

Cristian Berto da Silveira

---

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE  
VIDROS E VITRO-CERÂMICOS BASEADOS  
NO SISTEMA  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$**

---

15 de Fevereiro de 2001

Florianópolis – SC

Cristian Berto da Silveira

---

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE  
VIDROS E VITRO-CERÂMICOS BASEADOS  
NO SISTEMA  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$**

---

Dissertação submetida ao Curso de Pós – Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Denofre de Campos**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira**

**15 de Fevereiro de 2001**

**Florianópolis – SC**

Cristian Berto da Silveira

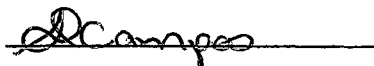
---

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE  
VIDROS E VITRO-CERÂMICOS BASEADOS  
NO SISTEMA  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$**


---

Dissertação aprovada com requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química no Curso de Pós – Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela comissão formada pelos professores:

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sílvia Denofre de Campos**  
Dep. de Química - Orientadora

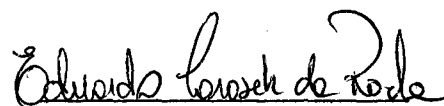


**Prof. Dr. Ing. Antônio P. Novaes de Oliveira**  
Dep. de Engenharia de Materiais – Co-orientador

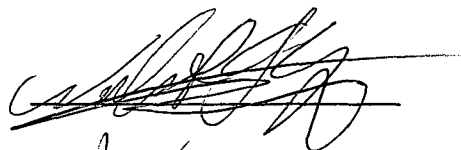


**Banca Examinadora**

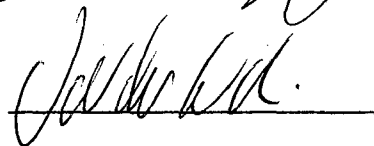
**Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha**  
Dep. de Química



**Prof. Dr. Norberto S. Gonsalves**  
Dep. de Química



**Prof. Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação  
em Química



***“ menor que meu sonho  
não posso ser ”***

***Lindolf Bell***

***A sabedoria, a educação, o amor à vida.***

***Aos meus pais, Wanderlei e Leninha,***

***dedico este trabalho.***

## AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sílvia Denofre de Campos, pela orientação, confiança, dedicação e principalmente pela amizade;
- Ao Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pela co-orientação, companheirismo;
- Ao amigo, Prof. Dr. Elvio Antônio de Campos, principalmente pela paciência nas correções da dissertação e pelo auxílio nos períodos difíceis;
- À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sandra C. de Castro pelas análises e interpretação dos resultados de XPS; (*in memoriam*)
- Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano pelas análises e interpretações dos resultados de Raman e IV;
- Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela disposição e facilidade com que ele nos abriu as portas do seu laboratório sempre que foi solicitado;
- Ao Prof. Dr. Eduardo Pinheiro por ceder o forno para tratamento térmico;
- Ao Prof. Dr. Adilson Curtius pelas análises de ICP;
- A todos os funcionários do Departamento de Química, principalmente: a laboratorista Adeni, por ceder o laboratório de físico-química e ao laboratorista Jairo pelas análises de ICP;
- À Marly Soldi, pelo apoio nas horas difíceis, incentivo e amizade;
- A todos os meus Amigos que sempre me apoiaram: Jerusa, Leila, Claudia, Fabíola, Márcia, Luciano, Marco Aurélio, Marcela, Fábio, Gledir, Prof. Bruno, Prof. Irineu, Prof. Marilene (Inglês), Marilena e Cris (LabMat), Andreia, Elídio, Pedrão;

- Aos meus amigos de guerra e companheiros de copo: Fábio, Lula, Batata, Mamute, Jeferson, Ricardo, Maurício, Gustavo, Vanderlei e Marcelo, que sempre me apoiaram nos dias de cana;
- À família Junkes, pelo apoio e amizade;
- A todos os professores do Departamento de Química;
- Ao colegiado do curso de Pós-Graduação em Química, principalmente ao Prof. Dr. Valdir Soldi, a dona Graça e Jadir;
- À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Curso de Pós-Graduação em Química pela oportunidade;
- À CAPES pela concessão da Bolsa;
- À minha família que sempre me apoiou com muita sabedoria e amor;

*A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;*

***E principalmente a DEUS  
que esteve todo tempo ao meu lado.***

## **SUMÁRIO**

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	vii
<b>SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 – OBJETIVOS</b> .....	13
<b>3 – PARTE EXPERIMENTAL</b>	
3.1 – Preparação das amostras .....	14
3.2 – Tratamentos Térmicos.....	15
3.3 – Caracterizações.....	16
3.3.1 – Difração de Raios-X .....	16
3.3.2 – Espectroscopia Raman .....	16
3.3.3 – Espectroscopia no Infravermelho .....	16
3.3.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X....	17
3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	17
3.3.6 – Análise Térmica Diferencial .....	18
3.4 – Mecanismo de Cristalização .....	18
3.5 – Cinética de Cristalização .....	19



3.6 – Propriedades Físico-químicas.....	20
3.6.1 – Microdureza .....	20
3.6.2 – Durabilidade Química .....	20
3.6.3 – Análise por Indução de Plasma Acoplado .....	21
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4.1 – Preparação das amostras .....	22
4.2 – Difração de Raios-X .....	22
4.3 – Espectroscopia Raman .....	27
4.4 – Espectroscopia no Infravermelho .....	31
4.5 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X .....	33
4.6 – Análise Térmica Diferencial .....	38
4.7 – Mecanismo de Cristalização .....	42
4.8 – Cinética de Cristalização .....	49
4.9 – Microdureza .....	52
4.10 – Durabilidade Química .....	53
<b>5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>74</b>

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Esquema da distribuição atômica e do arranjo atômico para vidros (sólidos amorfos). .....	3
<b>Figura 2:</b> Variação volumétrica em função da temperatura durante o resfriamento: lento, com formação de sólidos cristalinos (a) e rápido, com a formação de sólidos amorfos (b). .....	4
<b>Figura 3:</b> Esquema da distribuição atômica e do arranjo atômico para vitro-cerâmico (sólidos cristalino). .....	7
<b>Figura 4:</b> Variação da taxa de crescimento de cristal ( $u$ ) e nucleação ( $I$ ) em função da temperatura. ....	9
<b>Figura 5:</b> Seção transversal de um peça representando o mecanismo de cristalização superficial. ....	11
<b>Figura 6:</b> Seção transversal de um peça representando os mecanismo de cristalização volumétrico (a) e misto (b). ....	12
<b>Figura 7:</b> Difratoograma de raios-X das amostras de vitro-cerâmicos tratadas termicamente a 900 °C por 180 min: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6% em mol BaO (e). ....	24
<b>Figura 8:</b> Espectros Raman das amostras sem tratamento térmico: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6% em mol BaO (e). ....	28

- Figura 9:** Espectro Raman das amostras tratadas termicamente a 900 °C por 180 min: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6 % em mol BaO (e). .....30
- Figura 10:** Espectros FT-IR das amostras: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6% em mol BaO (e). Amostras sem tratamento térmico (I) e tratadas termicamente a 900 °C por 180 min (II). .....32
- Figura 11:** Espectro XPS do nível 1s do oxigênio para as amostras: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d), 6% em mol BaO (e). Amostras sem tratamento térmico (I) e tratadas termicamente a 900 °C por 180 min (II). .....35
- Figura 12:** Curvas de DTA das amostras em pó: sem BaO (a), 2% em mol de BaO (b), 3% em mol de BaO (c), 5% em mol de BaO (d), 6% em mol de BaO (e). .....41
- Figura 13:** Termogramas das amostras monolíticas: sem BaO (a), 2% em mol de BaO (b), 3% em mol de BaO (c), 5% em mol de BaO (d), 6% em mol de BaO (e). .....43
- Figura 14:** Imagem por elétrons retro-espalhados do material sem BaO tratado termicamente à temperatura de 600 °C por 60 min, com aumento de 120 vezes. .....45

- Figura 15:** Imagens por elétrons retro-espalhados do material com: 2% BaO (a) e 3% BaO (b), tratados termicamente à temperatura de 600 °C por 60 min, com aumento de 500 vezes e 250 vezes respectivamente. ....46
- Figura 16:** Imagens por elétrons secundários do material com: 5% BaO (a) e 6% BaO (b), tratados termicamente à temperatura de 600 °C por 60 min, com aumento de 50 vezes e 150 vezes respectivamente. ....48
- Figura 17:** Imagem por elétrons secundários do material com 6% em mol BaO tratado termicamente à temperatura de nucleação de 466 °C por 60 min e à temperatura de crescimento de 560 °C por 30 min com aumento de 500 vezes. ....50
- Figura 18:** Contagem de núcleos de cristalização em diferentes temperaturas após tratamento de crescimento de cristais a 560 °C por 30 min. ....51
- Figura 19:** Perda dos íons que compõe o vidro ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ ) por extração com água em função da concentração de BaO. ....55
- Figura 20:** Perda dos íons que compõe o vidro sem óxido de bário por extração com água. ....56
- Figura 21:** Perda dos íons que compõe o vidro com 3% em mol de BaO por extração com água. ....57
- Figura 22:** Perda dos íons que compõe o vidro com 6% em mol de BaO por extração com água. ....57

**Figura 23:** Condutividade elétrica a 25 °C das soluções contendo os vidros triturados em 25 mL de água bidestilada, utilizada na determinação da durabilidade química em função da concentração de BaO e do tempo de contato. ....58

## **ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Massa dos reagentes precursores dos vidros e vitro-cerâmicos preparados. ....	15
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros de DRX dos vitro-cerâmicos sintetizados. ....	26
<b>Tabela 3:</b> Relações entre as concentrações dos constituintes dos vidros e vitro-cerâmicos obtidos por XPS. ....	36
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros de Análise Térmica Diferencial dos vidros pulverizados. ....	39
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de Análise Térmica Diferencial para as amostras monolíticas dos vidros. ....	45
<b>Tabela 6:</b> Microdureza dos vidros e vitro-cerâmicos. ....	53
<b>Tabela 7:</b> Valores de pH a 25°C das soluções utilizadas na determinação da durabilidade química dos vidros em diferentes tempos de contato. ....	59

## **SIGLAS E ABREVIACÕES**

CG - 1 – Amostra sem BaO;

CG - 2 – Amostra com 2% em mol de BaO;

CG - 3 – Amostra com 3% em mol de BaO;

CG - 4 – Amostra com 5% em mol de BaO;

CG - 5 – Amostra com 6% em mol de BaO;

DRX - Difração de Raios – X;

DTA - Análise Térmica Diferencial;

EDS - Microsonda de Energia Dispersiva;

eV- Elétron – volt;

i - Taxa de Nucleação;

I - Intensidade;

IV - Espectroscopia no Infravermelho;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

mW – mili - Wat;

T<sub>m</sub> - Temperatura de Fusão;

T<sub>g</sub> - Temperatura de Transição Vítrea;

u - Taxa do Crescimento de Cristal;

u.a. - Unidades Arbitrárias;

Vol. - Volume;

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X;

## **RESUMO**

Neste trabalho encontra-se descrita a preparação de vidros e vitro-cerâmicos de composição 29%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1%  $\text{ZrO}_2$ ; x%  $\text{BaO}$ ; (70 – x %)  $\text{SiO}_2$ , onde x = 0, 2, 3, 5 e 6% em mol de  $\text{BaO}$ , obtidos pelo método clássico de fusão.

As amostras de vidro e vitro-cerâmico foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Térmica Diferencial.

Determinou-se mecanismo e cinética de cristalização e propriedades físico-químicas como microdureza e durabilidade química.

Os resultados experimentais mostraram que a concentração de  $\text{BaO}$  e o tratamento térmico contribuem para uma maior organização interna do material, favorecendo o surgimento de fases cristalinas.

A transição do mecanismo de cristalização superficial para volumétrico foi observado com o aumento da concentração de  $\text{BaO}$  nas amostras. Nas amostras que cristalizam de volume verifica-se a máxima velocidade de nucleação em 466 °C, temperatura esta, próxima ao ponto médio da temperatura de transição vítrea.



Os valores de microdureza observado para as amostras estão diretamente relacionados com a concentração de BaO e com o tratamento térmico, uma vez que, aumentando a concentração de BaO e submetendo os materiais ao tratamento térmico, ocorre um aumento no valor de micro-dureza do material.

Observou-se também uma grande resistência química das amostras, onde a perda máxima observada foi de aproximadamente 0,34 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , para a amostra com 6% em mol de BaO e com tempo de permanência de 60 minutos.

## **ABSTRACT**

A description of the preparation of glasses and glass-ceramics of composition 29 %  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1 %  $\text{ZrO}_2$ ; x%  $\text{BaO}$ ; (70 – x %)  $\text{SiO}_2$ , where  $x = 0, 2, 3, 5$  e 6% mol of  $\text{BaO}$ , obtained by the classic fusion method is given in this work.

The samples of glasses and glass-ceramics were characterized by X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Differential Thermal Analysis.

The mechanism and kinetics of crystallization and the physical chemical properties, such as microhardness and chemical durability were determined.

The experimental results showed that the concentration of  $\text{BaO}$  and the heat treatment contribute to a better bulk organization of the material, favoring the occurrence of crystalline phases.

The transition of crystallization mechanism from superficial to volumetric was observed with the increase of  $\text{BaO}$  concentration in the samples. On the samples that crystallize in volume, the maximum

nucleation rate was at 466°C, close to the medium point of the glass transition temperature.

The values of microhardness observed for the samples are directly related to the BaO concentration and to the heat treatment, since, increasing BaO concentration and submitting the materials to heat treatment, the sample's crystallinity increased, increasing the material's hardness.

A great chemical resistance was also observed for the samples, where the maximum material loss observed corresponds to approximately 0,34 mol % of Li<sub>2</sub>O, for the sample with 6% mol of BaO and with a holding time of 60 minutes.

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo que nos cerca está rodeado de vários materiais e, por muitas vezes, não nos damos conta da quantidade de estudos despendidos para suas obtenções. Entre estes materiais podem ser citados as ligas metálicas, os diversos tipos e formas de polímeros e, neste caso em especial, os **vidros e vitro-cerâmicos**.

As amostras mais antigas de vidros que se tem conhecimento são pertencentes aos egípcios, e retomam a aproximadamente 2500 anos a.C.. A técnica utilizada para modelagem dos materiais vítreos na forma de garrafas, copos e taças, a técnica de "**soprar vidro**", foi desenvolvida pelos turcos à cerca de 200 a.C.<sup>(1)</sup>. Na década de 50, foi comprovada a possibilidade de produzir cerâmicas policristalinas a partir da devitrificação, ou cristalização controlada de vidros<sup>(2)</sup>.

A possibilidade de desenvolver materiais vítreos e vitro-cerâmicos para serem utilizados como novos materiais, e não somente como utensílios domésticos, como copos, vidros de janelas, vasos, espelhos, lâmpadas entre outros, mas também como materiais e equipamentos de caráter tecnológico avançado, onde podem ser citados os vitro-cerâmicos com baixa expansão térmica (resistentes a choque térmico), revestimentos cerâmicos de elevada desempenho,

materiais com alto índice de refração, lentes de contato, fibras ópticas, fibras suporte a serem utilizadas como trocadores de íons, próteses dentárias, instrumentos cirúrgicos de alta precisão bem como materiais alternativos para substituir a platina <sup>(3-7)</sup>, tem despertado o interesse dos pesquisadores. Este estudo objetiva na maioria das vezes o desenvolvimento de novos tipos de vidros e de novas técnicas de conformação.

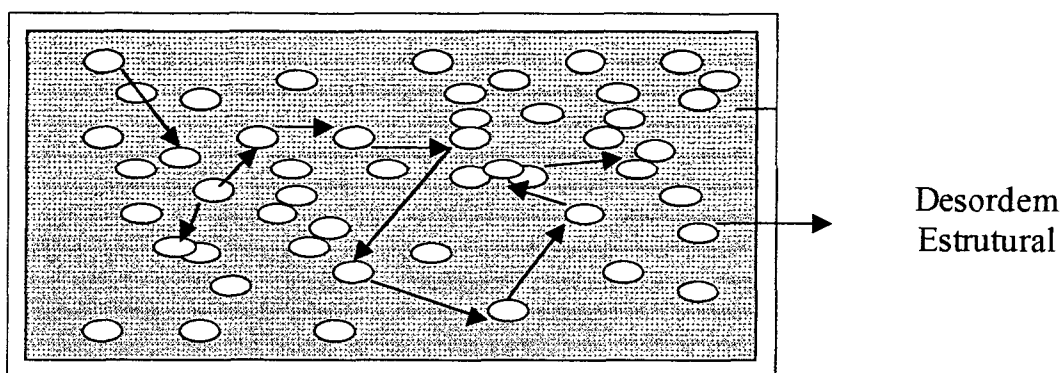
Outra característica importante na produção dos vidros e vitro-cerâmicos é a possibilidade de utilizar matérias-primas difíceis de serem recicladas por processos convencionais, como o caso de rejeitos industriais, onde destacam-se, entre outros, as escórias de altos fornos, escórias de acesarias, cinzas volantes e geotita <sup>(8)</sup>.

