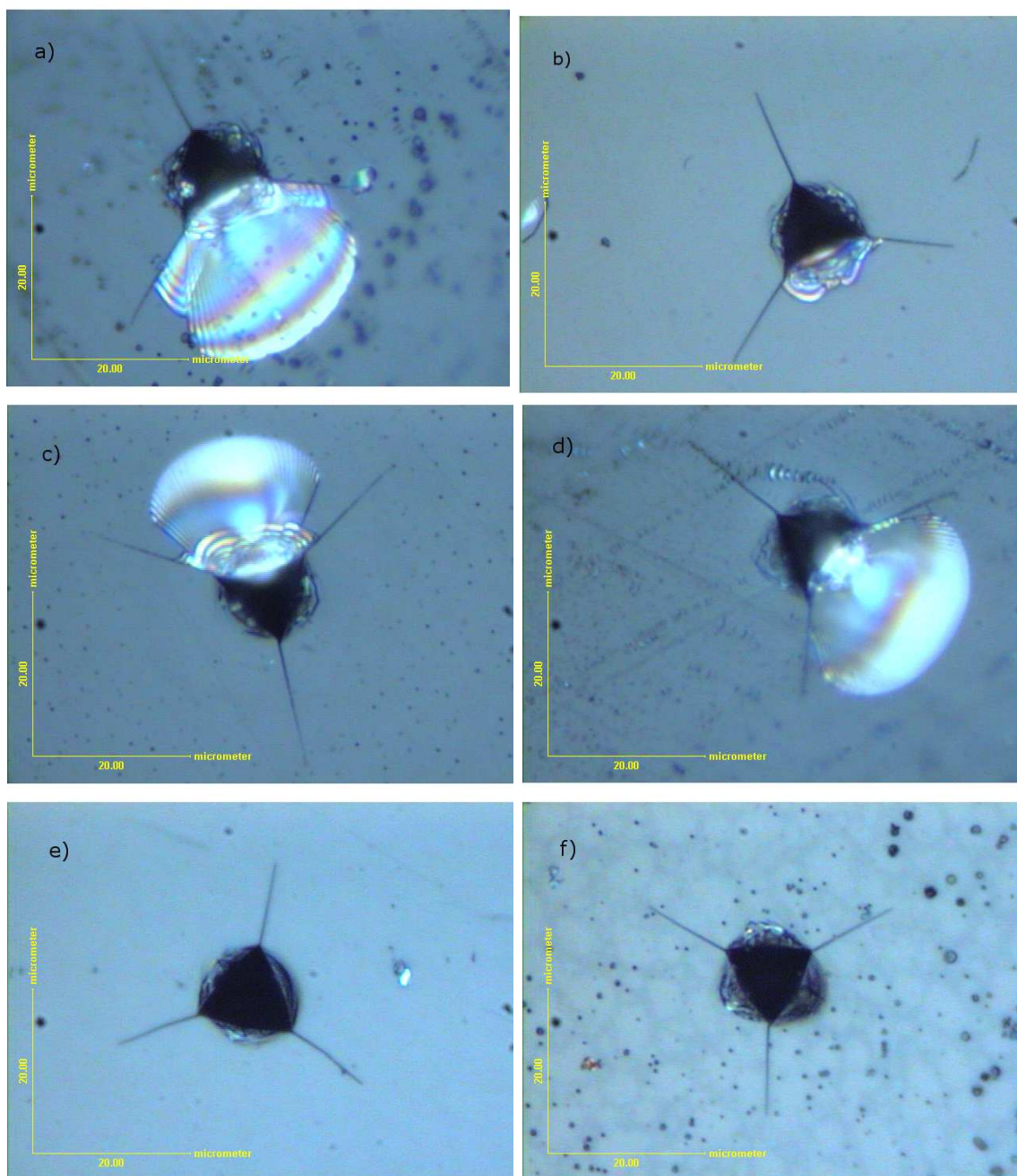


Fig. 4.29: Impressões via “indentação” instrumentada com ponta canto de cubo. a) Vidro virgem, b) 1atm + TTA<sup>1</sup>, c) 2,5GPa (hBN) à T ambiente, d) 2,5GPa + TTA<sup>1</sup>, e) 7,7GPa (hBN) à T ambiente e f) 7,7GPa + TTA<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

7,7 GPa.

Quanto às vitrocerâmicas submetidas ao tratamento térmico em diferentes pressões podemos ressaltar, de acordo com a tabela 4.3, que o tamanho das trincas radiais primárias na amostra submetida a 7,7 GPa é menor que o valor encontrado para pressões inferiores. Para a amostra processada à 2,5 GPa existem trincas laterais.

Os defeitos gerados nos vidros pelo penetrador durante os ensaios de “indentação” instrumentada são menores quanto maior a pressão. Em termos gerais para a vitrocerâmica tratada termicamente em 7,7 GPa o mesmo ocorre.

