



Dmytro Besprozvanny

Licenciatura em Ciências de Engenharia de Materiais

**Vitrocerâmicos de silicato de zinco e lítio –
efeito da cristalização nas propriedades
térmicas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Regina Monteiro, PhD, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Arguente: Prof. Doutor Carlos Jorge Mariano Miranda Dias

Vogal: Prof. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2018

Vitrocerâmicos de silicato de zinco e lítio – efeito da cristalização nas propriedades térmicas

Copyright © Dmytro Besprozvanny, 2018

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Regina Monteiro e ao Professor João Paulo Borges pelo apoio e motivação proporcionados durante a realização deste trabalho. Agradeço à Professora por ter aceitado ser a minha orientadora e por me ter guiado ao longo de todas as tarefas e dificuldades e ao Professor pelos conselhos e disponibilidade. Obrigado pela paciência e atenção.

Também agradeço à Professora Margarida Lima e ao Professor Francisco Fernandes pelas orientações e ajuda durante o trabalho com as técnicas de caracterização.

Obrigado aos Professores Alexandre Velhinho, Rui Silva, João Veiga, Luís Pereira, Maria Godinho, Rui Igreja e Guilherme Lavareda pelas aulas interessantes e experiência partilhada e a todos os docentes do curso pelo conhecimento transmitido e ao pessoal não docente por estarem sempre dispostos a ajudar.

Um especial agradecimento ao Daniel Elisiário que me explicou o funcionamento do laboratório, ajudou com a fusão dos vidros e polimento e esteve sempre pronto a auxiliar em qualquer tarefa. Igualmente agradeço à Andreia Lopes por todo o apoio com DRX e microscópio e também por estar sempre pronta a ajudar.

Obrigado aos meus amigos e à minha família.

Resumo

Materiais vitrocerâmicos possuem a característica de as suas propriedades poderem ser afinadas por variação ligeira da composição e das condições de tratamento térmico usadas na sua preparação.

O propósito deste trabalho foi produzir vitrocerâmicos de silicato de zinco e lítio com diferentes teores de óxido de cobre, através da obtenção de vidro por fusão dos reagentes e posterior tratamento térmico do vidro para promover a sua cristalização e analisar as propriedades dos vitrocerâmicos obtidos.

Ao observar o comportamento estrutural do vidro, com recurso a análise térmica diferencial, foi possível seleccionar as temperaturas de tratamento térmico. A presença de cristais nas amostras foi confirmada recorrendo a microscopia electrónica de varrimento e à técnica de difracção de raios-X, que também permitiu a identificação das fases. Foi calculada a densidade dos vitrocerâmicos e, através de dilatométrica, foi determinado o coeficiente de expansão térmica linear. Propriedades mecânicas como a microdureza e tenacidade à fractura foram determinadas com recurso ao ensaio de microdureza Vickers.

Os resultados obtidos mostram variações nas propriedades, tais como, aumento de coeficiente de expansão térmica com o tratamento térmico dos vidros e melhores propriedades mecânicas, bem como a diminuição da temperatura de cristalização com o aumento do teor de óxido de cobre nas amostras.

Palavras-chave: Vitrocerâmicos, Silicato de zinco e lítio, Microestrutura, Cristalização, Expansão térmica, Propriedades mecânicas.

Abstract

Glass-ceramic materials may show different characteristics by slightly changing the composition and the conditions of the thermal treatments used during their preparation.

The purpose of this work was to produce lithium zinc silicate glass-ceramics with different additions of copper oxide, by melting the reagents to obtain the glass and subsequent thermal treatment of the glass to promote its crystallization and analyze the properties of the obtained glass-ceramics.

The characterization of the structural behaviour of the glass, by differential thermal analysis, made possible the selection of the thermal treatment temperatures of the glass. The presence of crystals in the samples has been confirmed by scanning electron microscope and by the X-ray diffraction analysis, which also allowed the phases identification. The density of the glass-ceramics has been measured and the linear coefficient of thermal expansion has been determined by dilatometry. Mechanical properties, such as microhardness and fracture toughness, have been determined through the Vickers microhardness test.

Results show variations in properties, such as an increase of the linear coefficient of thermal expansion with thermal treatment of the glass and better mechanical properties and decrease of the crystallization temperature with higher percentages of copper oxide in the samples.

Keywords: Glass-ceramics, Lithium zinc silicate, Microstructure, Crystallization, Thermal expansion, Mechanical properties.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas	xvii
1. Introdução Teórica	1
1.1 Vitrocerâmicos.....	1
1.2 Nucleação e cristalização.....	2
1.3 Cinética de cristalização.....	2
1.4 Vitrocerâmicos do sistema $\text{LiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$	3
2. Procedimento Experimental	5
2.1. Preparação das amostras.....	5
2.1.1 Preparação das composições.....	5
2.1.2 Fusão.....	6
2.1.3 Corte e Moagem.....	6
2.1.4 Tratamento Térmico.....	6
2.2. Técnicas de Caracterização.....	7
2.2.1 Análise Térmica Diferencial.....	7
2.2.2 Difracção de Raios-X.....	7
2.2.3 Análise Microestrutural.....	7
2.2.4 Dilatometria.....	7
2.2.5 Densidade.....	8
2.2.6 Microdureza Vickers.....	8
3. Apresentação e Discussão dos Resultados	9
3.1 Aparência dos vidros e grau de amorficidade.....	9
3.2 Caracterização térmica dos vidros.....	10
3.3 Identificação das fases cristalinas nos vitrocerâmicos.....	12
3.4 Análise microestrutural.....	13
3.5 Cinética de cristalização.....	14
3.6 Densidade.....	15
3.7 Propriedades mecânicas.....	16
3.8 Coeficiente de expansão térmica linear.....	18
4. Conclusões e Perspectivas Futuras	21
Bibliografia	23
Anexo A	25