## **VIDRO**

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização <sup>(9)</sup>.

Os vidros são materiais que podem ser obtidos a partir da fusão de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas. Eles tem como característica principal a ausência de uma estrutura

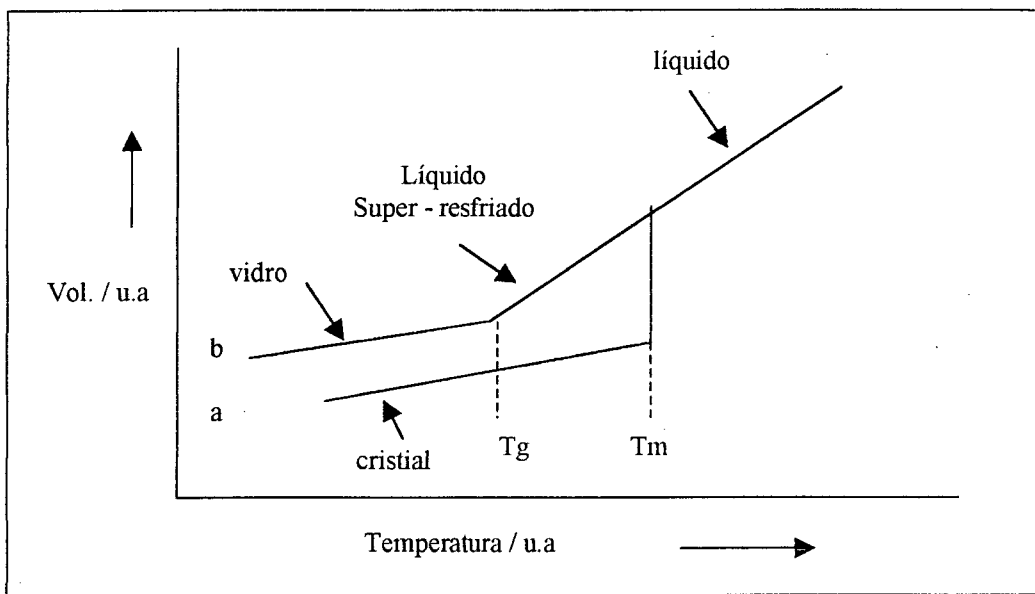
ordenada, de longo alcance, como aquela que define materiais cristalinos. A FIGURA 1 ilustra a ausência de uma estrutura ordenada em sólidos amorfos.



**Figura 1:** Esquema da distribuição atômica e do arranjo atômico para vidros (sólidos amorfos).

A definição mais tecnológica para caracterizar os materiais vítreos envolve o conceito de temperatura de transição vítrea, definida a partir do comportamento do material frente à variação de temperatura. A FIGURA 2, apresenta a variação volumétrica em função da temperatura durante o resfriamento do vidro de sílica <sup>(2)</sup>. Quando o material é resfriado lentamente ocorre a contração volumétrica controlada até atingir a temperatura de fusão do vidro ( $T_m$ ). Nesta etapa tem-se a presença tanto da fase líquida quanto da fase sólida. Com a formação da fase sólida cristalina, ocorre a

liberação de calor e a temperatura externa permanecerá constante em ( $T_m$ ) até que toda fase líquida seja convertida em fase sólida. A cristalização ocorrerá sempre que existir um volume considerável de núcleos de cristalização e que a taxa de crescimento desse núcleos seja elevada, o que depende muito da velocidade de resfriamento, já que estão aí envolvidos, mecanismos de difusão.



**Figura 2:** Variação volumétrica em função da temperatura durante o resfriamento: lento com formação de sólidos cristalinos (a) e rápido com a formação de sólidos amorfos (b).

Durante o resfriamento rápido não existe tempo para ocorrer a nucleação nem o crescimento de cristais, o que faz com que, mesmo à

temperatura inferior a  $T_m$ , exista um material com estrutura desordenada. Este material é denominado líquido super resfriado. Com o resfriamento deste líquido ocorre um aumento da viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade atômica, até atingir o ponto em que o material passa a ser considerado um sólido não cristalino ou um material vítreo. O intervalo de temperatura entre a formação do líquido super resfriado e o material vítreo é conhecido como intervalo de transição vítrea <sup>(10)</sup>.

Geralmente os vidros comuns têm sua composição constituída por sílica,  $\text{SiO}_2$ . Este óxido é utilizado em grande escala pois além do baixo custo confere ao material propriedades diferenciadas quando associados com outros óxidos. No entanto, ele confere também ao material final um ponto de fusão elevado em torno de  $1728\text{ }^\circ\text{C}$ , o que encarece o seu processo de obtenção. Entretanto, a adição de óxidos alcalinos, principalmente o  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\cong 30\%$  em mol) provoca uma diminuição na temperatura de fusão de  $1713\text{ }^\circ\text{C}$  para  $1028\text{ }^\circ\text{C}$ , deixando o vidro com um aspecto claro e de fácil obtenção, o que torna o processo de obtenção do vidro mais econômico <sup>(11,12)</sup>. Para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, aumentar a resistência química, e para acelerar a cinética de cristalização,



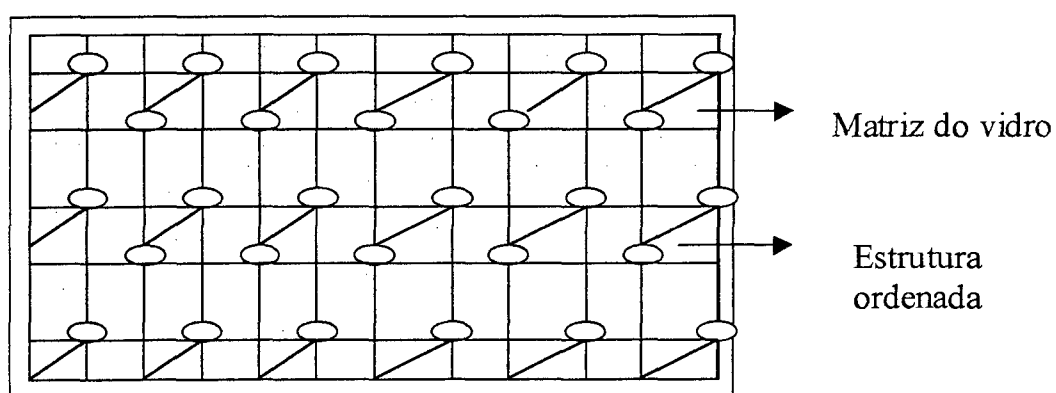
utilizam-se agentes nucleantes tais como óxido de zircônio, óxido de nióbio, óxido de vanádio e o óxido de titânio. A zircônia fornece ao material uma resistência a choque superior ao da cerâmica contendo mulita e alumina, com dureza de Mohs de aproximadamente 7,5, colocando-se entre o quartzo e topázio <sup>(11-13)</sup>. Já a adição de óxidos alcalinos terrosos, principalmente o óxido de bário (> 0,3% induzem a cristalização), facilitam o processo de nucleação, diminuem a temperatura de cristalização e confere brilho <sup>(14)</sup>.

A combinação desses óxidos,  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ , confere ao material final propriedades como, alta resistência mecânica, alta resistência química, alta resistência à abrasão, alta resistência ao choque térmico, dureza superficial elevada e diminui o coeficiente de expansão térmica <sup>(11-14)</sup>. Materiais que apresentam metazirconato de lítio possuem alta capacidade de deslocar trítio e são utilizados como cerâmica de alta blindagem em reatores de fusão nuclear <sup>(15)</sup>. Vitro-cerâmicos que possuem BaO e  $\text{SiO}_2$  na sua composição apresentam propriedades dielétricas, piezoelétricas, e piroelétricas e são utilizados na conformação de hidrofones de alta frequência <sup>(16,17)</sup>. Materiais policristalinos formados a partir de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$  são indicados para aplicações de alta precisão como espelhos para telescópios, espelhos

de forma cônica para telescópios de raios-X, espelhos ópticos para a produção de pastilhas de silício e tijolos base para giroscópios a *laser* <sup>(18)</sup>.

## VITRO-CERÂMICO

Vitro-cerâmicos são definidos como sólidos policristalinos, contendo fase vítrea residual, obtidos através da cristalização controlada de vidros. Esta cristalização ocorre pelo favorecimento dos processos de nucleação de cristais e crescimento destes durante o resfriamento e mais frequentemente durante o aquecimento do vidro ou tratamento térmico em condições adequadas do vidro já resfriado <sup>(19-25)</sup>. Na FIGURA 3, observa-se a organização estrutural dos materiais cristalinos.



**Figura 3:** Esquema da distribuição atômica e do arranjo atômico para vidro-cerâmico (sólido cristalino).

A produção de vidros ou vitro-cerâmicos depende diretamente do controle dos mecanismos que governam a nucleação, o crescimento de cristais e a separação de fases. Estas etapas podem ocorrer durante o resfriamento ou aquecimento do vidro.

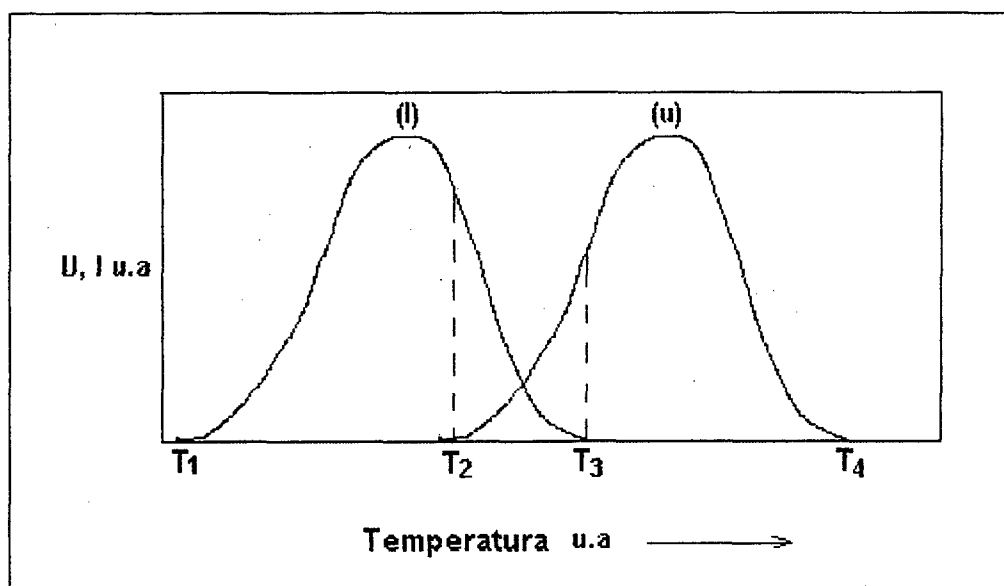
## **Nucleação**

O processo de nucleação consiste na formação de núcleos que precedem a formação de cristais e pode ser classificado em nucleação homogênea e heterogênea. No primeiro caso, os núcleos são formados a partir do próprio material fundido, enquanto que no segundo, os núcleos são formados sobre superfícies já existentes. Estas superfícies podem ser superfícies de bolhas, riscos ou mesmo a superfície das peças <sup>(8)</sup>.

## **Cristalização**

A cristalização é o processo no qual se forma uma fase sólida estável, com arranjo geométrico ordenando, a partir de uma fase metaestável estruturalmente desordenada, sendo que, a fase ordenada apresenta a mesma composição da fase desordenada. O processo de cristalização pode ser dividido em duas etapas:

nucleação e crescimento de cristais. Para acompanhar estas duas etapas é importante determinar a taxa de máxima nucleação ( $i$ ) e máximo crescimento de cristais ( $u$ ) em função da temperatura. A relação entre ambas, taxa de nucleação e crescimento de cristais, permite determinar o volume de cristais formados em cada combinação de tempo e temperatura. Uma representação gráfica do comportamento da taxa de nucleação e crescimento de cristais pode ser vista na FIGURA 4. Deve-se destacar que ambas apresentam pontos de máxima intensidade que não são coincidentes, o que torna complexa a definição das condições do tratamento térmico de cristalização <sup>(26, 27)</sup>.



**Figura 4:** Variação da taxa de crescimento de cristal ( $u$ ) e nucleação ( $i$ ) em função da temperatura.

## **Crescimento de Cristal**

O crescimento de cristal ocorre à partir do controle do processo de nucleação. Inicia-se quando o núcleo atinge um tamanho crítico e segue-se com a deposição de átomos na interface líquido-núcleo, sendo que a eficiência deste processo depende da velocidade com que a deposição ocorre. Esta por sua vez é função da difusão atômica <sup>(28)</sup>.

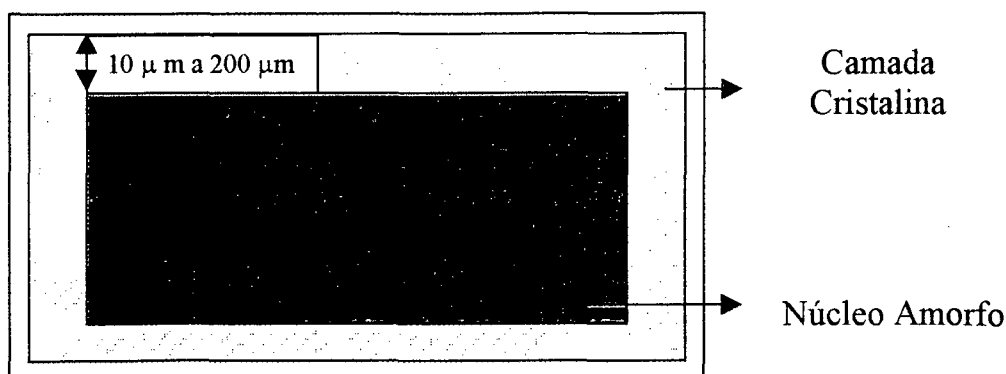
## **Separação de Fase**

A separação líquido - líquido é definida, termodinamicamente, como um fenômeno onde uma fase única e homogênea se decompõe em duas fases de composições diferentes. Ocorre sempre que a energia livre da mistura for menor que a da fase original <sup>(8)</sup>. A fase de maior tensão superficial se separa sob a forma de pequenos esferulitos.