Amostras submetidas a 4 GPa aparentemente apresentam um comportamento atípico. Amostras submetidas a esta pressão à temperatura ambiente usando hBN como meio transmissor de pressão, revelam-se bem frágeis e consequentemente, ao aliviar a pressão, elas apresentaram várias trincas, impossibilitando a realização das medidas de propriedades mecânicas. Quanto à amostra submetida a 4 GPa + TTA<sup>1</sup>, resultados de dureza e módulo de elasticidade apresentam uma discrepância maior nos valores encontrados. Ainda nesta amostra, o estudo quanto à propagação de trincas não foi bem sucedido devido ao comportamento atípico das imagens das *indentações* (trincas não ficaram bem definidas).

### 4.2.2 Propriedades ópticas

O efeito da alta pressão nas propriedades ópticas da vitrocerâmica  $LS_2$  foi investigado para o conjunto de amostras submetido a pressões de 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa, mantendo a temperatura ambiente (APTA) e processadas em chumbo e para o conjunto de amostras processado simultaneamente em APAT, com os tratamentos térmicos TTA<sup>1</sup> e TTB<sup>1</sup>. Foram medidas as propriedades ópticas também para a vitrocerâmica tratada termicamente em pressão ambiente e TTA<sup>1</sup> e TTC<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

A figura 4.30 mostra curvas do índice de refração  $n$  das amostras do primeiro conjunto, comparadas com o resultado obtido para a amostra virgem do vidro dis-silicato de lítio.

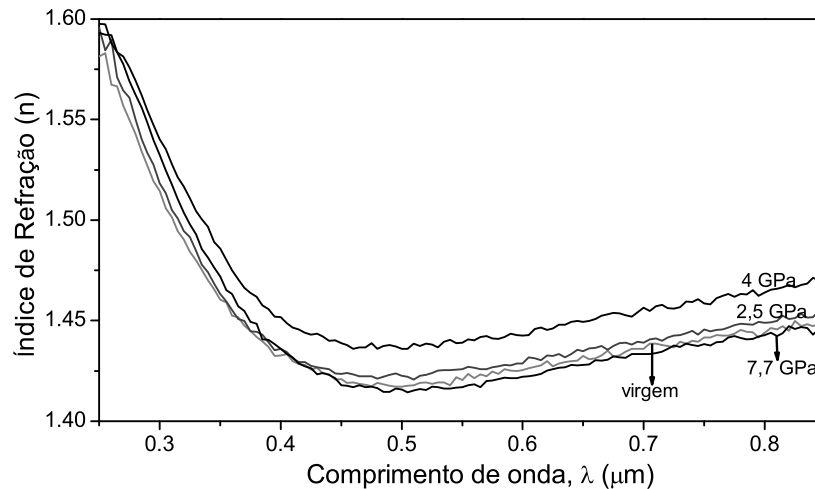


Fig. 4.30: Índice de refração ( $n$ ) em função do comprimento de onda. Amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa (L2 em chumbo) a temperatura ambiente comparada com a amostra virgem.

Os resultados da figura 4.30 mostram que o índice de refração obtido para as amostras submetidas à APTA são similares ao resultado para a amostra virgem. Para a amostra processada a 4 GPa o índice de refração aumenta suavemente em comparação as demais amostras. Os valores máximos no índice de refração são observado para comprimentos de onda próximos de  $0,25\mu m$ . Com o aumento do comprimento de onda, ocorre uma queda bem acentuada nos valores de  $n$  até a região próxima a  $0,50\mu m$ . Para comprimentos de onda maiores, o índice de refração tem um leve aumento em relação à região de mínimo, sempre prevalecendo um maior índice de refração da amostra submetida a 4 GPa.

A figura 4.31 mostra curvas do índice de refração para o segundo conjunto de amostras comparadas com a amostra tratada termicamente à pressão atmosférica.

Observa-se que o comportamento do índice de refração da amostra proces-

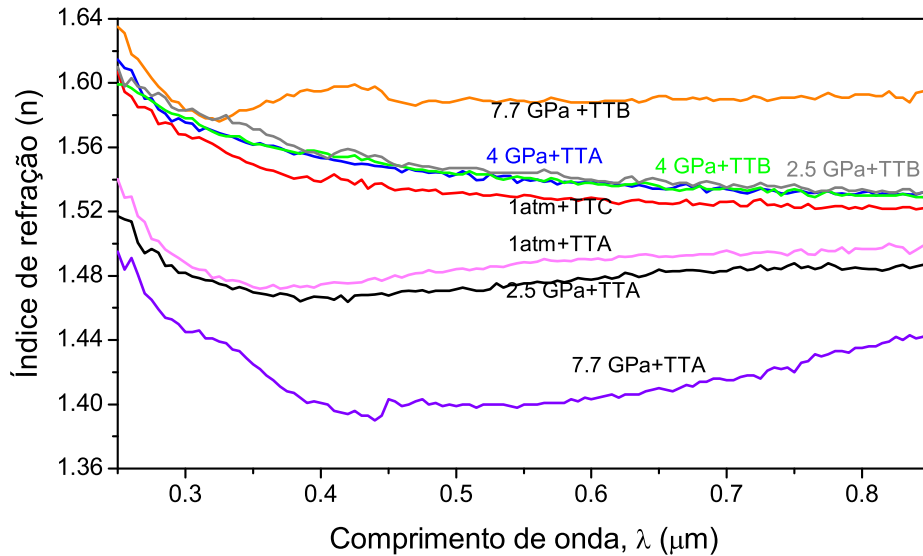


Fig. 4.31: Índice de refração ( $n$ ) em função do comprimento de onda. Amostras processadas em diferentes pressões e temperaturas.

sada a  $2,5 \text{ GPa}$  e simultaneamente submetido ao tratamento térmico TTA<sup>1</sup> é similar ao comportamento da amostra tratada termicamente nas mesmas condições em pressão atmosférica.