Lista de Figuras

1.1 - Esquema geral da produção de um vitrocerâmico onde T_m é a temperatura de fusão do vidro. Adaptado de [3].....	1
2.1 – Esquema do procedimento experimental.....	5
3.1 – Aspecto das amostras dos vidros G, G1, G2.5 e G5 da esquerda para a direita.....	9
3.2 – Espectros de DRX de amostras em pó dos vidros G, G1, G2.5 e G5.....	9
3.3 – Curvas de DTA obtidas a 10 °C/min para todas as amostras de vidro.....	10
3.4 – Curvas obtidas por ensaios de dilatométrica realizados a 10 °C/min para todas as amostras de vidro. .	11
3.5 - Aspecto das amostras depois do tratamento térmico a 570 °C. G, G1, G2.5 e G5 da esquerda para a direita.....	11
3.6 – Espectros de DRX relativos à amostra G5 tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	12
3.7 – Imagens obtidas por SEM das amostras G, G1, G2.5 e G5 de cima para baixo, respectivamente, tratadas termicamente a 530 °C (à esquerda) e a 570 °C (à direita).....	13
3.8 – Variação da densidade em função do teor em CuO para as amostras de vidros e para as amostras tratadas a 490, 550, 600 e 620 °C.....	15
3.9 - Microdureza Vickers relativa às amostras G, G1, G2.5 e G5 no estado vítreo e das amostras tratadas termicamente a 570 °C e a 770 °C.....	16
3.10 - Imagem, obtida por microscopia óptica, da indentação efectuada com carga de 0,2 kgf sobre uma amostra G2.5 tratada a 570 °C (à esquerda) e a 770 °C (à direita).....	17
3.11 - Coeficiente de expansão linear para as amostras G, G1, G2.5 e G5 no estado vítreo e tratadas termicamente a 530 °C e a 570 °C.....	18
A.1 – Espectros de DRX relativos à amostra G tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	25
A.2 – Espectros de DRX relativos à amostra G1 tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	25
A.3 – Espectros de DRX relativos à amostra G2.5 tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	26

Lista de Tabelas

1.1 – Valores de n e m relacionados com o mecanismo de cristalização. Adaptado de [10].....	3
2.1 – Composição das amostras.....	6
3.1 – Valores de T_g , T_c e T_p determinados por DTA e valores de T_g e T_{sp} determinados por dilatométrica à mesma taxa de aquecimento ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).....	10
3.2 – Tamanho de cristalite (τ) determinado pela equação de Scherrer e média e desvio padrão relativos ao diâmetro de cristais determinado através das imagens de SEM.....	14
3.3 – Resultados obtidos para a energia de activação para a cristalização (E_c) e energia de activação para a transição vítrea (E_g) e resultados obtidos para o índice de Avrami (n).....	14
3.4 – Valores de T_p e T_g obtidos a diferentes velocidades de DTA para todos os vidros.....	15
3.5 - Resumo dos resultados obtidos para a tenacidade à fractura (KIC) e o índice de fragilidade (B) com recurso ao ensaio de microdureza Vickers.....	17

Lista de Abreviaturas

B_2O_3	Trióxido de boro
CO_2	Dióxido de carbono
CuO	Óxido de cobre
DRX	Difracção de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTA	Análise térmica diferencial
E_c	Energia de activação para a cristalização
E_g	Energia de activação para a transição vítrea
Li_2CO_3	Carbonato de lítio
Li_2O	Óxido de lítio
LZS	Sistema LiO_2 -ZnO- SiO_2
m	Dimensionalidade de cristal
n	Índice de Avrami
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Na_2O	Óxido de sódio
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SiO_2	Dióxido de silício
T_c	Temperatura de início de cristalização
TiO_2	Dióxido de titânio
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_p	Temperatura de máximo do pico exotérmico de cristalização
T_{sp}	Temperatura de amolecimento dilatométrico
ZnO	Óxido de zinco
ZrO_2	Dióxido de zircónio
α_l	Coefficiente de expansão térmica linear

1. Introdução Teórica

1.1 Vitrocerâmicos

Vitrocerâmicos são materiais inorgânicos e policristalinos, formados a partir de um vidro que foi sujeito a tratamento térmico de forma a originar nucleação e cristalização. Estes materiais podem apresentar elevada dureza e resistência mecânica, excelentes propriedades ópticas, características térmicas e químicas invulgares e propriedades eletrônicas e magnéticas únicas. A tecnologia da sua produção permite obter materiais com características de processamento excepcionais, tal como a moldabilidade, o que facilita a obtenção do produto final. Recentemente as técnicas de ceramização desenvolveram-se significativamente e a sinterização de pós também é uma opção relevante quando se trata de produção de formas complexas. Nos métodos de fabricação de vitrocerâmicos o crescimento de cristais junto às interfaces (nucleação heterogénea) é importante e é normalmente induzido pela acção de agentes nucleantes [1]. Um dos métodos a ser estudado é a cristalização com recurso a *laser*, que pode proporcionar novas funcionalidades do material.

Vidro é um material amorfo, ou seja, tem uma estrutura ordenada a curta distância e desordenada a longa distância pois os seus átomos distribuem-se de uma forma aleatória. Normalmente o vidro prepara-se através da fusão de óxidos, seguida pelo arrefecimento rápido de maneira a evitar a cristalização. A temperatura de transição vítrea (T_g) marca a passagem do vidro do estado viscoelástico (líquido subarrefecido) para o estado sólido (rígido). Com o tratamento térmico do vidro é possível controlar a sua cristalização e as propriedades finais do material são dependentes da quantidade de cristais formados, do seu tamanho e da sua distribuição [2].