## **Mecanismo de Cristalização**

A determinação do mecanismo de cristalização é utilizada para controlar e avaliar a aplicabilidade do vitro-cerâmico. Os mecanismos de cristalização podem ser superficial, volumétrico e misto. Os

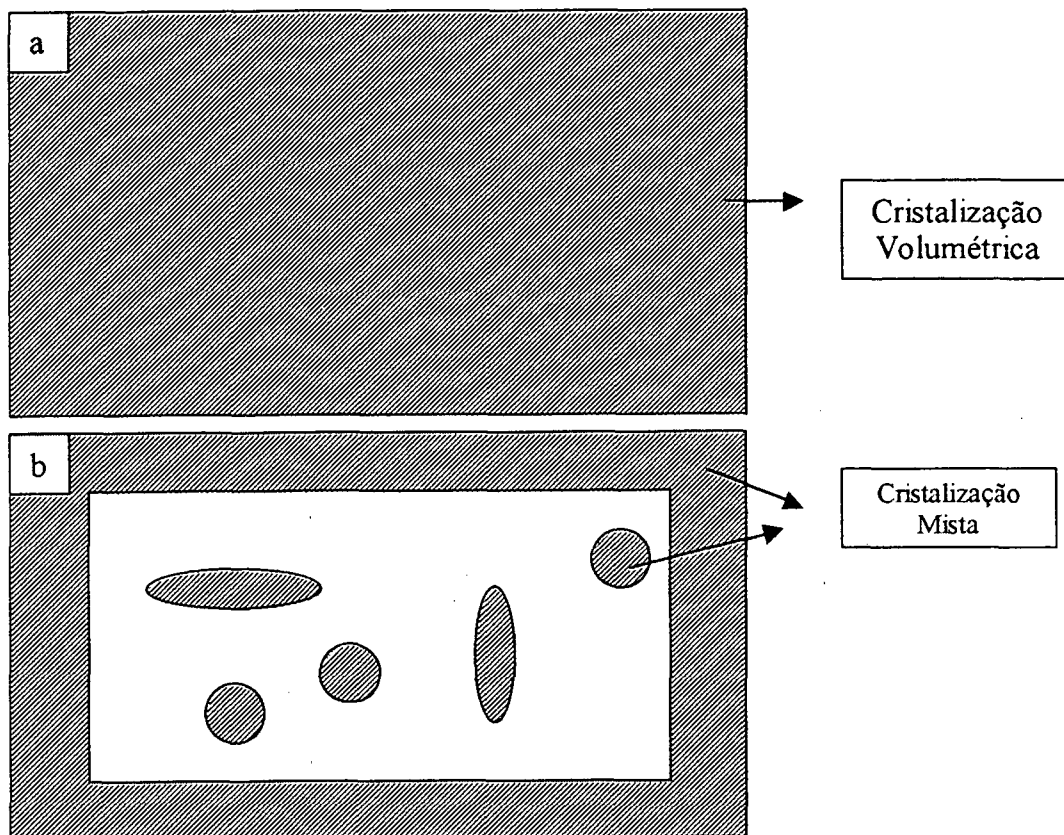
materiais que cristalizam pelo mecanismo de cristalização superficial apresentam uma camada cristalina na superfície, onde a espessura pode variar entre  $10\ \mu\text{m}$  e  $200\ \mu\text{m}$  <sup>(29)</sup>. A ilustração da FIGURA 5 representa o corte da seção transversal de uma peça, no qual pode-se observar a cristalização superficial.



**Figura 5:** Seção transversal de uma peça representando o mecanismo de cristalização superficial.

No mecanismo de cristalização volumétrico os cristais formados são distribuídos por todo o volume do material. Se o mecanismo de cristalização for homogêneo, sem a presença de nucleantes ou impurezas, a composição química dos cristais é a mesma que aquela dos vidros de origem. Exemplo  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2(\text{vidro}) \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{cristal})$ . O mecanismo de cristalização misto é um intermediário entre o mecanismo de superficial e volumétrico.

A FIGURA 6 ilustra estes dois mecanismos de cristalização <sup>(29)</sup>.



**Figura 6:** Seção transversal de uma peça representando os mecanismo de cristalização volumétrico (a) e misto (b).

Muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de caracterizar, entender e controlar as propriedades dos vidros, para dessa forma melhor direcionar a utilização do material sintetizado para uma dada aplicação.

## **2 OBJETIVOS**

i- Preparar novos vidros e vitro - cerâmicos de composição  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ , para serem utilizados como fibras suporte, lentes...;

ii- Caracterizar as amostras de vidro e vitro-cerâmico através das técnicas:

- Difração de Raios – X;
- Espectroscopia Raman;
- Espectroscopia no Infravermelho;
- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios – X;
- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Análise Térmica;

iii- Analisar a influência da composição dos vidros em suas propriedades e verificar o efeito da temperatura nas diferentes composições;

iv- Estudar o mecanismo e a cinética de cristalização dos vidros e vitro-cerâmicos;

v- Determinar propriedades Físico-químicas:

- Microdureza;
- Durabilidade Química para os vidros;



### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Preparação das Amostras**

Para a preparação dos vidros foram utilizados os reagentes comerciais,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Vetec P.A.);  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98% P.A.);  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (Aldrich Chemical P.A.) e  $\text{SiO}_2$  (Aldrich Chemical P.A.). Sintetizaram-se cinco composições diferentes do material de fórmula geral 29 %  $\text{Li}_2\text{O}$ : 1 %  $\text{ZrO}_2$  : x %  $\text{BaO}$ : e (70 - x %)  $\text{SiO}_2$ . Os percentuais indicados nesta fórmula geral referem-se às percentagens molares, sendo que, os teores de óxido de bário foram de 0, 2, 3, 5 e 6 mol %. Os reagentes foram pesados numa Balança Analítica Sartorius Basic com precisão de  $\pm 0,01$  g. A massa total da mistura dos reagentes precursores, referente a cada composição foi de 20,00 g, e as massas individuais de cada reagente precursor utilizado encontram-se na TABELA 1.

Estes reagentes foram misturados manualmente num almofariz de ágata e então transferidos para um cadinho de platina, para posterior fusão. As amostras foram fundidas num Forno Elétrico (Termolab), aquecidas à uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar, até a temperatura de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , onde permaneceram

por um período de 180 min <sup>(30)</sup>. O material fundido foi transferido para um molde de grafite e tratado a 490 °C por 30 min para alívio de tensões.

**Tabela 1:** Massa dos reagentes precursores dos vidros e vitro-cerâmicos preparados.

<b>Amostras</b>	<b>Massa dos Reagentes / (g)</b>			
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	$\text{SiO}_2$
CG-1	6,00	1,00	----	13,00
CG-2	6,00	1,00	1,00	12,00
CG-3	6,00	1,00	2,00	11,00
CG-4	6,00	1,00	3,00	10,00
CG-5	6,00	1,00	4,00	9,00

### 3.2 Tratamentos Térmicos

As amostras de vidro foram tratadas termicamente num Forno Elétrico EDG 1800. As temperaturas de tratamento variaram de 430 °C a 900 °C, enquanto que o período de permanência no forno variou de 30 min a 180 min.

### 3.3 Caracterizações:

#### 3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Difratogramas de raios-X das amostras pulverizadas, tanto aquelas sem tratamento (vidro), quanto as tratadas termicamente (vitro-cerâmico) à temperatura de 900 °C por um período de 180 min, foram obtidos mediante aplicação de radiação  $K\alpha$  do cobre (1540,6 eV). Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 5° a 50°, em um difratômetro Shimadzu modelo XD 3A<sup>(31)</sup>.

#### 3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras sem tratamento (vidro) e tratadas termicamente (vitro-cerâmico) à temperatura de 900 °C por 180 min, foram adquiridos num Espectrômetro Raman Renishaw System 3000. Usou-se uma fonte de excitação Spectra Physics 127-35, com radiação *laser* do Hélio -Neônio em 632,8 nm com potência de 5 mW e resolução de 3  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1600 com sistema de registro

computadorizado. As amostras pulverizadas sem tratamento (vidro) e tratadas termicamente (vitro-cerâmico) foram diluídas em KBr (1% em massa amostra / KBr), e os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(31)</sup>.

### **3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) das amostras sem tratamento e tratadas termicamente foram feitas usando-se um espectrofotômetro McPherson ESCA-36, com a radiação  $K\alpha$  do alumínio (1486,6 eV) como fonte de excitação sob vácuo de  $10^{-2}$  Pa. A calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto padrão <sup>(32)</sup>. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidos pelo fator de transmissão do analisador, e seção transversal de fotoionização. Considerou-se o livre caminho médio como função da energia cinética <sup>(33)</sup>.

### **3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras tratadas termicamente foram colocadas em suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro em um

metalizador modelo SEM COATING UNIT E5000 fabricado pela Polaron Equipment LTDA. A densidade de cristais e a sua formação nos materiais preparados foi obtida através de micrografias elaborados em um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL 30, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS), de fabricação EDAX.

### **3.3.6 Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Os termogramas das amostras em pó e monolítica foram obtidos num analisador térmico STA-409 Cell, fabricado pela NETZSCH TERMISCHE ANALYSE sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, entre 25 °C e 1250 °C, em atmosfera de ar seco. As amostras foram analisadas na forma de pó, com tamanho de partículas entre peneiras de 0,315 mm e 0,500 mm, e na forma monolítica com massa de aproximadamente 30 mg <sup>(34)</sup>.

### **3.4 Mecanismo de Cristalização**

Para determinar o mecanismo de cristalização os vidros foram submetidos a tratamentos térmicos à temperatura de 600 °C por um período de 60 min. Fez-se um corte na seção transversal das peças,

com auxílio de um disco de diamante, e estas amostras foram embutidas em resina fenólica, lixadas e polidas com pasta de alumina de grânulos de  $1\mu\text{m}$ , e então analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme procedimento descrito na item 3.3.5 desta sessão <sup>(2)</sup>.

### 3.5 Cinética de Cristalização

As amostras vítreas foram submetidas a uma série de tratamentos térmicos. As temperaturas de nucleação utilizadas foram de 430, 440, 450, 466, 470, 480, 490 e 500 °C por um período de 60 min. A temperatura de crescimento de cristais foi de 560 °C por 30 min. Feito o tratamento térmico, as amostras foram cortadas na seção transversal com auxílio de um disco de diamante, embutidas a frio em resina fenólica, lixadas e polidas com pasta de alumina de granulometria igual a  $1\mu\text{m}$ . Posteriormente atacou-se quimicamente o material com uma mistura de HCl ( $0,12\text{ mol L}^{-1}$ ) HF ( $0,50\text{ mol L}^{-1}$ ), por um período de 15 s. As amostras foram analisadas por MEV, e a contagem de cristais feita no analisador de imagens, a partir das micrografias obtidas no MEV, utilizando-se o programa AnalySis Pro, versão 2.11. <sup>(29)</sup>

### **3.6 Propriedades Físico-químicas:**

#### **3.6.1 Microdureza**

Para a determinação da microdureza dos materiais, sem tratamento térmico e tratados a temperatura de 600 °C por 60 min, as peças foram embutidas em baquelite e posteriormente cortadas, lixadas e polidas com pasta de alumina de granulometria igual a 1 µm. As medidas foram feitas num microdurômetro HMV Shimadzu, equipado com indentador Vickers. Uma carga de 100 g e o tempo de 15 s foram usados para cada indentação. Fez-se uma série de dez medidas para cada amostra, determinando-se assim, o desvio padrão da medida <sup>(31)</sup>.

#### **3.6.2 Durabilidade Química**

Os vidros foram triturados e o tamanho de partículas padronizado entre 0,315 mm e 0,500 mm de acordo com a norma CSN 700531 que corresponde a ISSO/R 719 (1968). Os testes foram feitos adicionando-se 1,00 g do vidro em 25 mL de água bidestilada a 25 °C. As amostras pulverizadas permaneceram em solução por períodos de 5, 10, 20 , 30 e 60 min, sob agitação. Em

seguida, as amostras foram filtradas e o filtrado analisado por ICP - MS (Análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado ). Fizeram-se também, medidas de condutividade elétrica e de pH no filtrado. Para tanto, utilizou-se de um condutivímetro Analion, modelo C-701 e um medidor de pH Micronal modelo B-374, respectivamente <sup>(31)</sup>.

### **3.6.3 Análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - MS)**

Os íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  foram analisados por ICP. As análises foram feitas num aparelho modelo ELAN 6000, com sistema de refrigeração a água. Calibrou-se o aparelho com uma solução padrão multielementar de concentração 10 mg/L. As amostras foram injetadas por um sistema de injeção pneumático <sup>(31)</sup>.



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Preparação das Amostras**

Obteve-se uma série de cinco composições do vidro de fórmula geral 29% Li<sub>2</sub>O: 1% ZrO<sub>2</sub> : x% BaO: e (70 – x%) SiO<sub>2</sub>, onde x = 0, 2, 3, 5, e 6 mol %, as quais são apresentadas na TABELA 1, da sessão 3.1. A alteração na aparência dos materiais foi observada quando os mesmos foram submetidos ao tratamento térmico: os vidros que apresentavam um aspecto transparente, tornaram-se opacos, o que é característico de materiais vitro-cerâmicos, e esmaltes.

A transparência das amostras vítreas pode ser atribuída a dois fatores: à ausência de uma estrutura ordenada, como aquela que define materiais cristalinos <sup>(2)</sup>, e ao tamanho de eventuais partículas de cristais que compõe o material ser menor do que o comprimento de onda da luz visível <sup>(35)</sup>.

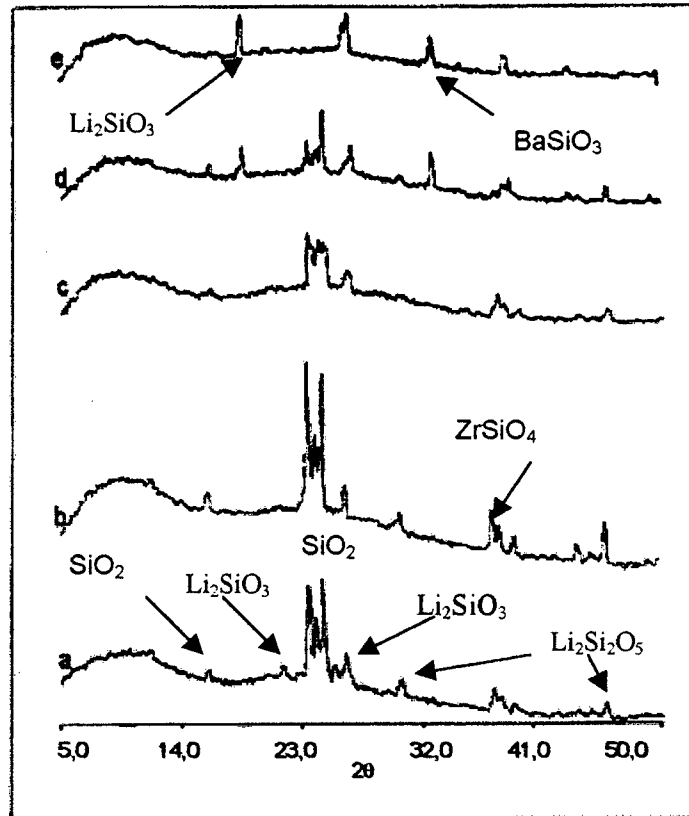
### **4.2 Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X foi utilizada, neste caso, com o objetivo determinar a composição mineralógica dos vidros obtidos.

Os difratogramas de raios-X das amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico (vidro), mostraram somente parâmetros de halo, o que é característico de materiais amorfos, ou seja, materiais que não apresentam uma estrutura organizada, confirmando desta maneira, o estado da fase vítrea.<sup>(31)</sup>

Na FIGURA 7 são apresentados os difratogramas das amostras tratadas termicamente à temperatura (vitro-cerâmico) de 900 °C por um período de 180 min. Neles, observa-se a influência da concentração de óxido de bário, bem como, o efeito do tratamento térmico sobre o material.

O aparecimento de picos de difração indica uma organização da estrutura. Para a amostra sem BaO, FIGURA 7(a), o conjunto de picos observados em  $2\theta$  de 15,9° a 25° pode ser atribuído à sílica, e indicam a presença de quartzo como produto de cristalização<sup>(36-38)</sup>. São observados ainda, picos em  $2\theta$  igual a 37,3° proveniente da formação de silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$ , e os picos em  $2\theta$  igual a 30,3° e 45,7° que correspondem ao dissilicato de lítio,  $Li_2Si_2O_5$ <sup>(39)</sup>.



**Figura 7:** Difratoograma de raios-X das amostras de vitro-cerâmicos tratadas termicamente a 900 °C por 180 min: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6% em mol BaO (e).

No difratograma da amostra com 3% de BaO, FIGURA 7 (c), nota-se a diminuição na intensidade dos picos atribuídos a sílica, e o desaparecimento dos picos em  $2\theta$  igual a  $21,0^\circ$  atribuído ao  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , e

$2\theta$  igual a  $30,3^\circ$  atribuído ao  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Estas mudanças indicam o início de uma transição de fase.

O surgimento de novos picos correspondentes ao  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  em  $2\theta$  igual a  $18,8^\circ$  e ao  $\text{BaSiO}_3$  em  $2\theta$  igual a  $32,8^\circ$ , e o desaparecimento dos picos atribuídos a sílica, no difratograma da amostra com 6% BaO, FIGURA 7 (e), evidenciam o surgimento de uma nova fase cristalina. Comparando-se os valores calculados para as distâncias interplanares (**d**), calculadas através da equação de Bragg, TABELA 2, para as amostras sem BaO e com 6 % em mol de BaO, confirma-se a alteração da fase cristalina, à medida que a concentração de BaO aumenta nas amostras. Para as amostras sem BaO os valores de (**d**) indicam quartzo como produto de cristalização, enquanto que para a amostra com 6% em mol de BaO os valores de (**d**) sugerem que a fase presente possa ser semelhante ao modelo ortorrômbico encontrado em sistemas  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$ <sup>(40-42)</sup>, onde o íon  $\text{Li}^+$  pode ser usado eventualmente para manter o balanço de carga.<sup>(39)</sup>

Os valores de  $2\theta$ , de distâncias interplanares (**d**) e as relações de intensidade ( $I / I_0$ ), referente aos difratogramas apresentados na FIGURA 7, são mostrados na TABELA 2, juntamente com as respectivas fases cristalinas.