O comportamento do índice de refração das amostras submetida a  $2,5 \text{ GPa} + \text{TTB}$ ,  $4 \text{ GPa} + \text{TTA}$  e  $4 \text{ GPa} + \text{TTB}$  é similar, revelando valores maiores que os observados para a amostra processada termicamente à pressão ambiente e totalmente cristalizada a TTC<sup>1</sup>.

Para a amostra processada a  $7,7 \text{ GPa} + \text{TTA}$ , o comportamento do índice de refração é similar ao observado na figura 4.30, uma vez que as taxas de nucleação e crescimento nesta amostra foram muito baixas (figura 4.21.g) e o índice de refração corresponde ao da matriz amorfa. Para a amostra processada a  $7,7 \text{ GPa}$  e TTB<sup>1</sup>, entretanto, o índice de refração aumenta consideravelmente e praticamente

<sup>1</sup> TTA:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTB:  $500^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$ . TTC:  $455^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 610^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ . TTD:  $475^\circ\text{C}/5 \text{ h} + 540^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ .

independe de  $\lambda$ .

A dependência do índice de refração com a densidade das amostras é mostrado na figura 4.32, onde o eixo horizontal corresponde a densidade da fase cristalina observada por difração de raios-x e o eixo vertical corresponde ao valor do índice de refração para  $\lambda = 550 \text{ nm}$  obtido da figura 4.31. São apresentados apenas os resultados para as amostras com grande fração cristalina. Ainda, para efeito de comparação, o valor de densidade para a fase do tipo solução sólida do metassilicato, como proposto por Fuss et al [33] é mostrado.

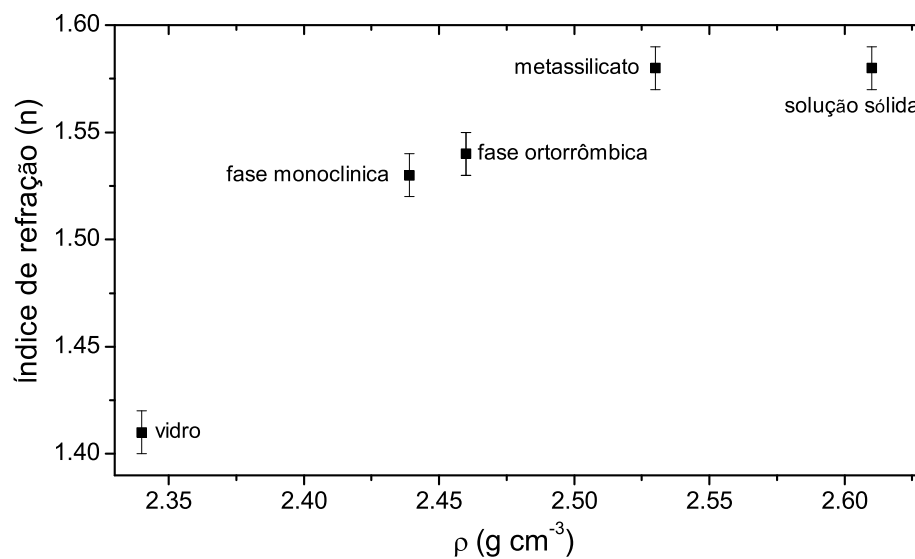


Fig. 4.32: Índice de refração ( $n$ ) medido em  $550 \text{ nm}$  em função da densidade das amostras cristalinas.

O coeficiente de extinção ( $k$ ), para o caso das amostras submetidas à APTA, é mostrado na figura 4.33, para o caso das amostras processadas em APAT, na figura 4.34.

O coeficiente de extinção ( $k$ ) está relacionada com centros de absorção e espalhamento presentes nas amostras [74]. É de se esperar que a contribuição dos centros de espalhamento para as amostras processadas sob alta pressão (amorfas) e polidas com  $\text{CeO}_2$  deve ser relativamente pequena. Por outro lado, as amostras processadas sob APAT contém pequenos grãos de fases cristalinas que devem atuar

como centros de espalhamento, alterando o coeficiente de extinção ( $k$ ). Os resultados mostrados nas figuras 4.33 e 4.34 estão de acordo com esta previsão.