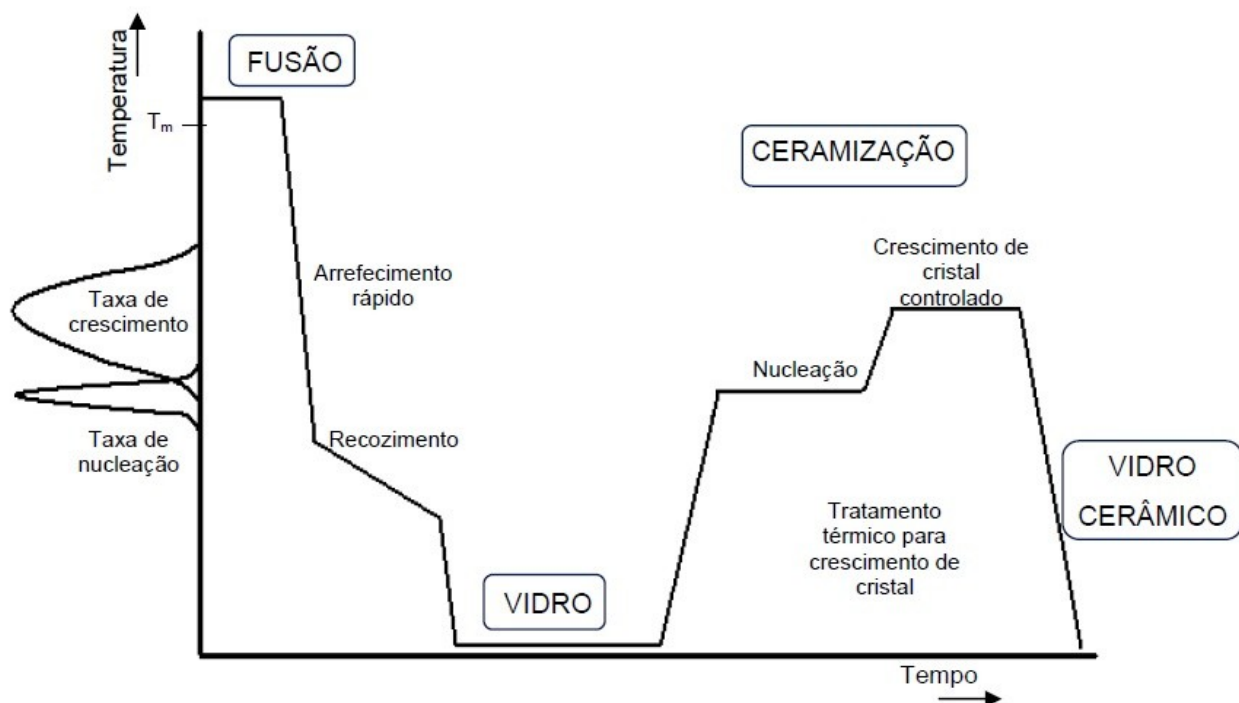


Figura 1.1 - Esquema geral da produção de um vitrocerâmico onde T_m é a temperatura de fusão do vidro. Adaptado de

[3].

Como se pode observar na figura 1.1, existe um tempo dedicado ao recozimento para aliviar as tensões internas no vidro após este ter sido obtido por fusão seguida de arrefecimento rápido. O tratamento térmico para a obtenção de um vitrocerâmico é efectuado acima da temperatura de transição vítrea do vidro onde a mobilidade atómica permite a cristalização.

O resultado do tratamento térmico é uma estrutura em que uma ou mais fases cristalinas estão interligadas e coexistem com a fase amorfa residual [2].

A diversidade na microestrutura, melhores propriedades físicas (térmicas, mecânicas e eléctricas) e flexibilidade nos métodos de processamento torna os materiais vitrocerâmicos mais interessantes do que vidros ou cerâmicos nas áreas relacionadas com óptica, electrónica, biomédica, medicina dentária, energia e ambiente, entre outras, e nas aplicações como selagem ou revestimentos [1, 4, 5].

1.2 Nucleação e cristalização

A nucleação ocorre quando uma nova fase começa a formar-se no interior da outra já existente para desenvolver-se de uma forma ordenada formando um cristal. A nucleação pode ser homogénea se a formação de núcleos não ocorre em zonas específicas distribuindo-se por todo o vidro ou heterogénea se a nucleação ocorre preferencialmente junto a defeitos ou agentes nucleantes. Vários óxidos podem ser adicionados ao sistema como agentes nucleantes (TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , por exemplo) [6], sendo que neste trabalho foi utilizado 1% de TiO_2 .

Quando os núcleos já estão formados os cristais começam a crescer. A cristalização pode ocorrer a partir de núcleos propagando-se pelo vidro em volume (cristalização volúmica) ou propagar-se de exterior para o interior (cristalização superficial) [7]. A temperatura do tratamento térmico influencia o número de núcleos formados e consequentemente a quantidade da fase cristalina.

1.3 Cinética de cristalização

A cinética de cristalização ajuda a interpretar as características do crescimento de cristais e pode ser estudada com recurso a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e à equação de Johnson-Mehl-Avrami que se expressa por [8]:

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad (1.1)$$

$$k = \nu \exp(-E_c / RT) \quad (1.2)$$

onde x é a fração volúmica de material cristalizado a uma temperatura constante T durante o tempo t , n é o expoente ou índice de Avrami, k é a constante da velocidade de reacção à temperatura T , ν é o factor pré-exponencial, E_c é a energia de activação e R é a constante dos gases. De acordo com estas equações quanto menor o valor da energia de activação ou maior o factor pré-exponencial, maior é o valor da constante de velocidade da reacção o que significa uma elevada capacidade de cristalização [8]. Para um processo não-isotérmico, em que a taxa de aquecimento (β) influencia a temperatura de pico de cristalização (T_p), é possível determinar a energia de activação (E_c) pela expressão proposta por Kissinger [8]:

$$\ln(T_p^2 / \beta) = E_c / RT_p + \ln E_c / R - \ln \nu = E_c / RT_p + \text{constante} \quad (1.3)$$

A partir destas expressões, usando o valor da energia de activação (E_c) e recorrendo à equação de Augis-Bennett, onde ΔT é a largura à meia altura do pico de cristalização observado nas curvas de DSC [9], determina-se o índice de Avrami (n).

$$n = (2.5 / \Delta T) \times (RT_p / E_c) \quad (1.4)$$

Várias modificações têm sido feitas ao método de Kissinger e Ozawa de maneira a adaptá-lo aos dados obtidos através da análise DTA e como resultado foi obtida a equação de Kissinger modificada por Matusita e Sakka (1.5) [10]

$$\ln (\beta^n / T_p^2) = - (mE_c / RT_p) + \text{const.} \quad (1.5)$$

onde m é a dimensionalidade de cristal que juntamente com o índice de Avrami (n) depende do mecanismo de cristalização tal como se descreve na tabela 1.1.

Embora no presente trabalho, DTA seja a técnica de caracterização usada na obtenção de dados, não eram conhecidos *a priori* os valores de n e de m para utilizar a equação de Kissinger modificada por Matusita e Sakka (1.5), daí que se utilizasse a equação de Kissinger (1.3) para a determinação do valor de E_c , a exemplo de inúmeros autores [8].

Tabela 1.1 – Valores de n e m relacionados com o mecanismo de cristalização. Adaptado de [10].

Número de núcleos constante		
Mecanismo de cristalização	n	m
Volúmica a 3 dimensões	3	3
Volúmica a 2 dimensões	2	2
Volúmica a 1 dimensão	1	1
Número de núcleos variável durante a cristalização		
Volúmica a 3 dimensões	4	3
Volúmica a 2 dimensões	3	2
Volúmica a 1 dimensão	2	1
Superficial	1	1

1.4 Vitrocerâmicos do sistema $\text{LiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$

Os vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{LiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ (LZS) são atraentes do ponto de vista das suas propriedades como baixo ponto de fusão, composições simples e uma ampla gama de valores para os coeficientes de expansão térmica (50 a $200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), o que os torna potencialmente interessantes na área de selagem de metais e várias ligas metálicas, tais como cobre, aço inoxidável, etc [4, 6, 8].