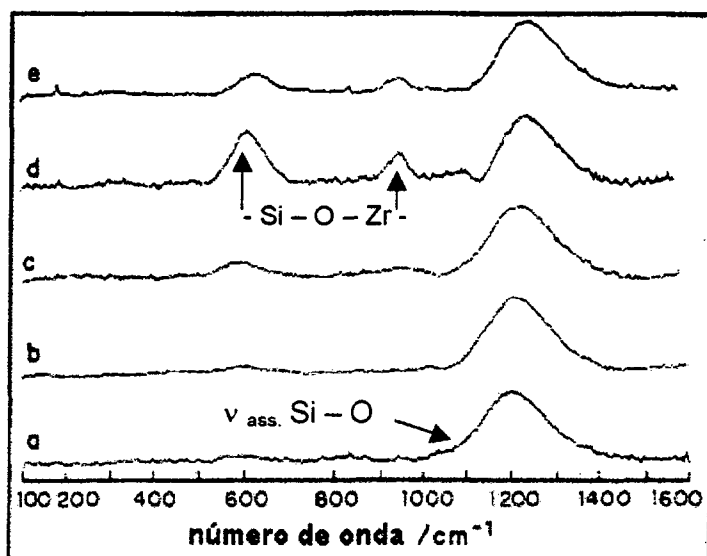
Tabela 2: Parâmetros de DRX dos vitro-cerâmicos sintetizados.

Amostra	2 $\theta$ / Graus	d / (Å <sup>o</sup> )	I / I <sub>o</sub>	Atribuições
CG - 1 0% BaO	15,9	5,54	0,10	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	21,0	4,21	0,15	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	23,5	3,77	0,85	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,1	3,68	0,30	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,4	3,64	1,00	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	25,5	3,48	0,15	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	26,3	3,37	0,35	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	30,3	2,94	0,15	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	37,3	2,40	0,20	ZrSiO <sub>4</sub>
	37,3	2,37	0,15	ZrSiO <sub>4</sub>
	45,7	1,99	0,15	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CG - 2 2% BaO	15,9	5,54	0,14	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	23,5	3,77	1,00	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,1	3,68	0,27	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,0	3,64	0,89	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	26,3	3,37	0,21	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	30,5	2,92	0,14	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	37,3	2,40	0,31	ZrSiO <sub>4</sub>
	38,2	2,36	0,14	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	39,0	2,30	0,10	ZrSiO <sub>4</sub>
	43,8	2,06	0,10	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
46,1	1,96	1,96	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
CG - 3 3% BaO	23,5	3,77	1,00	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,1	3,68	0,40	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,6	3,60	0,30	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	26,6	3,34	0,30	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	37,6	2,38	0,40	ZrSiO <sub>4</sub>
	38,1	2,35	0,20	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	45,7	1,97	0,20	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

CG – 4 5% BaO	16,2	5,44	0,16	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	18,7	4,72	0,50	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	23,5	3,77	0,50	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,1	3,68	0,25	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	24,6	3,60	1,00	SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartzo)
	26,9	3,30	0,42	ZrSiO <sub>4</sub>
	32,8	2,72	0,50	BaSiO <sub>3</sub>
	38,7	2,32	0,25	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	45,7	1,98	0,17	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CG – 5 6% BaO	18,8	4,70	1,00	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	26,3	3,37	0,62	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
	26,9	3,30	0,37	ZrSiO <sub>4</sub>
	32,8	2,72	0,62	BaSiO <sub>3</sub>
	38,4	2,34	0,37	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>

### 4.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi utilizada para investigar mudanças estruturais nas amostras, levando-se em consideração a influência da concentração de BaO e o tratamento térmico aplicado no material. Nas FIGURAS 8 e 9 encontram-se os espectros Raman obtidos para as amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente, respectivamente. Os espectros apresentados na FIGURA 8, mostram uma banda intensa na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída às vibrações de estiramento assimétrico O – Si – O da sílica<sup>(42-43)</sup>.



**Figura 8:** Espectros Raman das amostras sem tratamento térmico: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6% em mol BaO (e).

Porém, à medida em que a concentração de BaO aumenta, ocorre um deslocamento desta banda para a região do espectro de maior número de onda, culminando com o valor de  $1240\text{ cm}^{-1}$  para o material com 6 % em mol de BaO. Este deslocamento pode ser justificado pelo aumento na polarização das ligações Si - O, que ocorre com a introdução de metais alcalinos e alcalinos terroso na

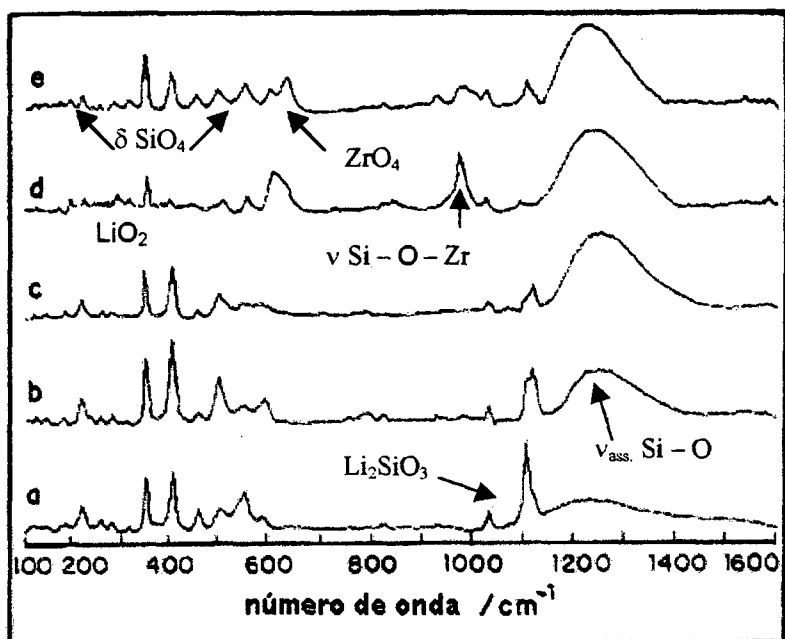
estrutura do vidro. A modificação no número de coordenação do sistema original, que passa de 4 para 6, e a alteração no retículo cristalino com a introdução desses íons, deslocam as vibrações características da sílica para número de onda maior <sup>(44)</sup>.

A FIGURA 8 (c), apresenta o espectro Raman da amostra com 3% BaO. Neste observa-se o aparecimento de duas novas bandas de baixa intensidade em  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas às vibrações de estiramento terminal da ligação Si – O – Zr. A intensificação destas bandas com o aumento do teor de BaO, FIGURAS 8 (d) e 8 (e), sugere mudanças estruturais no material.

Os espectros Raman das amostras tratadas termicamente são mostrados na FIGURA 9.

O aparecimento de novas bandas, em relação aos espectros dos vidros sem tratamento térmico, nas regiões de  $1100\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$  e de  $700\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$ , indicam a mudança na estrutura dos materiais quando o material é submetido ao tratamento térmico, comportamento característico de materiais vitro-cerâmicos <sup>(44)</sup>.





**Figura 9:** Espectro Raman das amostras tratadas termicamente a 900°C por 180 min: sem BaO (a), 2% em mol BaO (b), 3% em mol BaO (c), 5% em mol BaO (d) e 6 % em mol BaO (e).

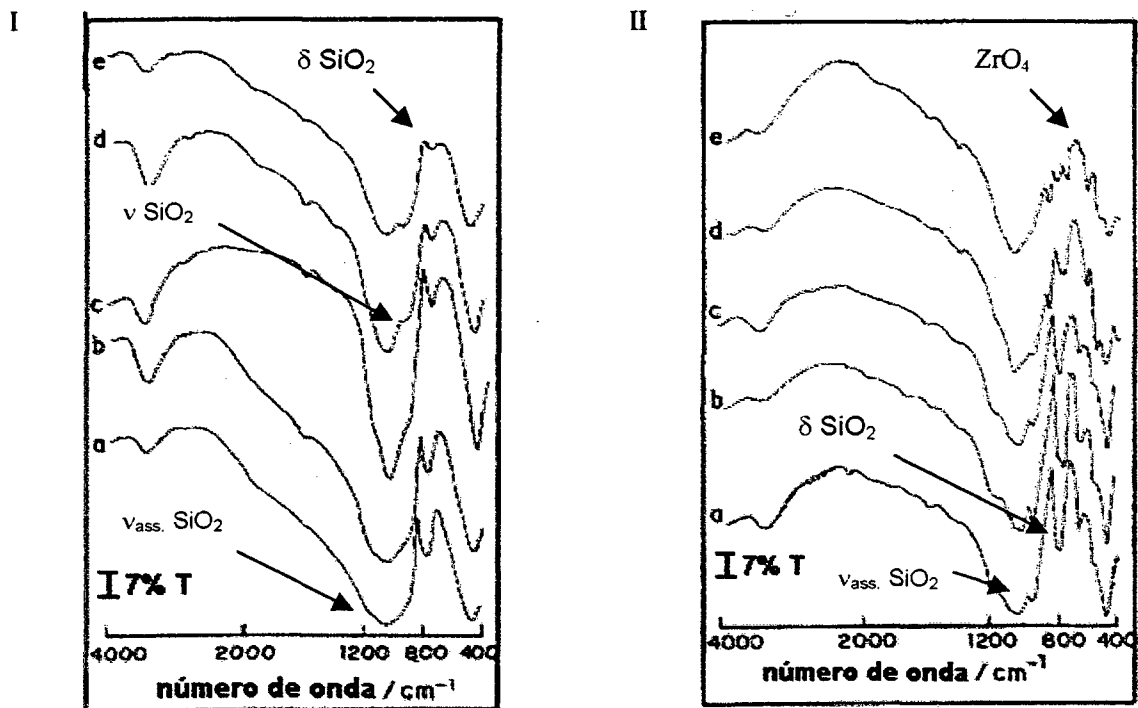
Nota-se na FIGURA 9 (c), a diminuição da intensidade da banda em 1110  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , e uma melhor definição da banda em 1230  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de estiramento assimétrico O – Si – O da sílica<sup>(31,32)</sup>, quando a concentração de BaO aumenta. No espectro da FIGURA 9 (d), que corresponde a amostra com 5 % BaO, aparece uma banda de média intensidade em

980  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento da ligação Si – O – Zr <sup>(36)</sup>. Uma banda a 950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento simétrico da sílica <sup>(44)</sup> pode ser observada no espectro Raman da amostra com 6 % BaO, FIGURA 9 (e). As bandas a 500, 400 e 200  $\text{cm}^{-1}$ , desta mesma figura, correspondem às vibrações de deformações angulares dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Nota-se também uma banda em 350  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao  $\text{Li}_2\text{O}$ , e em 650  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda característica das vibrações dos tetraedros do  $\text{ZrO}_4$  <sup>(44)</sup>, que comprovam mudanças na estrutura cristalina do material.

#### 4.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho das amostras sem tratamento térmico encontram-se na FIGURA 10.I. Uma banda larga, na região de 1100 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento assimétrico da sílica, pode ser observada no espectro do material sem BaO. O aumento da concentração de BaO, causa o desdobramento desta banda, originando uma banda de pequena intensidade próxima a 950  $\text{cm}^{-1}$ , que é geralmente atribuída às vibrações de estiramento simétrico da sílica <sup>(44)</sup>. A concentração de BaO também influencia o comportamento da banda em 800  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação

angular da sílica, causando a diminuição de sua intensidade à medida em que a concentração de BaO aumenta.



**Figura 10:** Espectros FT-IR das amostras sem BaO (a), 2% BaO (b), 3% BaO (c), 5% BaO (d) e 6% BaO (e). Amostras sem tratamento térmico (I) e tratadas termicamente a 900 °C por 180 min (II).

As mudanças estruturais causadas pelo tratamento térmico são evidenciadas pelos espectros no infravermelho dos vitro-cerâmicos, (FIGURA 10.II). As principais mudanças são observadas nas regiões de 1100 a 800  $\text{cm}^{-1}$  e 700 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Nota-se em todos os

espectros a diminuição da intensidade da banda característica das vibrações de estiramento assimétrico da sílica em  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, observa-se o desaparecimento da banda em  $800\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação angular da sílica, e simultaneamente, o surgimento de uma banda de fraca intensidade próxima a  $650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às interações tetraédricas do  $\text{ZrO}_4$  <sup>(43, 45-48)</sup>, (FIGURA 10.II (e)).

Estas mudanças caracterizam a transição de vidro para vitro-cerâmico com o aumento da concentração de BaO e com tratamento térmico. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos por difração de raio-X e por espectroscopia Raman.

#### **4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

As amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente foram analisadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS), com a finalidade de verificar a composição da superfície do material.

Nas FIGURAS 11.I e 11.II encontram-se espectros de XPS para a faixa de energia de ligação de 523,0 a 538,0 eV, dos vidros e vitro-cerâmicos, respectivamente. Os espectros para as demais faixas de

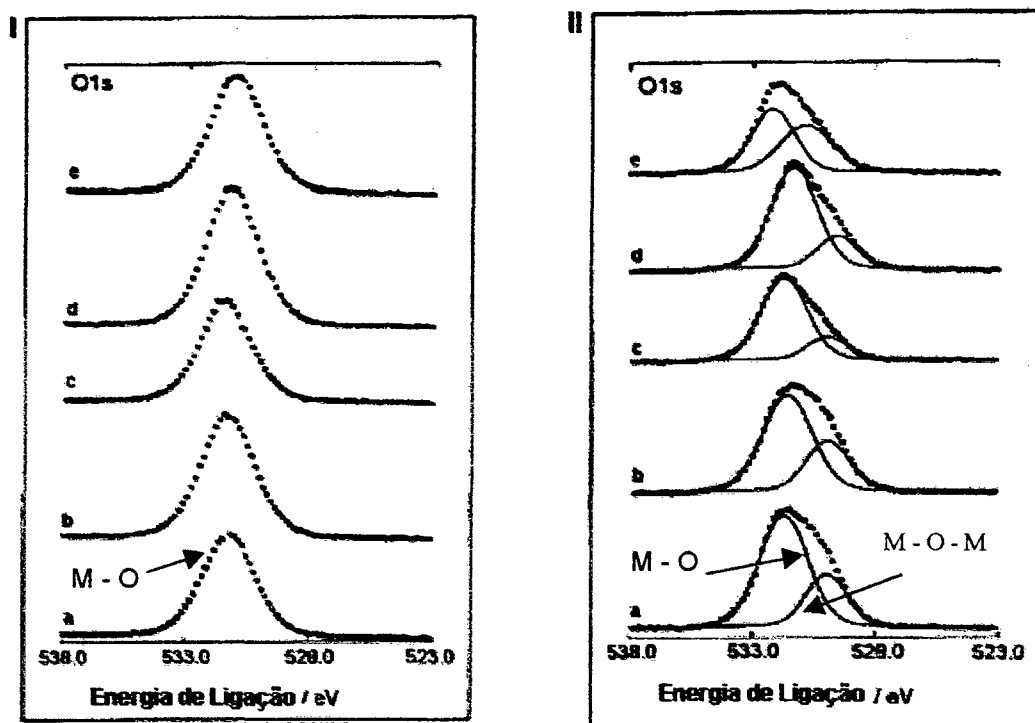
energia de ligação serão aqui omitidos, porém os valores das razões atômicas mostrados na TABELA 3, foram calculados a partir daqueles.

Os espectros de XPS dos vidros mostrados na FIGURA 11.I, apresentam um pico correspondente ao nível 1s do oxigênio com energia de ligação de 532,0 eV. Este valor de energia de ligação é típico do oxigênio ligado ao metal em ligações do tipo M – OH <sup>(49)</sup>.