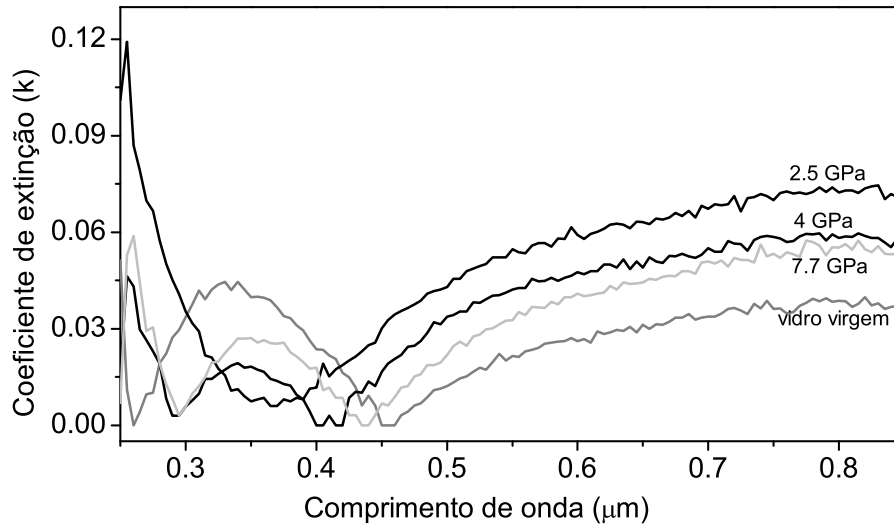


Fig. 4.33: Coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda para amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa (L2 chumbo) à temperatura ambiente comparada com a amostra virgem.

No caso de amostras processadas a  $1\text{atm} + TTC^1$  e, em 4 GPa para os dois tratamentos térmicos, a coalescência dos grãos na superfície da amostra foi completa, como observado nas imagens das figuras 4.21.b, 4.21.e e, 4.21.f e, portanto, a contribuição dos centros de espalhamento deve ser pequena. De fato, os coeficientes ( $k$ ) para as amostras são pequenos e similares aos valores obtidos para a fase amorfa. Por outro lado, não foi possível visualizar por microscopia óptica os grãos para a amostra processada em 2,5 GPa + TTA<sup>1</sup>, apesar de os resultados da difração de raios-x demonstraram a existência da fase monoclinica. Os grãos, mesmo que submicrométricos, atuam como centros espalhadores aumentando  $k$ . As amostras

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

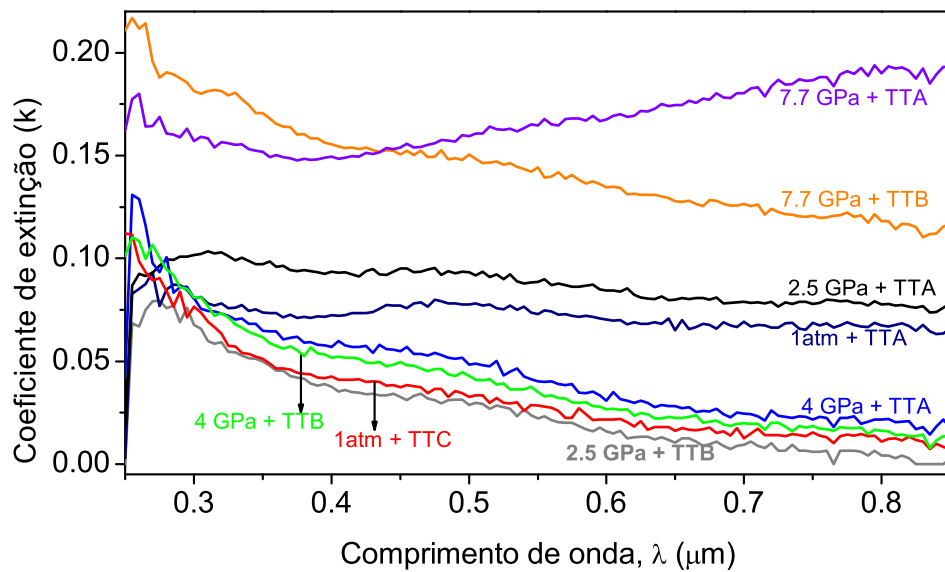


Fig. 4.34: Coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda para amostras processadas à 1atm, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa e simultaneamente submetidas a tratamento térmico TTA<sup>1</sup>, TTB<sup>1</sup> e TTC<sup>1</sup>.

processadas à 2,5 GPa + TTB contém cristais muito pequenos, menores que  $1\mu\text{m}$  (ver figura 4.21.d), porém homoganeamente distribuídos e coalescidos. O coeficiente de extinção é, portanto menor.

A amostra que foi processada em 1atm + TTA apresenta grãos pequenos e dispersos na matriz amorfa, figura 4.21.a, que atuam como centros de espalhamento da luz incidente. Neste caso, o coeficiente de extinção ( $k$ ) é maior. O coeficiente de extinção ( $k$ ) obtido para 1atm + TTA é semelhante ao obtido para a amostra processada em 2,5 GPa + TTA, a qual também apresenta grãos dispersos na matriz amorfa como sugere o padrão de difração de raios-x desta amostra. Situação semelhante acontece para 7,7 GPa + TTA, onde os cristais estão dispersos na matriz amorfa, porém, com tamanhos maiores que os demais casos. A amostra processada em 7,7 GPa + TTB<sup>1</sup> não foi homogênea, a região central continua com grãos dispersos

<sup>1</sup> TTA: 455 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTB: 500 °C/2 h + 610 °C/0,5 h. TTC: 455 °C/2 h + 610 °C/2 h. TTD: 475 °C/5 h + 540 °C/10 h.