As fases predominantes podem ser dissilicato de lítio, metasilicato de lítio, sílica e silicato de lítio e zinco, dependendo da composição. Estas fases apresentam um elevado coeficiente de expansão térmica tornando o vitrocerâmico conveniente para aplicação em selagem [8]. O sistema LZS apresenta vantagens sobre outros sistemas vitrocerâmicos quanto a formação do vidro numa vasta gama de composições, temperatura de selagem moderada (menos de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), elevada fluidez e excelente molhagem, apresentando também uma elevada resistividade eléctrica e boa durabilidade química [4, 11]. As propriedades únicas destes vitrocerâmicos dependem sobretudo da composição e das condições de

tratamento térmico do vidro.

Vários óxidos são normalmente adicionados ao sistema inicial para alterar algumas propriedades básicas [6]. A composição do vidro preparada neste trabalho incluiu Na_2O e ZnO como modificadores de propriedades termofísicas, tais como a redução da viscosidade e aumento do valor da expansão térmica. Também foi adicionado B_2O_3 para auxiliar a formação da rede vítrea.

Diversos estudos sobre o comportamento da cristalização de vidros do sistema LZS foram realizados [12-16], incluindo o artigo de Donald et al. [17] onde se discutem propriedades térmicas e a cinética de cristalização dos vitrocerâmicos deste sistema.

Neste trabalho pretendeu-se adicionar um metal de transição – CuO ao sistema para verificar o seu efeito sobre T_g , T_c e T_p (temperaturas de transição vítrea, de início de cristalização e de cristalização, respectivamente) do vidro, sobre as fases cristalinas formadas durante a cristalização, quantidade, tamanho e distribuição dos cristais e a cinética de cristalização. Também foram analisadas as propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica), físicas (densidade) e ainda a dureza e tenacidade à fractura.

2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental é apresentado esquematicamente na Figura 2.1 de um modo simplificado, visto que envolveu várias etapas de preparação e várias técnicas para caracterização das amostras.

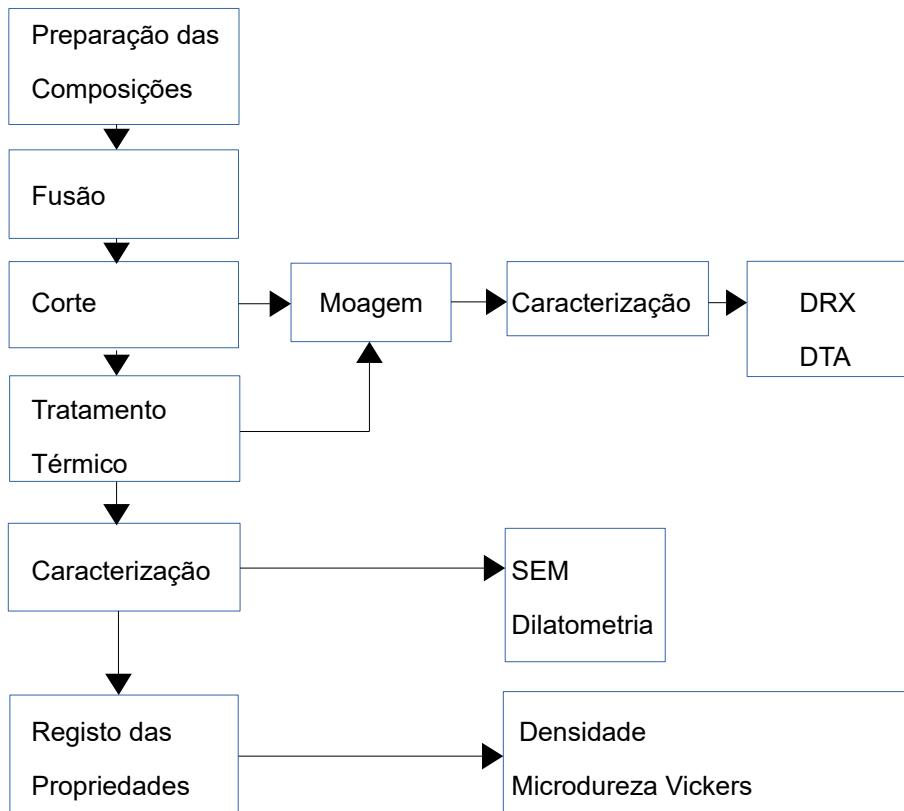


Figura 2.1 – Esquema do procedimento experimental.

2.1. Preparação das amostras

2.1.1 Preparação das composições

Neste trabalho foram produzidos vitrocerâmicos de silicato de zinco e lítio com diferentes teores de óxido de cobre de modo a estudar o efeito da presença deste dopante nas propriedades dos vitrocerâmicos. Inicialmente foi preparada uma composição de vidro base e mais três composições com variado teor de CuO. As composições das amostras estudadas são apresentadas na Tabela 2.1.1.

As matérias-primas utilizadas foram Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99,0%), ZnO (EMSURE 99,0%), SiO_2 (BDH 99,0%), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99,5%), B_2O_3 (Aldrich 99,98%), TiO_2 (MERCK 99,0%) e CuO (Sigma-Aldrich 98,0%). Uma vez pesadas as quantidades destes reagentes correspondentes a uma dada composição e suficientes para obter 15 g de vidro, os pós foram colocados no misturador (Turbula T2F).

durante 30 minutos para obter uma mistura homogénea. De seguida, para incrementar a homogeneização da mistura, os pós foram colocados num cadinho de alumina e misturados com etanol, sendo depois deixados durante cerca de 15 h numa estufa a 60 °C para evaporar o etanol. O cadinho de alumina com os pós secos foi depois levado ao forno para fusão.

Tabela 2.1 – Composição das amostras.

Amostra	Composição (mol)						
	Li ₂ O	ZnO	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	TiO ₂	CuO (em excesso)
G	17	17	53	6	6	1	0
G1	17	17	53	6	6	1	1
G2.5	17	17	53	6	6	1	2.5
G5	17	17	53	6	6	1	5

2.1.2 Fusão

Para fundir a mistura dos pós foi utilizado um forno do tipo elevador vertical (TermoLab). O forno foi programado para fazer o aquecimento da mistura em duas etapas. Na primeira, atingiu-se a temperatura de 500°C e ficou neste patamar durante 20 minutos para permitir a libertação de CO₂ dos reagentes (Li₂CO₃ e Na₂CO₃). Na segunda etapa a mistura foi aquecida até 1450°C e permaneceu a esta temperatura durante 1 hora para promover a fusão.