Quando as amostras foram tratadas termicamente, FIGURA 11.II, o pico correspondente ao nível 1s do oxigênio foi resolvido para dois picos através de deconvolução, com uma diferença de energia da ordem de 2,0 eV, aproximadamente. O oxigênio mais energético ( $O_{(1)} \sim 532$  eV) corresponde ao oxigênio ligado ao metal. O pico de menor energia ( $O_{(2)} \sim 530$  eV) é característico do oxigênio na ligação M – O – M, sugerindo que estas ligações estão presentes na superfície das amostras <sup>(50)</sup>.

À medida em que a concentração de BaO aumenta nas amostras, nota-se um deslocamento do pico correspondente ao nível 1s do oxigênio para energia de ligação maior. Este comportamento confirma os resultados obtidos por espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho, onde o aumento na polarização das ligações Si – O, que ocorre com a introdução de metais alcalinos e

alcalinos terrosos na estrutura do material, altera a energia de ligação Si – O, deslocando para um número de onda maior.



**Figura 11:** Espectro XPS do nível 1s do oxigênio para as amostras sem BaO (a), 2% BaO (b), 3% BaO (c), 5% BaO (d), 6% BaO (e). Amostras sem tratamento térmico (I) e tratadas termicamente a 900 °C por 180 min (II).

As razões atômicas, obtidas através dos espectros de XPS, para todas as amostras são mostrados na TABELA 3.

**Tabela 3:** Relação entre as concentrações dos constituintes dos vidros e vitro-cerâmicos obtidos por XPS.

Amostras	Razões Atômicas					
	Si/Li	(Ba/Li).10 <sup>2</sup>	O/Li	O <sub>(1)</sub> /Si	O <sub>(2)</sub> /Si	Si/Ba.10 <sup>-2</sup>
CG-1	0,5	---	2,1	---	---	---
CG-2	0,6	1,1	2,2	---	---	0,5
CG-3	0,6	2,2	2,1	---	---	0,3
CG-4	0,4	2,8	1,8	---	---	0,2
CG-5	0,4	1,9	2,1	---	---	0,4
*CG-1	0,9	---	2,1	1,7	0,7	---
*CG-2	1,1	1,0	2,6	1,9	0,5	1,1
*CG-3	1,0	1,9	2,4	1,9	0,4	0,5
*CG-4	0,6	2,6	1,8	2,1	0,9	0,2
*CG-5	0,6	1,8	1,7	2,0	0,9	0,3

\* Amostras pós-aquecidas à 900°C por 3 horas. O<sub>(1)</sub> refere-se ao pico O1s observado próximo 532 eV, e O<sub>(2)</sub> refere-se ao pico O 1s observado próximo a 530 eV.

As razões atômicas Si/Li calculadas para as amostras sem tratamento térmico variam entre aproximadamente 1,23 e 1,10. Nota-se que a razão atômica Si/Li calculada é praticamente o dobro daquela observada experimentalmente, para essas amostras. Portanto, no vidro, Li<sub>2</sub>O ocupa, preferencialmente, a superfície do material.

Após o tratamento térmico as razões atômicas Si/Li para as amostras com 0, 2 e 3 mol % de BaO praticamente dobram de valor, aproximando-se dos valores teóricos. Para as amostras com 5 e 6 mol % de BaO o aumento é menos acentuado. Estes valores de razões atômicas Si/Li indicam que com o tratamento térmico ou o lítio migra da superfície para o interior do vitro-cerâmico, ou o silício migra do interior para a superfície dos materiais.

As razões atômicas Ba/Li experimentais permanecem praticamente inalteradas com o tratamento térmico. Isso é um indicativo de que apenas o silício apresenta mobilidade nestas condições.

Os valores de razões atômicas Si/Ba experimentais para as amostras com 2 e 3% em mol de BaO, dobram de valor com o tratamento térmico, enquanto que para as amostras com 5 e 6% em mol de BaO esses valores permanecem praticamente inalterados.

Todos esses resultados indicam que o lítio ocupa preferencialmente a superfície dos vidro, independente do teor de BaO. Com o tratamento térmico a migração de cátions  $\text{Si}^{4+}$  ocorre nos vitro-cerâmicos, enriquecendo a superfície deste com silício. Altos teores de BaO (5 e 6 mol %), dificultam essa migração.



Dos resultados mostrados na TABELA 3, observa-se ainda que o aumento do teor de BaO nos vitro-cerâmicos não altera a razão atômica  $O_{(1)}/Si$  (oxigênio terminal M – OH). No entanto, amostras com teores de BaO mais baixo (0, 2 e 3 % em mol) apresentam razões atômicas  $O_{(2)}/Si$  (oxigênio ligado por ponte M – O – M) que diminuem com o teor de BaO. Contrariamente, razões atômicas  $O_{(2)}/Si$  para as amostras com 5 e 6% em mol de BaO, são as maiores observadas <sup>(50-51)</sup>. Sabe-se que o tratamento da sílica a altas temperaturas causa o colapso de grupos silanois (Si – OH) vicinais, formando grupos chamados de siloxano (Si – O – Si). Estes resultados indicam que quando baixos teores de BaO estão presentes, a formação de grupos similares ao siloxano é dificultada, mesmo com altos teores de silício na superfície. Para teores de BaO mais elevados (5 e 6% em mol de BaO) a formação desses grupos é facilitada, mesmo com menores teores de sílica na superfície dos materiais.

#### 4.6 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As informações sobre temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , temperatura de cristalização,  $T_c$ , e temperatura de fusão,  $T_m$ , foram obtidas através da análise térmica diferencial <sup>(29, 54)</sup>.

As curvas de análise térmica, apresentadas na FIGURA 12, correspondem a análise térmica diferencial das amostras pulverizadas. Com o aumento da concentração de BaO, uma diminuição nas temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão pode ser observada, (TABELA 4). Estas diminuições nas temperaturas ocorrem já que os íons  $Ba^{2+}$  atuam como uma impureza quando penetram na estrutura do material, enfraquecendo as interações entre as redes de silicatos.

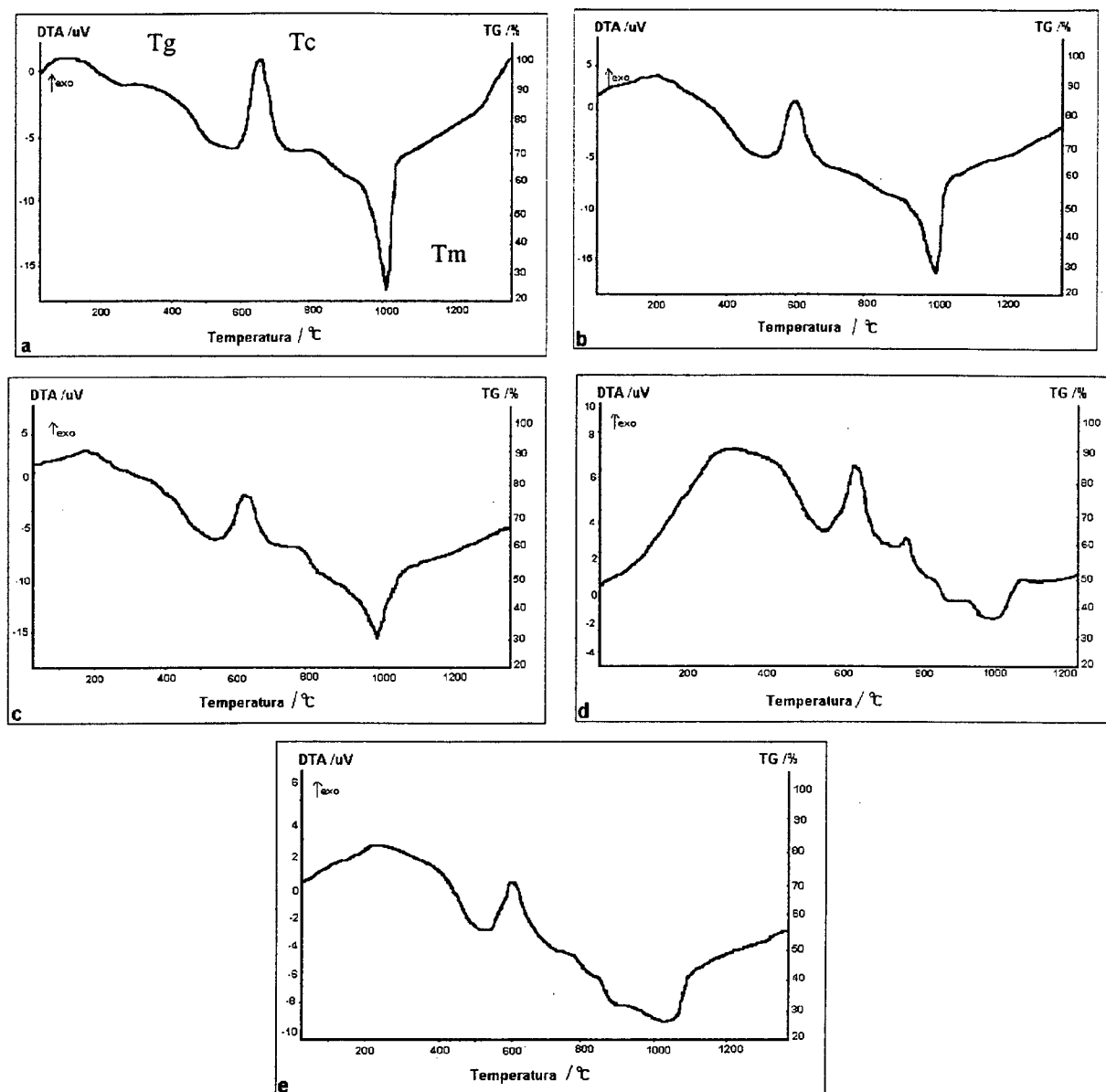
**Tabela 4:** Parâmetros de Análise Térmica Diferencial dos vidros pulverizados

<b>Amostras</b>	<b>BaO mol %</b>	<b>Tg / (°C)</b>	<b>Tc / (°C)</b>	<b>Tm / (°C)</b>
CG - 1	0	475	656	1011
CG - 2	2	473	635	1003
CG - 3	3	472	637	985
CG - 4	5	470	625	976
CG - 5	6	465	619	950

Observando as curvas de DTA das amostras sem BaO e com 2% em mol de BaO, FIGURA 12 (a) e (b), respectivamente, nota-se que as duas curvas apresentam características semelhantes: um pico exotérmico abaixo de 200 °C, correspondente provavelmente à perda

de água adsorvida, uma inflexão endotérmica em 475 °C, característica da transição vítrea, e um segundo pico exotérmico, entre 630 °C e 650 °C, o qual é atribuído à temperatura de cristalização <sup>(29)</sup>. Observa-se ainda um pico endotérmico próximo a 1000 °C, correspondente a temperatura de fusão do material. Para a amostra com 3% em mol de BaO, FIGURA 12 (c), verifica-se uma tendência à formação de um terceiro pico exotérmico, próximo a 800 °C, sugerindo a cristalização de uma segunda fase.

Nas curvas de DTA das amostras com 5% e 6% em mol de BaO, FIGURAS 12 (d) e (e) respectivamente, observam-se o alargamento e o aparecimento de novos picos de fusão nas temperaturas de 1000 °C a 1100 °C. A tendência à formação de um segundo pico de cristalização, o alargamento de picos e o aparecimento de novos picos de fusão, são indicativos do favorecimento de um processo de cristalização heterogêneo com o aumento da concentração de óxido de bário nas amostras <sup>(29, 54)</sup>.



**Figura 12:** Curvas de DTA das amostras em pó: sem BaO (a), 2% em mol de BaO (b), 3% em mol de BaO (c), 5% em mol de BaO (d), 6% em mol BaO (e).

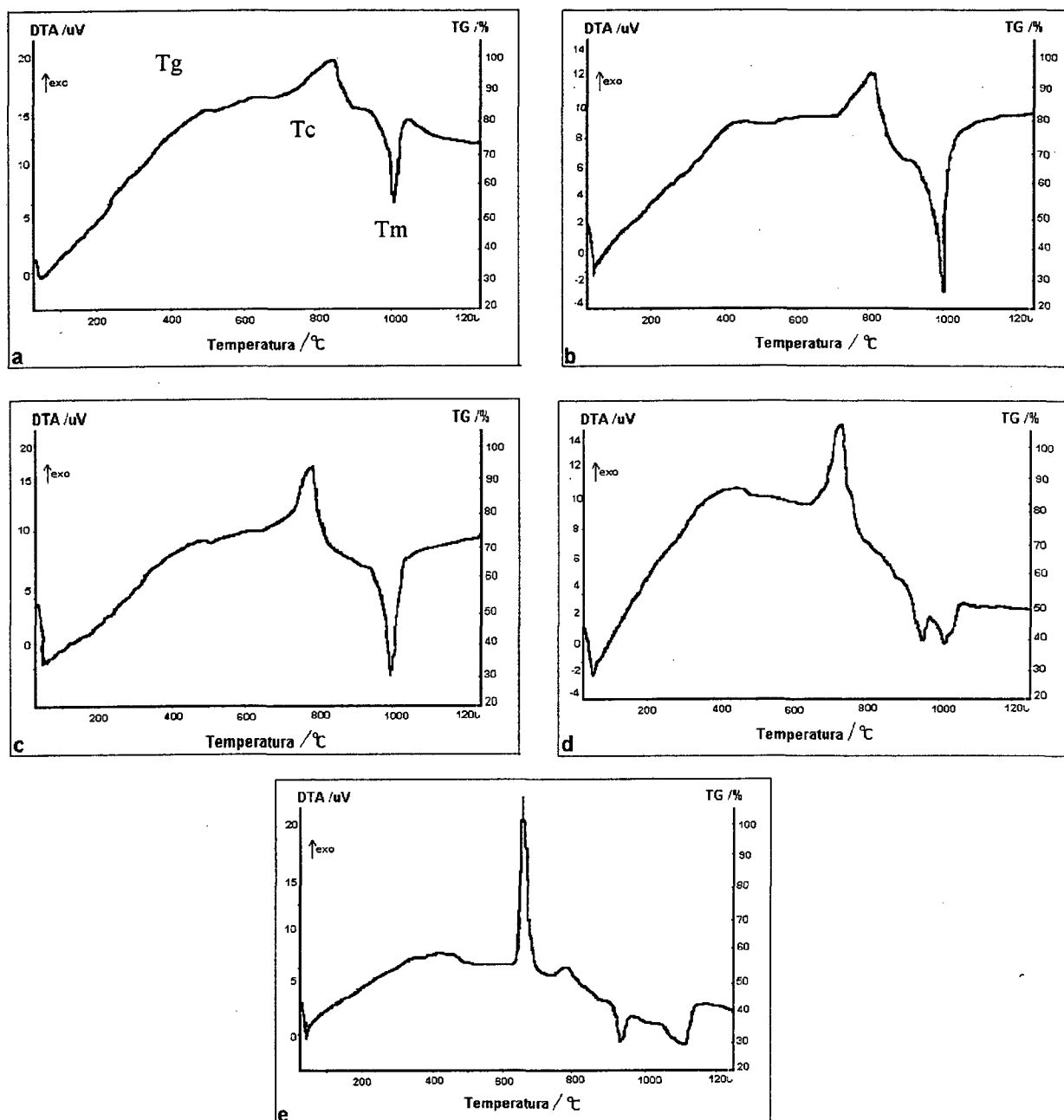
#### 4.7 Mecanismo de Cristalização

O conhecimento do mecanismo de cristalização é útil para controlar e avaliar a aplicabilidade dos vitro-cerâmicos, uma vez que vidros que cristalizam de volume são utilizados, preferencialmente, para a fabricação de componentes que necessitam de uma resistência mecânica mais elevada. Os vidros que cristalizam de superfície são mais indicados para a fabricação de componentes sinterizados, isto é, a partir do pó. O mecanismo de cristalização pode ser superficial, volumétrico e misto, conforme descrito anteriormente <sup>(29)</sup>.

A análise térmica diferencial e a microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas para determinar o mecanismo de cristalização dos vidros <sup>(55)</sup>. As curvas de análise térmica diferencial das amostras monolíticas são apresentados na FIGURA 13. Nestas curvas também observam-se as diminuições da temperatura de transição vítrea, da temperatura de cristalização e da temperatura de fusão, com o aumento da concentração de BaO nas amostras. Estes dados são mostrados na TABELA 5.

Em todas as curvas de DTA das amostras monolíticas não foi observado o pico exotérmico abaixo de 200 °C. Isso indica que não há

água adsorvida nestes materiais, provavelmente devido à pequena área superficial destes, se comparado ao material pulverizado.