(ver figura 4.21.i), enquanto nas outras regiões da amostra observa-se a coalescência dos cristais 4.21.h.

Para avaliar a luz transmitida nas amostras densificadas em APTA, este conjunto de amostras foi polido nas duas superfícies e foram medidos os espectros de absorção destas amostras na faixa de 200 - 2500nm, como mostra a figura 4.35.

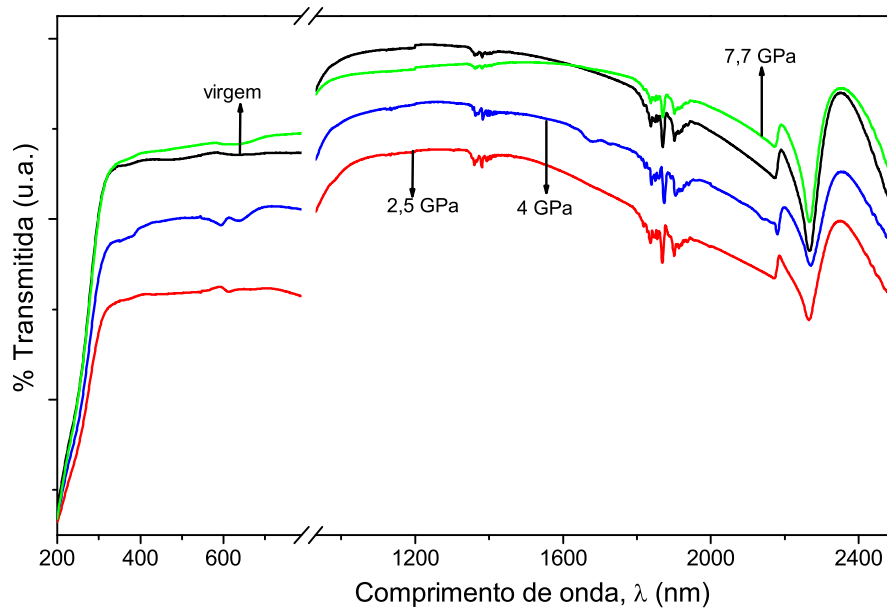


Fig. 4.35: UV-Vis - espectro de transmissão em função do comprimento de onda. Amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa à temperatura ambiente e comparadas com o vidro virgem. Em 800nm, o corte é devido à troca de detector.

A banda de absorção em 600nm é pronunciada para amostras processadas a 2,5 GPa e 4 GPa, enquanto nas demais amostras essa banda é bem fraca.

Em 4 GPa surge uma banda de absorção em 1665nm. Esta banda não é encontrada em nenhuma das outras amostras representadas na figura 4.35. Outra diferença entre as bandas de absorção é a banda localizada em 2180 nm, na qual a absorção em 4 GPa é mais definida que as demais. As outras bandas estão presentes em todas as amostras do dissilicato de lítio e não sofrem grandes alterações com a pressão.



## Conclusões

Neste trabalho, a influência da alta pressão na estrutura e propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio foi investigada. A combinação de técnicas experimentais como análise térmica diferencial, espectroscopias Raman e infravermelho, difração de raios-x, microscopia óptica, XPS, medida de propriedades mecânicas e ópticas foi utilizada para a investigação realizada nesta tese. Destacamos as seguintes conclusões obtidas:

- A fase cristalina da vitrocerâmica dissilicato de lítio, em experimentos realizados simultaneamente em alta pressão e alta temperatura, depende da pressão e temperatura utilizada. Em pressão ambiente e  $2,5 \text{ GPa}$ , os tratamentos térmicos induzem a cristalização do dissilicato de lítio com estrutura monoclinica. Em  $4 \text{ GPa}$  ocorre o favorecimento da cristalização, com altas taxas de transformação amorfo/cristalina. Contudo, neste caso, a fase formada é o dissilicato de lítio ortorrômbico. Em  $7,7 \text{ GPa}$  e  $455^\circ\text{C}$  para nucleação, ocorre a formação de poucos cristais da fase metassilicato de lítio. Já para  $7,7 \text{ GPa}$  e  $500^\circ\text{C}$  para nucleação, a fração da fase metassilicato aumenta consideravelmente.
- A cristalização das fases monoclinica, ortorrômbica e metassilicato de lítio é confirmada por espectroscopias Raman e infravermelho.
- Todas as fases formadas simultaneamente em alta pressão e alta temperatura

---

são retidas após o alívio da temperatura e pressão.