Procedeu-se então ao vazamento do vidro sobre uma placa de latão pré-aquecida. De seguida, o vidro foi rapidamente colocado num forno do tipo mufla (TermoLab) à temperatura de 450°C de modo a evitar o choque térmico e proceder ao recozimento. O vidro permaneceu a esta temperatura durante 1 hora e depois foi lentamente arrefecido.

2.1.3 Corte e Moagem

De modo a preparar as amostras adequadas às várias técnicas de caracterização, parte do vidro foi cortada em barras rectangulares e outra parte foi moída. O pó obtido através da moagem em almofariz de ágata foi passado por uma malha de 120 µm para ser utilizado na caracterização por DTA e por DRX. As amostras com forma de barra, com dimensão aproximada de 4x4x16 mm, foram utilizadas na caracterização por dilatométrie. Para todas as outras caracterizações usaram-se as amostras com tamanho aproximado de 4x4x4 mm.

2.1.4 Tratamento Térmico

Para promover a cristalização dos vidros foram efectuados vários tratamentos térmicos às amostras seleccionadas. As temperaturas de cristalização foram escolhidas de acordo com os resultados de caracterização por DTA, tendo sido as seguintes: 470, 490, 510, 530, 550, 570, 600, 620 °C e posteriormente também 770 °C. Os tratamentos foram efectuados num forno TermoLab durante 1 hora a cada temperatura, tendo-se usado uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

2.2. Técnicas de Caracterização

2.2.1 Análise Térmica Diferencial

Análise Térmica Diferencial (DTA) foi realizada com recurso ao equipamento LINSEIS STA PT1600. Esta técnica permite registar a ocorrência de fenómenos endotérmicos ou exotérmicos na amostra enquanto varia a temperatura. A quantidade de pó de vidro utilizada foi de 50,0 mg, que foi colocada em cadinhos de alumina. A temperatura variou desde a temperatura ambiente até 800 °C e as velocidades de aquecimento foram de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Cadinhos de alumina vazios foram utilizados como referência.

2.2.2 Difracção de Raios-X

Por Difracção de Raios-X (DRX) pretendeu-se verificar o grau de cristalinidade das amostras e observar a evolução das fases cristalinas. Foi utilizado um difractómetro Rigaku (DMAX III-C 3KW). A ampola de Cu foi excitada com tensão de 40 kV e corrente do filamento de 30 mA em modo descontínuo. O varrimento teve um incremento de 0,08° (2θ) com uma velocidade de 2 °/min e uma gama 2θ entre 10° a 65°. Os picos foram analisados com recurso aos ficheiros JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) proveniente de ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

2.2.3 Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi feita através do microscópio electrónico de varrimento (SEM) Zeiss Auriga. Previamente as amostras foram montadas em resina com endurecedor Epofix, da Struers, na proporção de 5:1. Depois do endurecimento da resina, as amostras foram desbastadas numa polideira (Phoenix Alpha, Buehler) com lixas de carboneto de silício de 320, 500, 1000 e 2500 e polidas com pasta de diamante com granulometria de 6, 3, 1 e 1/4 μm. De seguida procedeu-se ao ataque químico com ácido fluorídrico a 5% (v/v) durante 10 segundos de modo a remover a parte amorfa à volta dos cristais para facilitar a sua visualização. Por fim, para as amostras ficarem condutoras foram cobertas com carbono possibilitando a observação no SEM.

2.2.4 Dilatometria

Através desta técnica é possível determinar o coeficiente de expansão linear (α_l), que está relacionado com a variação da dimensão da amostra com o aumento da temperatura. O equipamento usado (dilatómetro Adamel, D.I.24) regista a variação do comprimento (ΔL) em função da temperatura da amostra. Os ensaios decorreram a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min atingindo a temperatura máxima de 600°C tendo-se usado amostras com a forma de paralelepípedo. O comprimento (L) da amostra foi previamente medido tornando possível a determinação do α_l para o intervalo de temperatura ΔT através da expressão 2.1 [18]:

$$\alpha_l = (1 \times \Delta L) / (L \times \Delta T) \quad (2.1)$$

2.2.5 Densidade

A densidade das amostras foi determinada com base no princípio de Arquimedes. As amostras pesaram-se em seco, imersas na água destilada e depois de retiradas da água (húmido). Com estes dados calculou-se a densidade pela equação 2.2:

$$\rho = (m_{\text{seco}} \times \rho_{\text{água}}) / (m_{\text{húmido}} - m_{\text{imerso}}) \quad (2.2)$$

2.2.6 Microdureza Vickers

Para analisar a dureza das amostras procedeu-se ao ensaio de microdureza Vickers. Para proceder ao ensaio as amostras foram montadas em resina e debastadas e polidas tal como descrito em 2.2.3. O equipamento utilizado foi um microdurómetro ZHV1-M da Indentec-Zwick/Roell. A carga aplicada (P) foi de 0,2 kgf durante 10s. Foram efectuadas 10 indentações por amostra e registadas as dimensões das diagonais (d) impressas. A microdureza Hv foi determinada com base na seguinte equação:

$$Hv = 1,854 \times (P/d^2) \quad (2.3)$$

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1 Aparência dos vidros e grau de amorficidade

Amostras dos diferentes vidros estudados, obtidos por fusão e recozimento e sujeitos a corte e polimento, encontram-se apresentadas na Figura 3.1.

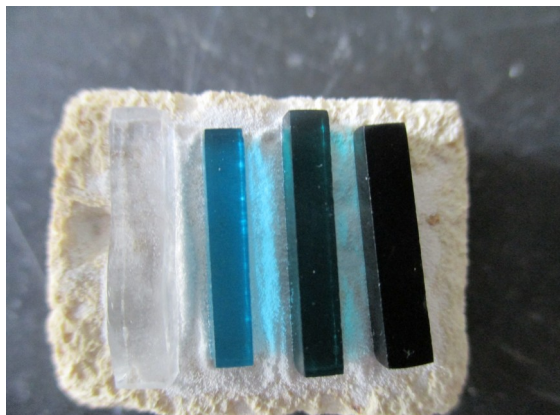


Figura 3.1 – Aspecto das amostras dos vidros G, G1, G2.5 e G5 da esquerda para a direita.