**Figura 13:** Termogramas das amostras monolíticas: sem BaO (a), 2% em mol de BaO (b), 3% em mol de BaO (c), 5% em mol de BaO (d), 6% em mol de BaO (e).

O aparecimento de um pico exotérmico, entre 600 °C e 800°C, nas curvas de DTA das amostras não pulverizadas, é um forte indicativo da cristalização volumétrica <sup>(56)</sup>. As curvas de DTA das amostras monolíticas, FIGURA 13, apresentam uma melhor definição do pico exotérmico correspondente à cristalização do material, e uma diminuição no intervalo de temperatura de cristalização, quando a concentração de BaO aumentou. Este comportamento sugere uma tendência da transição do mecanismo predominante de cristalização superficial para volumétrico <sup>(56)</sup>.

Comparando-se os valores da temperatura de cristalização das amostras em pó com os valores da temperatura de cristalização das amostras monolíticas, TABELAS 5, verifica-se que as temperatura de cristalização das amostras monolíticas são maiores que as temperaturas de cristalização das amostras em pó.

Esta variação é uma característica de materiais que cristalizam de superfície <sup>(56)</sup>. Porém, à medida em que a concentração de BaO aumenta nas amostras, esta diferença nas temperaturas de cristalização diminui, reforçando a idéia da transição de mecanismo de cristalização superficial para volumétrico.

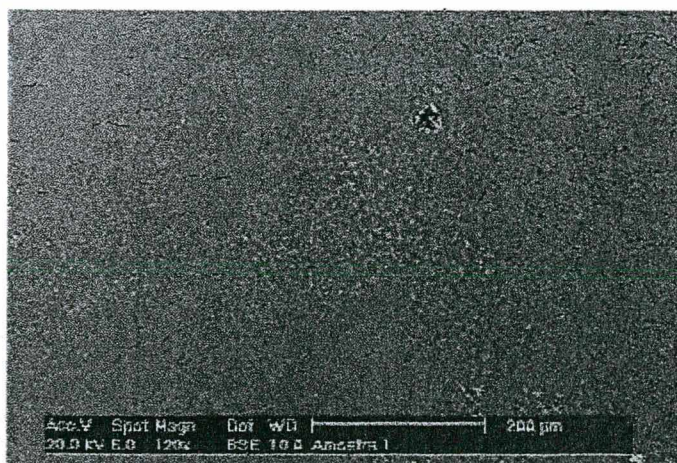
**Tabela 5:** Parâmetros de Análise Térmica Diferencial para as amostras monolíticas dos vidros.

<b>Amostras</b>	BaO mol %	T <sub>g</sub> / (°C)	T <sub>c<sub>1</sub></sub> / (°C)	T <sub>c<sub>2</sub></sub> / (°C)	T <sub>m</sub> / (°C)
CG - 1	0	487	826	656	1018
CG - 2	2	478	808	635	1010
CG - 3	3	479	784	637	1014
CG - 4	5	470	741	625	981
CG - 5	6	460	647	619	920

T<sub>c<sub>1</sub></sub> - Corresponde a temperatura de cristalização das amostras monolíticas.

T<sub>c<sub>2</sub></sub> - Corresponde a temperatura de cristalização das amostras em pó.

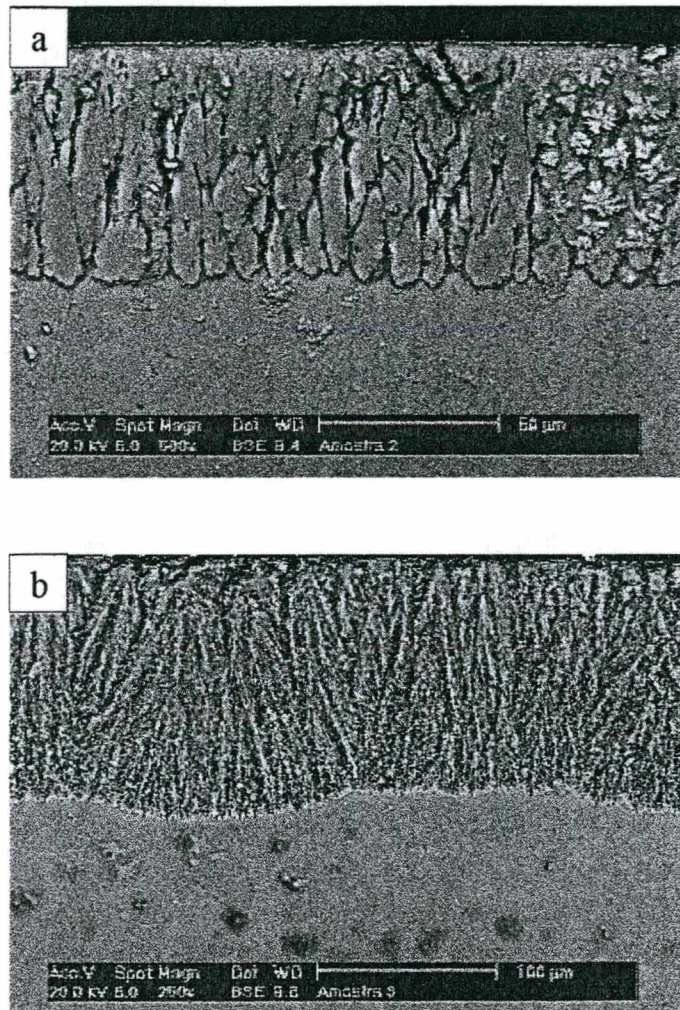
A FIGURA 14 apresenta a imagem obtida através de MEV <sup>(49,54)</sup> da amostra sem BaO. Nesta observa-se a presença de pequenos cristais, provavelmente de SiO<sub>2</sub>, dispersos na superfície da amostra.



**Figura 14:** Imagem por elétrons retro-espalhados do material sem BaO tratado termicamente à temperatura de 600 °C por 60 min, com aumento de 120 vezes.



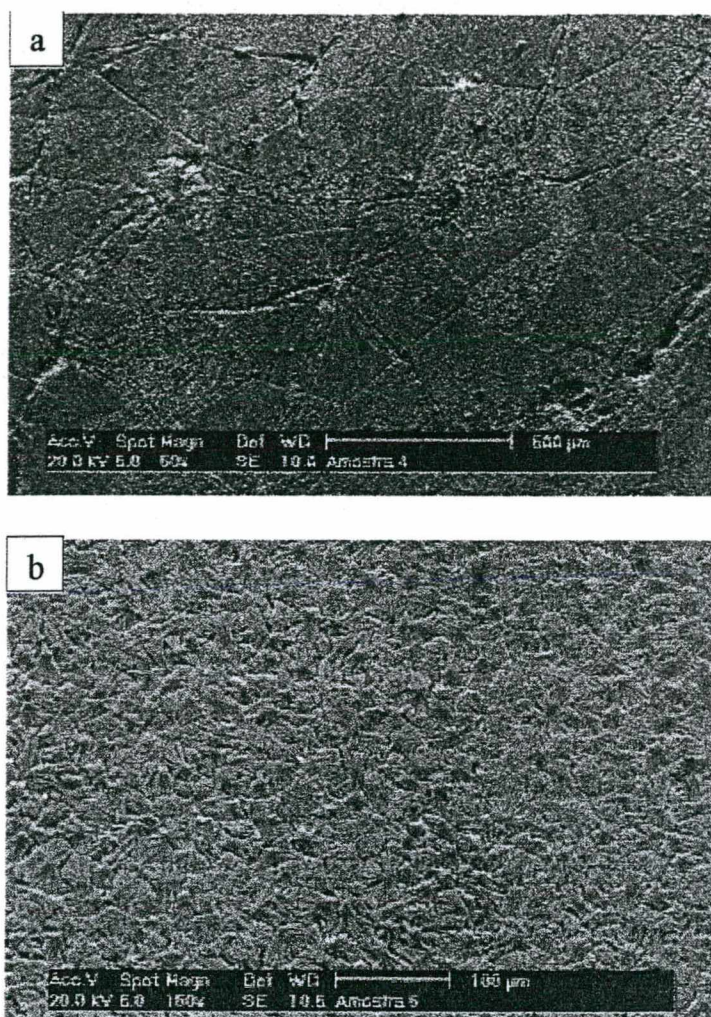
As imagens obtidas através de MEV das amostras com 2 % e 3 % em mol de BaO são mostradas na FIGURA 15.



**Figura 15:** Imagens por elétrons retro-espalhados do material com 2% BaO (a) e 3% BaO (b), tratados termicamente à temperatura de 600 °C por 60min, com aumento de 500 vezes e 250 vezes respectivamente.

A amostra com 2 % em mol de BaO (FIGURA 15a), apresenta uma camada de cristalização superficial de aproximadamente 66  $\mu\text{m}$  de espessura. Quando a concentração de BaO passa de 2 % em mol para 3 % em mol (FIGURA 15b), nota-se que a espessura da camada de cristalização aumenta para 130  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

As imagens mostradas na FIGURA 16 (a) e (b) foram obtidas através de MEV para as amostras com 5 % e 6 % em mol de BaO, respectivamente. Nestas imagens percebe-se que as amostras cristalizam-se como um todo. A amostra com 5 % em mol de BaO apresenta cristais com diâmetro próximo a 500  $\mu\text{m}$ , isto é resultado da coalescência de cristais menores, formando cristais grandes e irregulares. A amostra com 6 % em mol de BaO apresenta cristalização volumétrica regular, se comparada com a amostra de 5 % em mol de BaO. A transição do mecanismo de cristalização superficial para volumétrico fica evidente quando a concentração de BaO passa de 3 % para 5 % em mol, confirmando os resultados obtidos anteriormente, através da análise térmica diferencial.



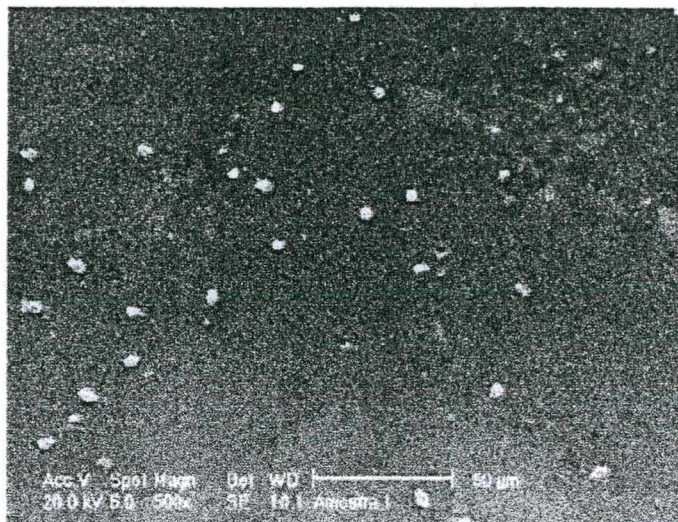
**Figura 16:** Imagens por elétrons secundários do material com 5% BaO (a) e 6% BaO (b), tratados termicamente à temperatura de 600 °C por 60 min, com aumento de 50 vezes e 150 vezes respectivamente.

#### 4.9 Cinética de Cristalização

Através das medidas de taxa de máxima nucleação e taxa de máximo crescimento de cristais, a cinética de cristalização e a energia de ativação podem ser determinadas <sup>(29)</sup>. A cinética de cristalização é favorecida pelas etapas de nucleação e de crescimento de cristais durante o resfriamento do vidro, ou pelo tratamento térmico do vidro já resfriado <sup>(2)</sup> em condições adequadas. Os processos de nucleação e de cristalização são de importância básica no controle da formação dos vitro-cerâmicos e determinam suas aplicações tecnológicas.

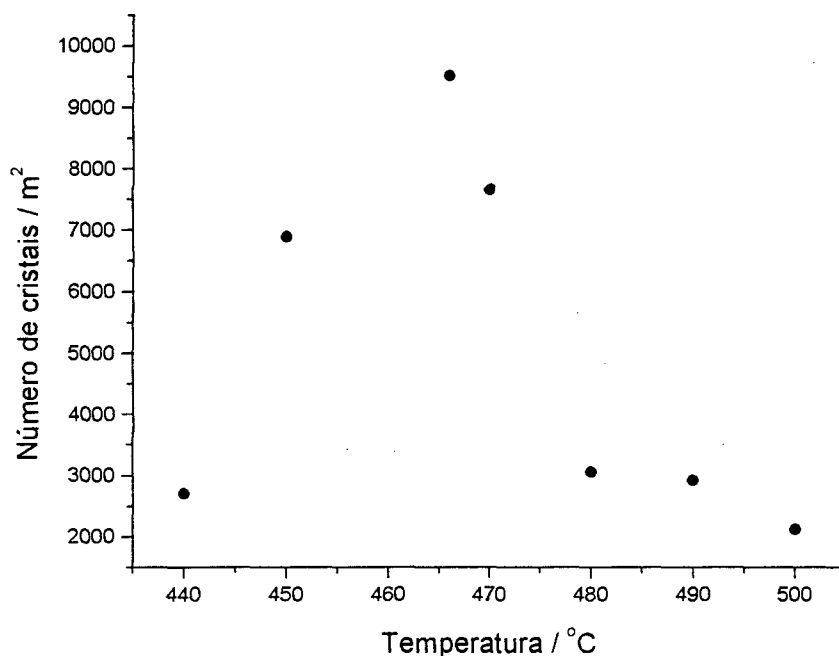
O material com 6 % em mol de BaO por ter apresentado uma cristalização volumétrica mais regular que os demais, foi utilizado para o estudo da cinética de cristalização e para a determinação da taxa de máxima nucleação <sup>(29,31)</sup>.

A imagem da seção transversal da amostra com 6 % BaO submetida à temperatura de nucleação de 466 °C por 60 min e à temperatura de crescimento de grãos de 560 °C por 30 min é mostrada na FIGURA 17. Nesta imagem, fica evidente a formação de pequenos pontos brancos sobre toda a superfície do material, os quais são identificados como núcleos cristalinos.



**Figura 17:** Imagem por elétrons secundários do material com 6% em mol BaO tratado termicamente à temperatura de nucleação de 466 °C por 60 min e à temperatura de crescimento de 560 °C por 30 min com aumento de 500 vezes.

A representação gráfica mostrada na FIGURA 18 foi obtida através da contagem do número de núcleos de cristalização em função da temperatura de nucleação. Através dessa contagem pode-se determinar a temperatura correspondente a máxima velocidade de nucleação <sup>(31)</sup> para a amostra com 6 % em mol de BaO.



**Figura 18:** Contagem de núcleos de cristalização em diferentes temperaturas após tratamento de crescimento de cristais a 560 °C por 30min.

Observam-se sinais de cristalização à temperatura próxima ao primeiro ponto de inflexão endotérmico das curvas de DTA, em 440 °C. O número máximo de cristais são formados a 466 °C, temperatura próxima ao ponto médio da temperatura de transição vítrea do material. Este comportamento é observado para materiais que cristalizam de volume o que está de acordo com resultados descritos na literatura para sistemas semelhantes <sup>(56-59)</sup>.

#### 4.10 Determinação da Microdureza

A dureza de materiais, além de ser utilizada para determinar a resistência mecânica das amostras, também é usada no controle de qualidade de materiais <sup>(30)</sup>.

Para vidros comuns constituídos de sílica, o valor da dureza Vickers é de aproximadamente 6,00 GPa <sup>(31, 44)</sup>. A presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos faz com que este valor diminua para aproximadamente 5,50 GPa. Um aumento no valor da microdureza é observado para materiais que apresentam um processo de cristalização volumétrico <sup>(31)</sup>. Materiais que são dopados com agentes nucleantes, tais como  $ZrO_2$ , também sofrem um aumento no valor da microdureza, alcançando valores aproximados a 7,00 GPa <sup>(31,44)</sup>.

Os valores de microdureza das amostras sem tratamento e tratadas termicamente são apresentados na TABELA 6. Para as amostras sem tratamento térmico observou-se uma diminuição nos valores de dureza se comparadas aos valores de dureza de vidros comuns, sendo esta diminuição atribuída à presença do óxido de lítio. No entanto, percebe-se um pequeno aumento no grau de dureza à medida em que a concentração de BaO aumenta nas amostras, pois o óxido de bário favorece o processo de nucleação dos materiais,

conferindo uma maior resistência. O óxido de lítio também influencia na dureza das amostras, sem BaO e com 2% em mol de BaO, tratadas termicamente, porém, quando a concentração de BaO é superior a 3% em mol, tem-se um aumento no valor de dureza, pois a partir desta proporção ocorre a transição do mecanismo de cristalização, de superficial para volumétrico, o que eleva o valor da microdureza de 5,48 GPa, amostra com cristalização superficial para 7,56 GPa amostra com cristalização volumétrica <sup>(31,44)</sup>.