- A densificação do dissilicato de lítio à temperatura ambiente não induz grandes mudanças nos espectros de absorção no infravermelho.
- A densificação do dissilicato de lítio à temperatura ambiente origina grandes mudanças no ambiente químico em torno dos átomos de Si, O, Li. Resultados de XPS mostram a dependência no ambiente químico em cada condição.
- A fase cristalina da vitrocerâmica dissilicato de lítio, em amostras submetidas à alta pressão e temperatura ambiente e posterior tratamento térmico em pressão atmosférica, depende da pressão previamente utilizada. Em pressão ambiente e  $2,5 \text{ GPa}$ , os tratamentos térmicos induzem a cristalização do dissilicato de lítio com estrutura monoclinica. Em  $4 \text{ GPa}$  e  $7,7 \text{ GPa}$  a fase formada é o dissilicato de lítio ortorrômbico.
- Resultados de análise térmica revelam que a transição vítrea e o pico de cristalização são afetados pela aplicação prévia de pressão.
- A taxa de nucleação homogênea diminui, para amostras submetidas à APTA e tratamento térmico em pressão atmosférica, com o aumento da pressão prévia aplicada e a energia de ativação aumenta com a pressão prévia aplicada.
- A utilização do chumbo como meio transmissor de pressão garante uma maior hidrostaticidade do sistema e garante amostras íntegras.
- Dureza e módulo de elasticidade diminuem quando amostras são submetidas à alta pressão à temperatura ambiente em comparação com o vidro virgem. Este resultado independe do meio transmissor de pressão e do lote de amostras.
- Dureza e módulo de elasticidade da vitrocerâmica aumentam significativamente quando amostras são submetidas simultaneamente à alta pressão e à temperatura adequada, em comparação com a vitrocerâmica tratada termicamente em pressão atmosférica.

- Trincas geradas pelo penetrador canto de cubo são menores quanto maior a pressão prévia aplicada.
- O índice de refração depende da fase formada, ou seja, quanto mais elevada a pressão mais densa é a fase formada e, conseqüentemente, maior o índice de refração. Valores de índice na faixa entre 1,4 e 1,6 podem ser obtidos, o que pode ser útil para aplicações como guias de luz.
- O coeficiente de extinção ( $k$ ) depende da quantidade de centros espalhadores (cristais) presentes nas amostras. A contribuição relativa à absorção é comparativamente menor.
- Não foi observada influência do lote de amostra nos resultados obtidos, indicando que os lotes eram equivalentes.

### Perspectivas de continuação do trabalho

- Efetuar a caracterização estrutural da fase amorfa da vitrocerâmica dissilicato de lítio em amostras submetidas à alta pressão utilizando, por exemplo, radiação sincrotron (EXAFS e DRX).
- Obter mais dados, e investigar a estabilidade da fase metassilicato de lítio.
- Testar composições não estequiométricas em alta pressão.
- Investigar o efeito da alta pressão na estrutura de outras composições de vitrocerâmicas com composições estequiométricas.
- Investigar o efeito da alta pressão nas propriedades de análise térmica, propriedades mecânicas e ópticas de outras composições de vitrocerâmicas com composições estequiométricas.
- Investigar o efeito da alta pressão no ambiente químico de diversas composições e diversas estequiometrias.

# APÊNDICE A

## Trabalhos relacionados à tese

### Artigos publicados

- S. Buchner, P. Soares, A.S. Pereira, E.B. Ferreira e N.M. Balzaretto. Effect of High-Pressure in the  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  Crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, (2010) 3004.
- S. Buchner, C.M. Lepienski, P.C. Soares Jr, N.M. Balzaretto. Effect of high pressure on the mechanical properties of lithium disilicate glass ceramic. *Materials Science and Engineering A*, 528, (2011) 3921.
- S. Buchner, M.B. Pereira, N.M. Balzaretto. Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature. Artigo aceito para publicação na *Optical Materials*.

### Artigos submetidos para publicação

- S. Buchner, C. Radtke, N.M. Balzaretto. Densification of the lithium disilicate glass ceramic under high pressure investigated by XPS, Raman and infrared spectroscopies. Artigo submetido para a *Journal of Non-Crystalline Solids*.

### Resumos publicados em anais de congressos

- 
- S. Buchner, P. Soares, A.S. Pereira, E.B. Ferreira e N.M. Balzaretto. Effect of High-Pressure in the Crystallization Kinetics of a  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  Glass. 9<sup>th</sup> International Symposium on Crystallization in Glass and Liquids, Foz do Iguaçu, 2009.
  - S. Buchner, P. Soares, A.S. Pereira, E.B. Ferreira e N.M. Balzaretto. Effect of High-Pressure on the Thermal Properties of a  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  glass. 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, VIII Encontro da SBPMat, 2009.
  - S. Buchner, C. M. Lepienski, P. Soares, N. M. Balzaretto. Effect of high pressure in the  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  mechanical properties. International congress on glass, Bahia 2010.
  - S. Buchner, P. Soares, C. M. Lepienski, N. M. Balzaretto. Effect of high pressure on thermal and mechanical properties of glass-ceramics. IX Encontro da SBPMat, 2010
  - S. Buchner, N.M. Balzaretto. Crystallization of lithium disilicate glass ceramic at high pressure and high temperature. Encontro da Física da Materia condensada, Foz do Iguaçu 2011.
  - S. Buchner, M. B. Pereira, N.M. Balzaretto. Structure of lithium disilicate glass ceramic at high pressure and high temperature. 14th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Salvador 2011.
  - S. Buchner, N. M. Balzaretto. Monitoring the phases of  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  glass ceramic submitted to high pressure and high temperature. X Encontro da SBPMat, Gramado 2011.