Tal como se pode observar, a amostra G, que corresponde ao vidro base, apresenta-se incolor e transparente. Por outro lado as amostras G1, G2.5 e G5 apresentam um tom azulado cada vez mais intenso à medida que aumenta o teor em CuO. Pelo aspecto visual, estes vidros aparentam estar homogêneos.

Para analisar o grau de amorficidade dos vidros foram preparadas amostras em pó que foram caracterizadas estruturalmente por DRX. Os espectros de DRX obtidos estão apresentados na Figura 3.2. Pela inexistência de picos característicos de fases cristalinas e o aparecimento apenas de uma lomba confirma-se que todas as amostras analisadas estão totalmente no estado amorfo.

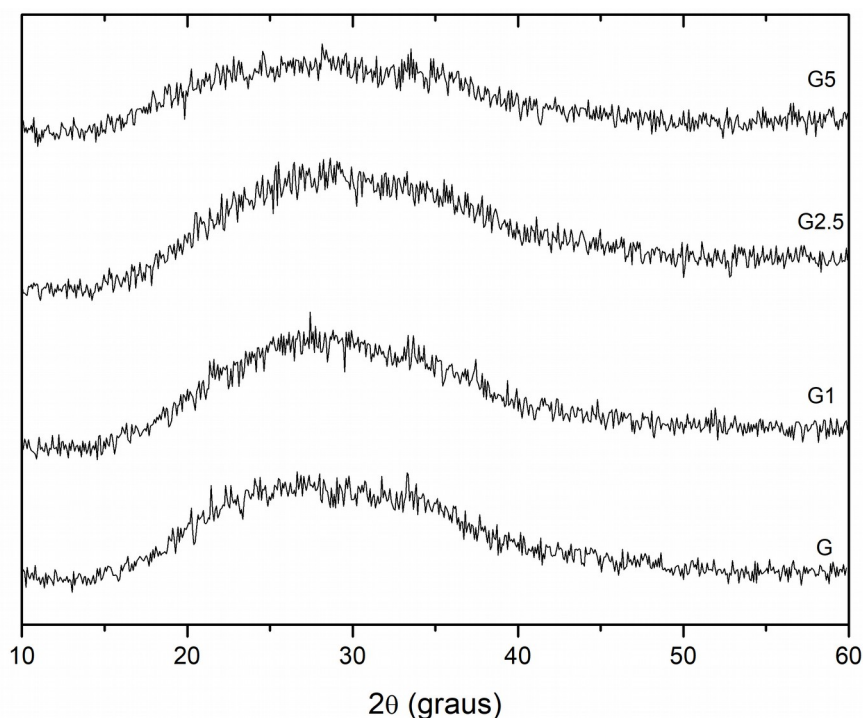


Figura 3.2 – Espectros de DRX de amostras em pó dos vidros G, G1, G2.5 e G5.

3.2 Caracterização térmica dos vidros

Os resultados obtidos pela caracterização das amostras vítreas em pó pela técnica de DTA estão apresentados na Figura 3.3. Pelo traçado de tangentes às curvas nos pontos característicos, tal como exemplificado na figura, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g), correspondente ao início do pico endotérmico, a temperatura de início de cristalização (T_c) e a temperatura de máximo do pico exotérmico de cristalização (T_p).

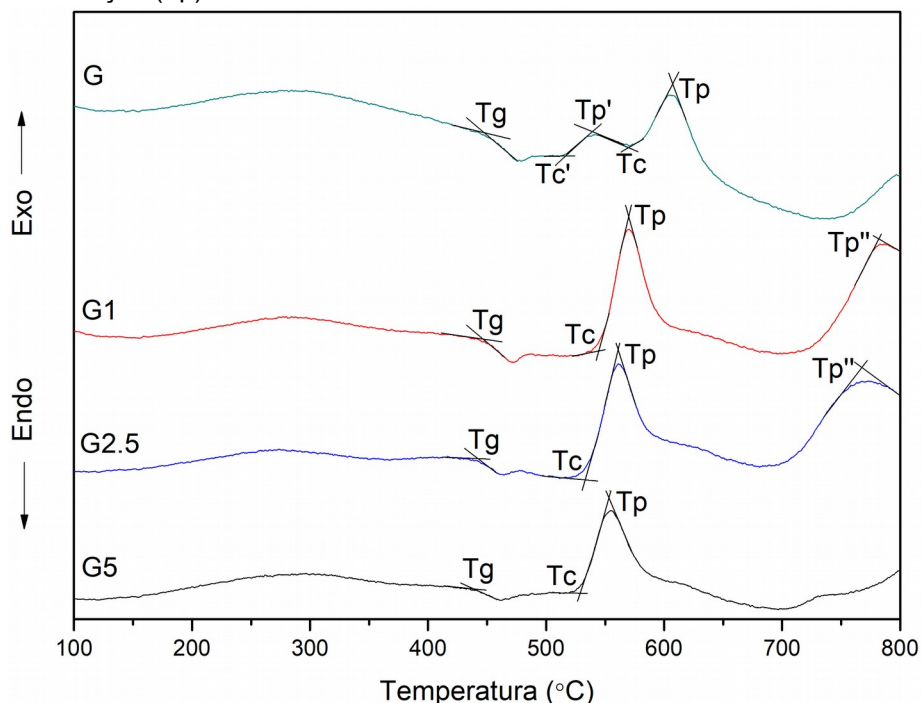


Figura 3.3 – Curvas de DTA obtidas a 10 °C/min para todas as amostras de vidro.

Para todas as amostras observa-se um pico exotérmico mais intenso em T_p , aparecendo um pico mais atenuado em T_p' exclusivamente na amostra G. Os valores obtidos para os diferentes vidros, com um erro de ± 3 °C, encontram-se registados na Tabela 3.1. Na gama dos 700 a 800 °C surge um outro pico exotérmico T_p'' que não está definido em algumas das amostras por se encontrar fora do limite de temperatura do ensaio realizado.

Tabela 3.1 – Valores de T_g , T_c e T_p determinados por DTA e valores de T_g e T_{sp} determinados por dilatométrie à mesma taxa de aquecimento (10 °C/min).

Amostra	Dilatometria		DTA				
	T_g (°C)	T_{sp} (°C)	T_g (°C)	T_c' (°C)	T_p' (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)
G	441	489	447	516	539	567	607
G1	440	487	446	-	-	540	569
G2.5	430	479	443	-	-	531	561
G5	421	478	437	-	-	527	551

Os resultados obtidos pela caracterização das amostras de vidro com a forma de paralelepípedo pela técnica de dilatométrie estão apresentados na Figura 3.4. Tal como para o vidro G5, como se exemplifica na figura, determinou-se para cada vidro o valor de T_g e o valor da temperatura de amolecimento dilatométrico (T_{sp}). Os resultados obtidos encontram-se também incluídos na Tabela 3.1.