**Tabela 6:** Valores de Microdureza dos vidros e vitro-cerâmicos

Amostras	BaO mol %	Dureza Vickers / GPa	
		Amorfas	Cristalinas
CG - 1	0	5,01 ± 0,04	4,95 ± 0,03
CG - 2	2	5,40 ± 0,02	5,15 ± 0,04
CG - 3	3	5,45 ± 0,01	5,48 ± 0,02
CG - 4	5	5,60 ± 0,03	6,02 ± 0,01
CG - 5	6	5,70 ± 0,04	7,56 ± 0,01

#### 4.11 Durabilidade Química

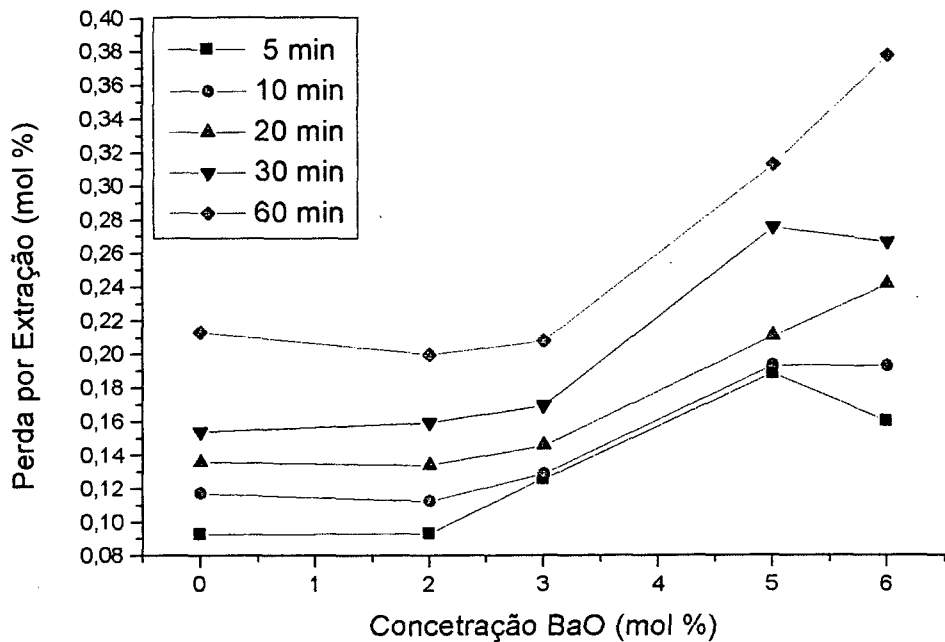
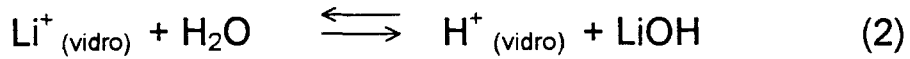
A durabilidade química é o processo no qual determina-se a solubilidade do vidro em água.



Para o estudo de durabilidade química, os vidros foram triturados e o tamanho de partículas padronizados entre 0,315 mm e 0,500 mm. Os testes foram feitos adicionando-se 1,0000 g do vidro em 25 mL de água bidestilada a 20 °C. As amostras pulverizadas permaneceram em solução por períodos de 5, 10, 20, 30 e 60 min. Em seguida, as amostras foram filtradas e o filtrado analisado por ICP-MS, fez-se a medida no ICP-MS da solução sem vidro. Determinou-se ainda as medidas de condutividade elétrica e de pH no filtrado <sup>(31)</sup>.

Na FIGURA 19, tem-se a representação gráfica da perda dos óxidos por extração em solução aquosa, para o sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ , onde observa-se o efeito da concentração de BaO e do tempo na durabilidade química dos vidros.

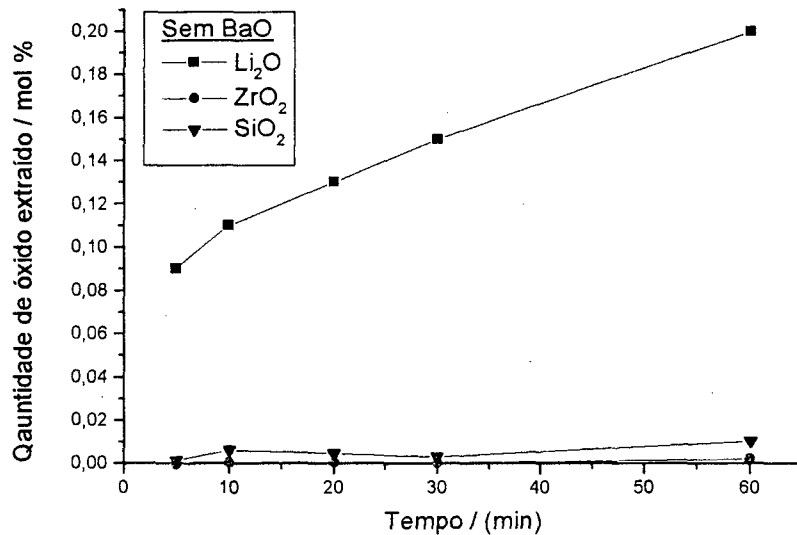
Nota-se que aumentando a concentração de BaO e o tempo de permanência dos vidros em solução, ocorre um aumento da quantidade dos íons em solução <sup>(31)</sup>. Este aumento torna-se mais expressivo para amostra com 6 % em mol de BaO e para o tempo de 60 min de permanência em solução. Isso ocorre devido a dissolução do vidro na água, onde ocorre a quebra das ligações silício oxigênio na rede do vidro, e a hidrólise dos íons álcali <sup>(31)</sup> de acordo com as seguintes reações:



?? **Figura 19:** Perda dos íons que compõe o vidro ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ ) por extração com água em função da concentração de BaO.

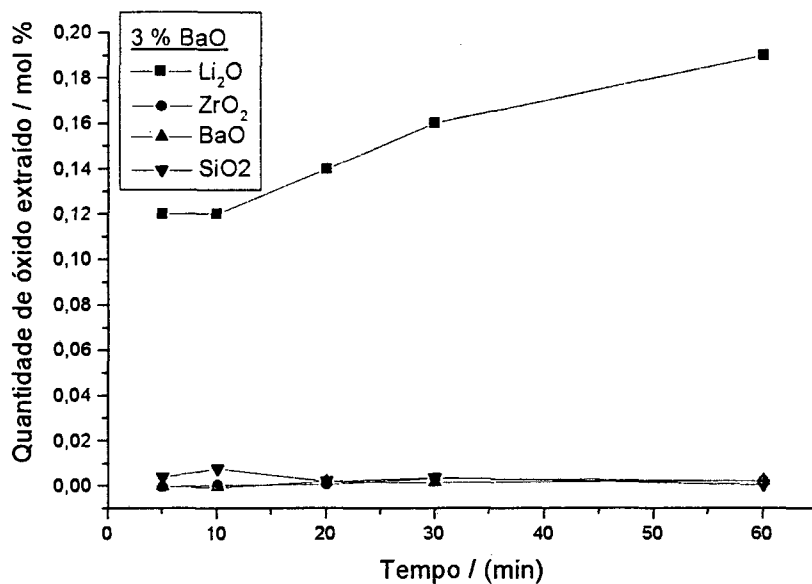
Torna-se importante salientar que a quantidade de óxido perdido para solução é mínima, visto que, os resultados são expressos em porcentagem molar. Nas FIGURAS 20, 21 e 22, são mostradas as

representações gráficas das extrações dos óxidos em função do tempo <sup>(31)</sup>, para as amostras sem BaO e amostras com 3 e 6 % em mol de BaO, respectivamente.

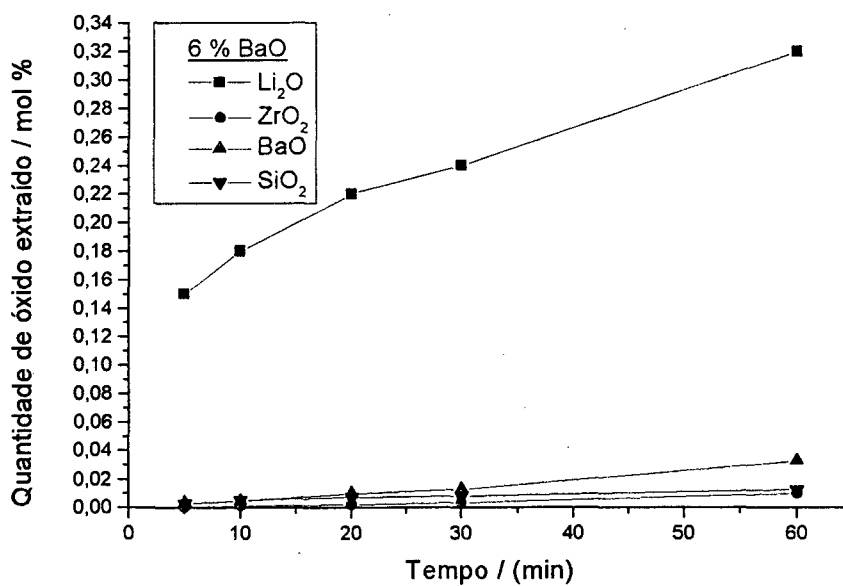


**Figura 20:** Perda dos íons que compõe o vidro sem óxido de bário por extração com água.

Observa-se que aumentando o tempo de permanência da amostra em água, há uma maior perda de óxido de lítio, e em menor quantidade, a perda de óxidos de silício e zircônio, FIGURA 20. Comportamentos semelhantes foram observados para as amostras com 3 e 6 % em mol de BaO, que correspondem as FIGURAS 21 e 22, respectivamente.

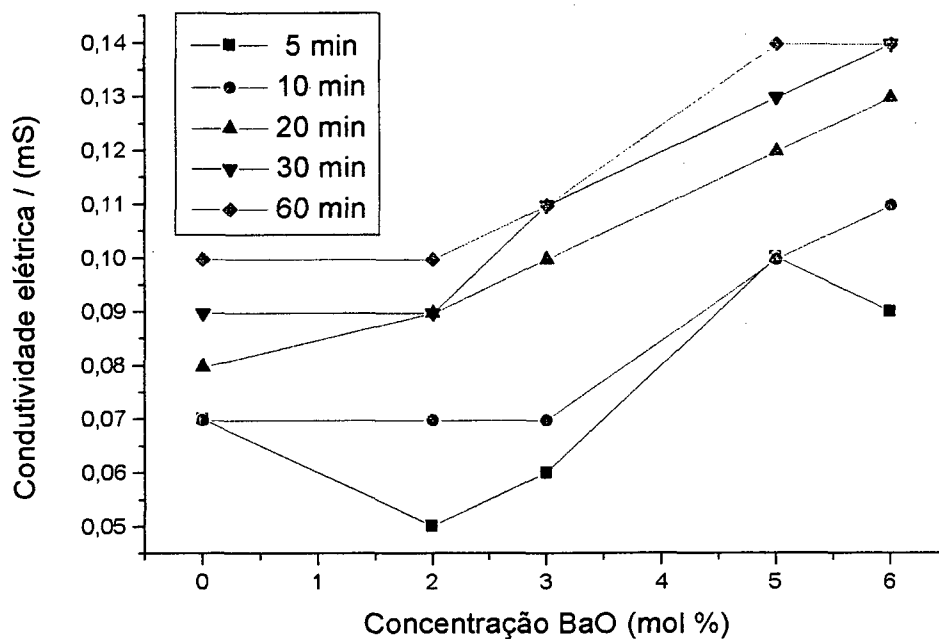


**Figura 21:** Perda dos íons que compõe o vidro com 3% em mol de BaO por extração com água.



**Figura 22:** Perda dos óxidos que compõe o vidro com 6 % em mol de BaO por extração com água.

Na FIGURA 23 encontram-se os resultados das medidas de condutividade elétrica das soluções analisadas. Verifica-se o aumento da condutividade elétrica da solução com o aumento da concentração de BaO e do tempo de permanência dos vidros em solução.



**Figura 23:** Condutividade elétrica a 25 °C das soluções contendo os vidros triturados em 25 mL de água bidestilada, utilizada na determinação da durabilidade química em função da concentração de BaO e do tempo de contato.

O aumento da condutividade é justificado pelo aumento de íons em solução como mostrado anteriormente.

Os resultados das medidas de pH das soluções resultantes dos testes de durabilidade química encontram-se na TABELA 7. Novamente verifica-se que quando a concentração de BaO e o tempo de permanência das amostras em solução aumentam, ocorre um aumento no valor do pH. Estes resultados confirmam a presença dos hidróxidos dos íons alcalis constituintes do vidro formados pela hidrólise dos respectivos óxidos <sup>(31)</sup>.

**Tabela 7:** Valores de pH a 25°C das soluções utilizadas na determinação da durabilidade química dos vidros com diferentes tempos de contato.

Teor BaO mol (%)	Medidas de pH				
	5 min	10 min	20 min	30 min	60 min
0	6,74	8,55	9,42	9,43	9,46
2	9,74	9,85	9,85	9,88	9,84
3	9,79	9,86	9,84	9,61	9,67
5	10,20	10,28	10,20	10,19	10,20
6	10,19	10,20	10,20	10,24	10,20

## 5 CONCLUSÃO

Vidros de composição geral 29 %  $\text{Li}_2\text{O}$ : 1 %  $\text{ZrO}_2$  : x %  $\text{BaO}$ : e (70 – x %)  $\text{SiO}_2$  foram preparados pela decomposição dos reagentes precursores apropriados para os teores molares de  $\text{BaO}$  (x = 0, 1, 2, 3, 5 e 6). Estes materiais quando submetidos ao tratamento térmico a 600 °C originaram os respectivos vitro-cerâmicos.

Os resultados das análises por Difração de Raio-X, bem como os resultados das análises de Espectroscopia no IV e Espectroscopia Raman de ambos materiais preparados, vidros e vitro-cerâmicos, apontaram para uma maior organização estrutural dos últimos em relação aos vidros. O tratamento térmico ao qual os vidros foram submetidos causaram o aparecimento de fases cristalinas distintas em todos os materiais como  $\text{SiO}_2$  (quartzo), silicato e metassilicato de lítio e de silicato de zircônio. O aumento dos teores de óxido de bário nos materiais favorecem a formação de metassilicatos e, concomitantemente, a diminuição de  $\text{SiO}_2$  (quartzo).

Os resultados das análises de XPS indicaram que nos vidros o lítio ocupa preferencialmente a superfície dos materiais. Nos vitro-cerâmicos, no entanto, ocorre uma migração do silício do interior para a superfície desses, sendo esta enriquecida com compostos deste

elemento. Esta migração embora tenha sido observada em todos os materiais preparados, é dificultada quando altos teores de BaO estão presentes.

A concentração de BaO está também relacionada com o mecanismo de cristalização dos vitro-cerâmicos. Este mecanismo passa de superficial (0 e 1% em mol de BaO), para volumétrico (5 e 6% em mol de BaO), sendo que no caso do material com 3% em mol de BaO um mecanismo de cristalização misto (superficial e volumétrico) foi observado.

Pela contagem de cristais dos materiais tratados a diferentes temperaturas observou-se que a temperatura de máxima velocidade de nucleação, para a amostra com 6% em mol de BaO, é de 466 °C. Esta temperatura é próxima à temperatura do primeiro ponto de inflexão endotérmico na curva de DTA desta amostra.

Os resultados de microdureza Vickers mostraram que os vitro-cerâmicos possuem valores de dureza mais altos que os vidros. Além disso, os maiores valores de microdureza foram observados para os materiais que cristalizam de volume.

A durabilidade química encontrada para as amostras sintetizadas foram excelentes, sendo que a perda máxima observada foi de



aproximadamente 0,34 mol % de  $\text{Li}_2\text{O}$  para a amostra com 6 % em mol de  $\text{BaO}$ , e com tempo de permanência de 60 minutos.

Portanto, pelo comportamento observado para o sistema estudado,  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ , pode-se sugerir que os vidros e vitro-cerâmicos obtidos possam ser utilizados na fabricação de refratários, fibras e lentes de alta precisão.