Outras publicações no período da tese

- S. Buchner, A. Mikowski, C.M. Lepienski, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, R.D. Torres, P. Soares. Mechanical and tribological properties of a sintered glass-

ceramic compared to granite and porcelainized stoneware. *Wear* 271, (2011) 875.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. W. McMillan. *Glass-ceramics*. Academic press, London, 1979.
- [2] X.J. Xu, C.S. Ray, and D.E. Day. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**:909, 1991.
- [3] G. H. Beall and A. R. Gurney. *Glass Ceramic Technology*. The American Ceramic Society, 2002.
- [4] <http://www.redetec.org.br/inventabrasil/zvitcer.htm>.
- [5] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, and J. W. P. Schmelzer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**:2681, 2006.
- [6] P.C. Soares Jr. and C.M. Lepienski. *J. Non-Cryst. Solids*, **348**:139, 2004.
- [7] P. S. Soares. *Mecanismos de cristalização em vidros dissilicato de lítio*. Tese de doutorado. Ciência e engenharia de materiais, UFSCar, 2002.
- [8] N. Kitamura, K. Fukumi, H. Mizoguchi, M. Makihara, A. Higuchi, N. Ohno, and T. Fukunaga. *J. Non-Cryst. Solids.*, **274**:244, 2000.
- [9] Natureza, estrutura e propriedades do vidro. São Paulo: CETEV, centro técnico de elaboração do vidro, 2000. Disponível em <http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/>.
- [10] Marotta A. Buri and F. Branda. *J. Mate. Sci.*, **16**:341, 1981.
- [11] K. Matusita and S. Sakka. *Thermochim. Acta*, **33**:351, 1979.
- [12] K. Matusita and S. Sakka. *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**:741, 1980.



- [13] H. E. Kissinger. *Anal. Chem.*, **29**:1702, 1957.
- [14] N. Díaz. *Cristalização Superficial em Vidros de Cordierita: Morfologia e cinética*. Tese de Doutorado, São Carlos, 1994.
- [15] E. D. Zanotto and P. F. James. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **74**:373, 1985.
- [16] H. Pinto, L. Ito, M. Crovace, E.B. Ferreira, F. Fauth, T. Wroblewski, E.D. Zanotto, A.R. Pyzalla, E. D. Zanotto, and P. F. James. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**:2307, 2007.
- [17] V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, E. D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, and A. A. Cabral. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**:3785, 2008.
- [18] E. D. Zanotto and M. L. G. Leite. *J. Non-Cryst. Solids*, **202**:145, 1996.
- [19] S.E. Braun. *Efeito do grau de cristalização nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio*. Dissertação de mestrado, dept. física/UFPR, 2008.
- [20] F.P Glasser. *Phys. Chemi. Glass*, **8(6)**:224, 1967.
- [21] G. H. Wolf and P. McMillan. *Rev. Mineral*, **32**:505, 1995.
- [22] P. Richet and Y. Bottinga. *Rev. Mineral*, **32**:62, 1995.
- [23] B. O. Mysen, D. Virgo, and C. M. Scarfe. *Year Book-Carnegie Institution of Washington*, page 551, 1979.
- [24] D. R. Uhlmann and E. V. Uhlmann. *Ceram. Trans.*, **30**:109, 1993.
- [25] N. Mizouchi and A. Cooper Jr. *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**:320, 1973.
- [26] J.D. Mackenzie. *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**:470, 1963.
- [27] P. W. Bridgman and I. Simon. *J. App. Phys.*, **24**:405, 1953.
- [28] H. Cohen and R. Roy. *phys. Chem. Glass*, **6**:149, 1965.

- [29] T. Fuss, C.S. Ray, C. Russel, N. Kitamura, M. Makihara, and D.E. Day. *J. Non-Cryst. Solids.*, **318**:157, 2003.
- [30] Yoji Kawamoto, Koichi Miyauchi, Masanori Shojiya, Shinichi Sakida, and Naoyuki Kitamura. *J. NonCryst. Solids*, **284**:128, 2001.
- [31] I. Gutzow, B. Durschang, and C. Russel. *J. Mater Sci.*, **32**:5389, 1997.
- [32] T. Fuss, C.S. Ray, C.E. Lesher, and D.E. Day. *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**:2073, 2006.
- [33] T. Fuss, A. Mogus-Milankovic', C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, and D.E. Day. *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**:4101, 2006.
- [34] S. M. Johnson, R. H. Lamoreau, and R. E. Loehman. *J. am. Cer. Soc.*, **78(4)**:1115, 1995.
- [35] D. J. M. Burkhard and G. Nachtegaal. *J. Non-Cryst. Solids.*, **209(3)**:299, 1997.
- [36] D. J. M. Burkhard and N.V. Russel. *J. Non-Cryst. Solids.*, **171**:236, 1994.
- [37] H. A. Elbatal, Z. Mandouh, H. Zayed, S.Y. Marzouk, and G. Elkomy. *Physica B*, **405**:4762, 2010.
- [38] E. Dowty. *Phys. Chem. Miner.*, **14**:80, 1987.
- [39] E. Dowty. *Phys. Chem. Miner.*, **14**:122, 1987.
- [40] E. Dowty. *Phys. Chem. Miner.*, **14**:542, 1987.
- [41] A.N. Lazarev. *Vibrational Spectra and Structure of Silicates, Consultant Bureau.* New York,, 1972.
- [42] K. Zeng and D.J. Rowcliffe. *Acta Metall. Mater.*, **43**:1935, 1995.
- [43] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, and D.B. Marshall. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**:533, 1981.