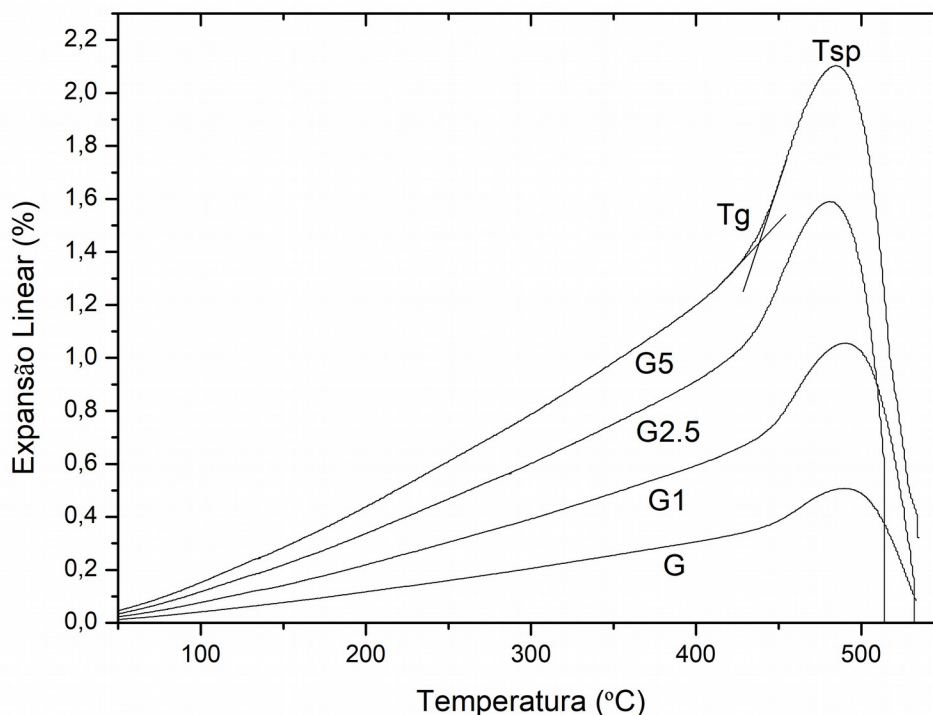


Figura 3.4 – Curvas obtidas por ensaios de dilatometria realizados a 10 °C/min para todas as amostras de vidro.

Observando os valores presentes na Tabela 3.1, verifica-se que para um dado vidro se obtêm valores relativamente próximos para Tg apesar de obtidos com diferentes técnicas de análise em que se usam amostras de forma e tamanho diferentes. Verifica-se que tanto Tg como Tsp têm tendência a diminuir com o aumento do teor em CuO, o que pode ser atribuído a uma maior perturbação da rede vítrea por incorporação deste óxido. Verifica-se que os valores de temperatura de início de cristalização (Tc) diminuem à medida que aumenta o teor de CuO, o que pode ser atribuído ao facto de este óxido ter funcionado como agente nucleante promovendo a cristalização do vidro a temperaturas cada vez menores.

Tendo em conta os valores de Tg e de Tc obtidos para os vários vidros, foram escolhidas as temperaturas dos tratamentos térmicos a realizar aos vidros de modo a promover a sua cristalização controlada, isto é, obter vitrocerâmicos. Inicialmente o estudo incidiu apenas na cristalização relacionada com o pico exotérmico, entre cerca de 550 °C e 610 °C dependendo da composição da amostra. Como se verificou também o início de cristalização a partir dos 700 °C, posteriormente foi realizado um tratamento térmico a 770 °C, tendo sido avaliada a evolução das fases cristalinas.



Figura 3.5 - Aspecto das amostras depois do tratamento térmico a 570 °C. G, G1, G2.5 e G5 da esquerda para a direita.

Na Figura 3.5 pode-se observar o aspecto das amostras depois do tratamento térmico a 570 °C. Nota-se que após o tratamento térmico os vidros deixaram de ser transparentes devido à formação de cristais passando a vitrocerâmicos.

3.3 Identificação das fases cristalinas nos vitrocerâmicos

A evolução da formação de fases cristalinas foi estudada por DRX em amostras tratadas a diferentes temperaturas no intervalo de 470 °C a 620 °C, e adicionalmente tal como referido atrás a 770 °C. Os espectros de DRX das amostras G, G1, e G2.5 estão apresentados no anexo A. De um modo representativo, na figura 3.6 apresentam-se os espectros de DRX para a amostra G5, onde se evidencia o crescimento dos picos correspondentes à fase de silicato de zinco e lítio, $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ (LZS), sistema cristalino pseudo-ortorrômbico, à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico.

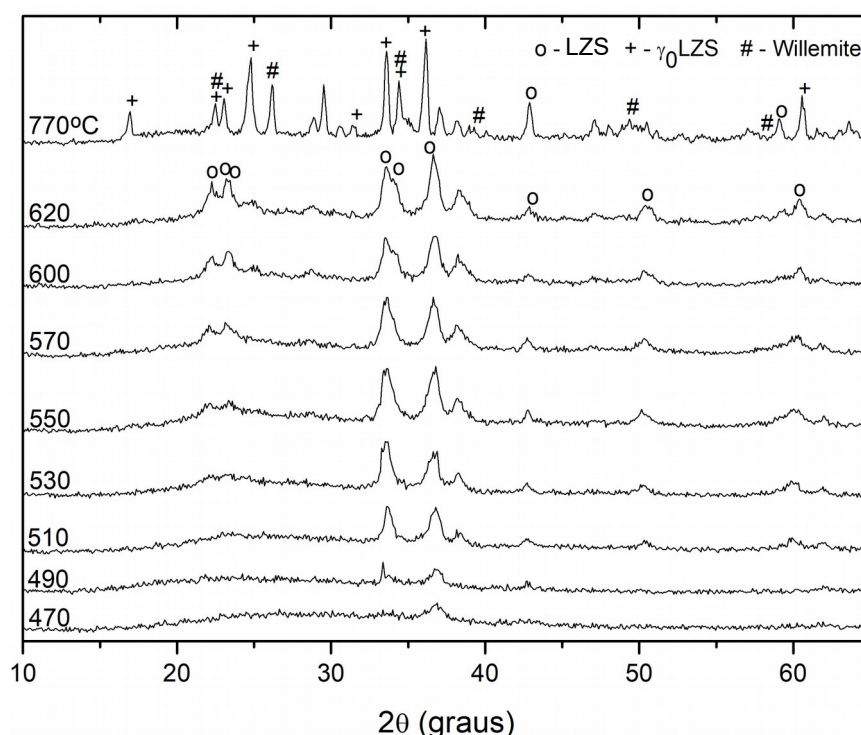


Figura 3.6 – Espectros de DRX relativos à amostra G5 tratada termicamente a diferentes temperaturas.