## REFERÊNCIAS

- 1- VANIN, J.; *Alquimistas e Químicos*; Editora Moderna Ltda; São Paulo – SP 1994.
- 2- FOGUEIRAS, M.V.; “Obtenção de Vitro-Cerâmicos a partir de Resíduos Industriais de Silicato” Proposta de Tese de Doutorado submetida ao Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFSC. 1998
- 3- PARTRIDGE, G.; *An Overview of Glass Ceramic.Part 1. Development and Principal bulk Applications. Glass Technol., V. 35, n<sup>o</sup> 3, p.116 – 127, 1994.*
- 4- PARTRIDGE, G.; *An Overview of Glass Ceramic.Part 2. Joining, Minor Applications and Future. Glass Technol., V. 35, n<sup>o</sup> 4, p.171 – 182, 1994.*
- 5- MITACHI, S.; NAGASE, R.; TAKEUCHI, Y.; HONDA, R.; *Durable Glass Ceramic Ferrule for general Telecommunication Use, Glass Technol., V. 39, n<sup>o</sup> 3, p. 98 – 99, 1998.*

- 6- FU, J.; *Fast  $\text{Li}^+$  Ion Conduction in  $\text{Li}_2\text{O} - (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3) - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics*, **J. Mater. Sci.**, V. 33, p. 1549 – 1553, 1998.
- 7- SHULMAN, H. S.; TESTORF, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N.; *Microstructure, Electrical Conductivity, and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate*, **J. Am. Ceram. Soc.**, V. 79, n<sup>o</sup> 12 p. 3124 – 3128, 1996.
- 8- KRUCHININ, Y. D.; *Some Physicochemical Conditions Favoring the Production of Castable Acid-Resistant and Wear-Resistant Materials from Blast Furnace Slag. Translated from Neorganicheskie Materialy*, V. 2, n<sup>o</sup> 9, p.1678 – 1683, 1966.
- 9- PAUL, A.; *Glass Formation. Chemistry of Glass*, New York; Chapman and Hall, p.1 – 15, 1982.
- 10- VOGEL, W.; *Freezing of a Melt to a Vitreous Solid. Chemistry of Glass*, Ohio: The American Ceramic Society, p. 212 – 253, 1985.
- 11- OLIVERIA, A. P. N. de; CORRADI, B. A.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; *The Effect of the Addition of  $\text{ZrSiO}_4$  on the Crystallization of  $30\text{Li}_2\text{O} / 70\text{SiO}_2$  Powdered Glass*. **Thermoch. Acta**, n<sup>o</sup> 286, p. 375 – 386, 1996.

- 12- OLIVERIA, A. P. N. de; BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; *Physical Properties of Quenched Glass in the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  System*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n° 4, p. 1092 - 1094, 1996.
- 13- SILIGARDI, C.; ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; *Bulk Crystallization of Glasses Belonging to the Calcia - Zirconia - Silica System by Microwave Energy*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n° 4, p. 1001 - 1003, 2000.
- 14- TAHAN, D. M.; SAFARI, A.; KLEIN, L. C.. *Preparation and Characterization of  $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x} \text{TiO}_3$  Thin Films by a Sol - Gel Technique*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n° 6, p. 1593 - 1598, 1996.
- 15- VOLLATH, D.; WENDMEYER, H.; *Process for the Preparation of Lithium Metazirconate*. **Journal of Nuclear Materials**, v. 179, n° 181, p. 793 - 795, 1991.
- 16- DUAN, F.; FANG, C.; DING, Z.; ZHU, H.; *Properties and Applications of a Piezoelectric Glass-Crystalline Phase composite in the  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  System*. **Materials Letters**, v. 34, p. 184 - 187, 1998.

- 17- SHULMAN, H. S.; TESTORF, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N.;  
*Microstructure, Electrical Conductivity, and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate. J. Am. Ceram. Soc., v. 79, n° 12, p. 3124 – 3128, 1996.*
- 18- LIN, M. H.; WANG, M. C.; *Phase Transformation and Characterization of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Addition in the Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. J. Mater. Res., v. 11, n° 10, p. 2611 – 2615, 1996.*
- 19- ROESKY, R.; VARNER, J. R.; *Influence of Thermal History on the Crystallization Behavior and Hardness of Glass – Ceramic. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n° 5, p. 1129 - 1130, 1991.*
- 20- CUEVAS, R. F.; BARBOSA, L. C.; PAULA, A. M. de; LUI, Y.; REYNOSO, V. C. S.; ALVES, O. L.; ARANHA, N.; CESAR, C. L.;  
*Preparation and Characterization of Tellurium Oxide Based Glass: Li<sub>2</sub>O – TiO<sub>2</sub> – TeO<sub>2</sub> System. J. Non – Cryst. Sol., v. 191, p. 107 – 114, 1995.*
- 21- INOUE, S.; SHIMIZUGAWA, NUKUI, A.; MAESETO, T.;  
*Thermochromic Property of Tellurite Glasses Containing Transition Metal Oxides. J. Non – Cryst. Sol., v. 189, p. 36 – 42, 1995.*

- 22- CHIO, S. Y.; FRISCHAT, G. H.; *Influence of Crystallization on Same Properties of  $ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3$  Glasses. J. Non - Cryst. Sol.*, v. 129, p. 133 - 136, 1991.
- 23- OTA, R.; WAKASUGI, T.; KAWAMURA, W.; TUCHYIA, B.; JUKUNAGA, J.; *Glass Formation and Crystallization in  $Li_2O - Na_2O - K_2O - SiO_2$ . J. Non - Cryst. Sol.*, v. 188, p. 136 - 146, 1995.
- 24- OMAR, A. A.; EL-SHENNAWI, A. W. A.; EL- GHANNAM, A. R.; *Thermal Expansion of  $Li_2O - ZnO - Al_2O - SiO_2$  Glasses and Corresponding Glass - Ceramics. J. Mater. Sci.*, v. 26, p. 6049 - 6056, 1991.
- 25- ZENG, H. C.; TANAKA, K.; HIRAO, K.; SOGA, N.; *Crystallization and Glass Formation in 50  $Li_2O - 50 NbO_2$  and 25  $Li_2O - 25 Nb_2O_5 - 50 SiO_2$ . J. Non. Cryst. Sol.*, v. 209, p. 112 - 121, 1997.
- 26- VARSHENEYA, A. K.; *Fundamentals of the Glass State. Fundamentals of Inorganic Glasses*, New York: Academic Press, Inc., p. 13 -25, 1994.

- 27- DOREMUS, R. H.; **Glass Sci.**, 2<sup>ª</sup> edição, New York: John Wile & Sons Inc., 1994.
- 28- VARSHENEYA, A. K.; *Fundamentals of the Glass State. Fundamentals of Inorganic Glasses*, New York: Academic Press, Inc., p. 13 –25, 1994.
- 29- OLIVEIRA, A. P. N. de; AIARCON, O. E.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; SILIGARDI, C.; *Crystallization Kinetics of a 2.3 Li<sub>2</sub>O.1.1ZrO<sub>2</sub> 6.6 SiO<sub>2</sub> Glass*. **Phys. Chem. Glasses**, V. 41 n<sup>º</sup>. 2, p. 100 - 103, 2000.
- 30- GOA, Z.; DRUMMOND, C. H.. *Thermal Analysis of Nucleation and Growth of Crystalline Phase in Vitrified Industrial Wastes*. **J. Am. Ceram. Soc.**, V. 80, n<sup>º</sup> 3, p. 561 – 565, 1999.
- 31- OLIVEIRA, A. P. N. de; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; RAMIS, G. TROMBETTA, M.; BUSCA G.; *Properties of Glasses Belonging to the Li<sub>2</sub>O - ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> System*. **Phys. Chem. Glasses**, v. 39, n<sup>º</sup>. 4, p. 100 - 103, 1998.
- 32- DILKS, A.; *Characterization of Polymer by ESCA*, **Applied Science Publisher Ltda**, v. 2, 1980.

- 33- SCOFIELD, H.; *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections At 1254 and 1487 eV*, **J. Elect. Spect. Rel. Phen.**, v. 8, p. 129 – 137, 1976.
- 34- RAY, C. S.; DAY, D. E.; *An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis*, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n<sup>o</sup> 12, p. 3100 – 3108, 1999.
- 35- SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; CASTRO, S. C. de; KAWANO, Y.; *Preparation and Characterization of Glass-Ceramic Materials in the BaO – Li<sub>2</sub>O – ZrO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> System and Their Dependence on Treatment Temperatures*, **Mater. Res. Bull.**, v. 34, n<sup>o</sup> 10, p. 1661 – 1671. 1999.
- 36- YEN, F. S.; CHANG, C. T.; CHANG, Y. B.; *Characterization of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydride*, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n<sup>o</sup> 11, p. 3222 – 3227, 1990.
- 37- DENOFRE, S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C. de; KAWANO, Y.. *Stability and Surface Acidity of Niobium (V) Oxide Grafted on Silica Gel Surface*, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 89, n<sup>o</sup> 7, p. 1057 – 1061, 1993.



- 38- LAÇZAKA, M.; *Effect of Aluminium na Neodymium Admixtures on Devitrification of Silica Glass*, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n<sup>o</sup> 8, p. 1916 – 1921, 1991.
- 39- BARBIERI, L.; CORRADI, A. B.; LEONELLI, C.; SILIGARDI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACNI, C. G.; **Mater. Res. Bull.**, v. 32, p. 637, 1997.
- 40- HSU, J. H.; SPEYER, R. F.; *Influences of Zirconia and Silicon Nucleating Agents on the Divitrification of  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O} - 6\text{SiO}_2$  Glasses*, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n<sup>o</sup> 12, p. 3585 – 3593, 1990.
- 41- “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” (J.P.C.D.S.), Powder Diffraction File, Search Manual (Hanwalt Method) Inorg. Comp., 1973.
- 42- KAWANO, Y.; DENOFRÉ, S.; GUSHIKEM, Y.; *Raman in Infrared Spectra of Silica Gel and Niobium (V) Oxide Graffeted on Silica Gel Surface and Their Dependence on Pretreatment Temperatures*, **Vibrat. Spec.**, v. 7, p. 293 – 302, 1994.

- 43- SEKIYA, T.; MECHDA, N.; SOEJIMA, A.; *Raman Spectro of Binary Tellurite Glasses Containing Tri-or Tetra-Valent Cations*, **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 191, p. 1 – 18, 1996.
- 44- BARBIERI, L.; “ Studio e Caratterizzazione di Sistemi Vetrosi e Vitroceramici Inorganici Alluminio – Silicatici Contendenti Ossidi di Metalli Alcalino – Terrosi. Università di Parma, Ferrara e Modena. Dottorato 1990 / 1993.
- 45- BOSMAN, H. J. M.; KRUISSINK, E.C. SPOEL, J. V.; BRINK, F.; **J. Catal.**, v..148, p. 660, 1994.
- 46- ZHAO, B.; XU, X.; GAO, J.; FU, Q.; TANG, Y.; *Structure Characterization of  $WO_3/ZrO_2$  Catalyst by Raman Spectroscopy*, **J. Raman Spect.**, v. 27, p. 549 – 454, 1996.
- 47- YOSHINO, H.; KAMIYA, K.; NASU, H.; *IR Study on the Structural Evolution of Sol-Gel Derived  $SiO_2$  Gels in the Early Stage of Conversion to Glasses*, **J. Non-Cryst. Sol.**, V. 126, p. 168 – 178, 1990.
- 48- Kamitulos, E.I.; PATSIS, A. P.; KARAKASSIDES, M. A.; CHRYSSIKOS, G. D.; *Infrared Reflectance Spectral of Lithium Borate Glasses*, **J. Non-Cryst. Sol.** v. 126, p. 52 – 67, 1990.

- 49- VILIGI, M.; GAZZOLI, D.; DRANGONE, R.; MARCCI, A.; MATTEI, G.; *Manganese Oxide-Zirconium Oxide Solid Solutions. An X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Thermogravimetry and Magnetic Study. J. Mater. Chem.*, v. 6, n<sup>o</sup> 3, p. 403 – 408, 1996.
- 50- PERRY, C. H.; LU, F.; LIU, D. W.; ALZYAB, B.; *Phonons and Phase Transitions in Zirconia, J. Raman Spect.*, v. 21, p. 577 – 584, 1990.
- 51- MAKHOPADHYAY, S. M.; GROROFALNI, S. H.; *Surface Studies of TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> Glasses by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Non-Cryst. Sol.*, v. 126, p. 202 – 208, 1990.
- 52- SPRENGER, D.; BACH, H.; MEISEL, W.; GUTLICH, P.; *XPS Study of Leached Glass Surface. J. Non-Cryst. Sol.*, v. 119, p. 29 – 40, 1990.
- 53- JIE, L.; CHAO, X.; *XPS Examination of Tin Oxide on Float Glass Surface, J. Non-Cryst. Sol.*, v. 119, p. 37 – 40, 1990.
- 54- STRANAD, Z.; "Glass Ceramic Materials: Glass Science and Technology 8"; Ed. Elsevier, N. Y., 145-150, 1986.
- 55- WEINBERG, M. C.; *Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Nucleation Rate Determinations, J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n<sup>o</sup> 8, p. 1905 – 1909, 1991.

- 56- WITTMAN, E.; ZANOTTO, E. D.; *Surfaces Nucleation and Growth in Anorthite Glass*, **J. Non-Cryst. Sol.**, V. 271, p. 94 – 99, 2000.
- 57- ZANOTTO, E. D.; *Pontos Importantes Para a Produção de Vitro-cerâmicos*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 08 de janeiro de 1998.
- 58- HISHINO, Y.; KRAUSS, A. R.; LIN, Y.; GRUEN, D. M.; *Initial Oxidation of Zirconium and Zircaloy-2 with Oxygen and Water Vapor at Room Temperature*, **J. Nucl. Mater.**, v. 228, p. 346 – 353, 1996.
- 59- BRUNDA, F.; BURI, A.; MAROTTA, A.; *Nucleation and Crystal Growth In A 0.9 Li<sub>2</sub>O – 0.1 BaO – 2 SiO<sub>2</sub> Glass: A DTA Study*. **Thermochimica Acta**, v. 120, p. 217 – 223, 1987.

## ANEXO

### 1- Trabalhos Apresentados em Congressos:

- 1.1- ESPÍNDULA, C.; CAMPOS, S. D. de; SILVERIA, C. B. da; CAMPOS, E. A.; *Efeito do Tratamento Químico na Microdureza e Morfologia de Vidros Pertencentes a Sistemas  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$* . VII Encontro de Química da Região Sul, Tubarão, SC, (1999).
- 1.2- SILVERIA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; CAMPOS, E. A. de; NOVAES, A. P.; *Influência da Adição de BaO no Mecanismo de Cristalização de Vitro-cerâmico baseados em  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$* . 23<sup>a</sup> Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, MG, (2000).
- 1.3- SILVERIA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; CAMPOS, E. A. de; NOVAES, A. P.; *Influência da Adição de BaO no Mecanismo de Cristalização de Vitro-cerâmico baseados em  $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$* . VIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Cruz do Sul, RS, 2000.

- 1.4- SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; OLIVEIRA, A. P. N.; CAMPOS, E. C.; *Determinação do Mecanismo e Cinética de Cristalização de Vitro-cerâmicos Constituídos de  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ : Influência da Adição de BaO*. 14° CBECIMAT, São Pedro, SP, 2000.
- 1.5- CAMPOS, S. D. de; FEIRA, J. M. C.; SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, E. C.; *Influência da Concentração de Óxido de Cálcio na Microestrutura de Vitro-cerâmico Bioativos*. 14° CBECIMAT, São Pedro, SP, 2000.

## **2- Trabalhos Publicados**

- 2.1- SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; CASTRO, S. C. de; KAWANO, Y.; *Preparation and Characterization of Glass-Ceramic Materials in the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$  System and Their Dependence on Treatment Temperatures.* **Materials Research Bulletin**, v. 34, nº 10/11, p. 1661 – 1671, 1999.
- 2.2- ESPINDULA, C.; CAMPOS, S. D. de; SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, E. A. de; *Propriedades de Vidros Pertencentes a Sistemas  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ .* **Química Nova**, no prelo.
- 2.3- SILVEIRA, C. B. da; CAMPOS, S. D. de; OLIVEIRA, A. P. N.; CAMPOS, E. A. de; *Determination of Crystallization Mechanism and Kinetic of Glass-Ceramic Constituted of  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  Influence in BaO Addition.* **Material Research**, Setembro de 2000, (submetido)