- [44] C.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, and M.M. Chaudhri. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**:737, 1995.
- [45] E. Le Bourhis and D. Metayer. *J. Non-Cryst. Solids*, **272**:34, 2000.
- [46] E. Le Bourhis and T. Rouxel. *J. Non-Cryst. Solids*, **316**:153, 2003.
- [47] T. Watanabe, K. Muratsubaki, Y. Benino, H. Saitoh, and T. Komatsu. *J. Mater. Sci.*, **36**:2427, 2001.
- [48] N.M. Keulen and M. Dissel. *Glass Technol.*, **34**:200, 1993.
- [49] G.H. Wolf and P. McMillan. *Rev. Mineral*, **32**:505, 1995.
- [50] P. Richet and Y. Bottinga. *Rev. Mineral.*, **32**:62, 1995.
- [51] B.O. Mysen, D. Virgo, and C.M. Scarfe. *Year Book-Carnegie Institution of Washington*, page 551, 1979.
- [52] S. Buchner, P. Soares, A. S. Pereira, E. B. Ferreira, and N. M. Balzaretto. *J. Non-Cryst. Solids*, **356**:3004, 2010.
- [53] F. P. Bundy. *Physics Reports, Amsterdam*, **167**:133, 1998.
- [54] F. P. Bundy. *Physics Reports*, **167(3)**:133–176, 1988.
- [55] H. T. Hall. *Office of Naval Research*, **10**:730–738, 1993.
- [56] S. R. S. Soares. *Sinterização de TiB<sub>2</sub> em altas pressões*. Tese de Doutorado, UFRGS/PGCIMAT, 2003.
- [57] A. E. L. Villanueva. *Produção de novos materiais carbonáceos por Altas Pressões*. Dissertação de mestrado, UFRGS/PPGF, 325, 2003.
- [58] Michael E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and applications*. Editora Chapman and Hall, 1988.
- [59] A. A. Francis. *Materials Research Bulletin*, **41**:1146, 2006.

- [60] Joykumar S. Thokchom and Binod Kumar. *Solid State Ionics*, **177**:727, 2006.
- [61] W.C. Oliver and G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **7(6)**:1564, 1992.
- [62] A. Mikowski. *Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares*. Tese de Doutorado, dept. física/UFPR, 2008.
- [63] A. Garcia, J. A. Spim, and C. A. Santos. *Ensaio dos materiais*. LTC, editora, 2000.
- [64] M. A. Meyers and K. K. Chawla. *Princípios de Metalurgia Mecânica*. Edgard Blucher, SP, 1982.
- [65] I. N. Sneddon. *International Journal of Engineering Science*, **3**:47, 1965.
- [66] B. D. Cullity. *X-Ray Diffraction Procedures*. The Addison-Wesley Publishing Company, Inc., New York, 1977.
- [67] H. P. Klug and L. E. Alexander. *Glass Ceramic Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [68] R. H. Muller. *Surf. Sci.*, **16**:14, 1969.
- [69] B. D. Ratner and D. G. Castner. *Electron spectroscopy for chemical analysis*. In: VICKERMAN, J. C. (ed.). *Surface analysis: the principal techniques*. Chichester: John Wiley, cap 3., 1997.
- [70] J. Catafesta. *Comportamento Estrutural Sob Pressão de Materiais com Expansão Térmica Anômala*. Tese de Doutorado, UFRGS/PGCIMAT, 2011.
- [71] J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin. *J. Chem. Phys*, **122**:074511, 2005.
- [72] A. Hishinuma and D.R. Uhlmann. *J. Non-Cryst. Solids.*, **95/96**:449, 1987.
- [73] P. S. Soares. *Estágios iniciais de cristalização em vidros dissilicato de lítio*. Dissertação de mestrado. Ciência e engenharia de materiais, UFSCar, 1997.

- [74] S. Buchner, M. B. Pereira, and N. M. Balzaretto. *submetido, Optical Materials*,  
, 2011.
- [75] M. E. Lynch, D. C. Folz, and D. E. Clark. *J. Non-Cryst. Solids.*, **353**:2667,  
2007.
- [76] R. Brückner, H. U. Chun, H. Goretzki, and M. Sammet. *J. Non-Cryst. Solids.*,  
**42**:49, 1980.
- [77] P. C. Soares, P. A. P. Nascente, and E. D. Zanotto. *Phys. Chemi. Glass*,  
**43(3)**:143, 2002.
- [78] R.F. Cook and G.M. Pharr. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**:787, 1990.