No entanto, para a temperatura de 770 °C nota-se uma deslocação ligeira de alguns dos picos e o aparecimento de alguns picos novos, identificando-se a presença da fase γ_0 -LZS, sistema cristalino tetragonal. Alguns picos, como em 24,54° ainda podem ser confundidos com LZS, mas existem picos somente característicos da fase γ_0 -LZS como por exemplo em 24,33°.

O pico a 25,62° e outros coincidentes com os picos da fase γ_0 -LZS mostram a presença de ortossilicato de zinco, Zn_2SiO_4 , (Willemite), sistema cristalino romboédrico, no espectro correspondente à temperatura de 770 °C.

Ainda foi estudada a possibilidade de ser identificada a presença de SiO_2 na forma de quartzo ou cristobalite visto que estas fases podem aparecer nos vitrocerâmicos deste tipo, de acordo com a literatura [19], mas não foram encontrados picos no espectro que evidenciassem a sua presença.

A identificação das fases foi feita por comparação dos espectros com as fichas JCPDS 024-0682 para LZS, 015-0056 para γ_0 -LZS e 001-1076 para Willemite.

3.4 Análise microestrutural

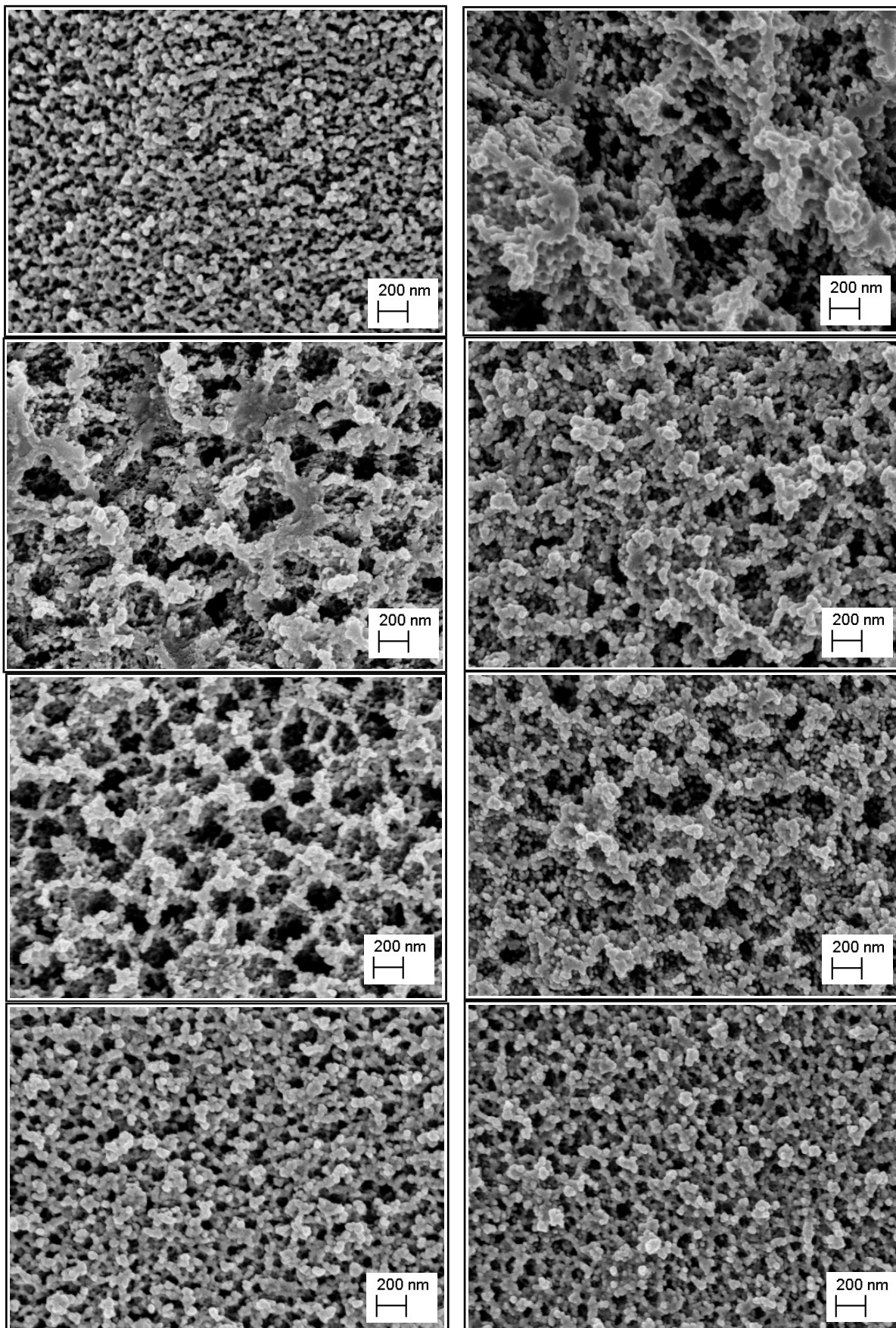


Figura 3.7 – Imagens obtidas por SEM das amostras G, G1, G2.5 e G5 de cima para baixo, respectivamente, tratadas termicamente a 530 °C (à esquerda) e a 570 °C (à direita).

A análise microestrutural de amostras dos quatro tipos de vidro após terem sido submetidas a tratamento térmico a 530 e 570 °C foi efectuada por SEM. Na Figura 3.7, são visíveis os cristais que apresentam uma morfologia esférica e em algumas microestruturas distribuem-se na forma de aglomerados.

Procedeu-se à determinação do tamanho dos cristais através da análise da imagem pelo *software ImageJ*. Consideraram-se cerca de 100 cristais por imagem. Os resultados encontram-se na Tabela 3.2.

A partir dos difractogramas obtidos por DRX e recorrendo à equação de Scherrer (3.1) em que λ é o comprimento de onda dos raios-X, β - largura do pico de maior intensidade à meia altura e θ - ângulo correspondente ao mesmo pico, foi determinado o tamanho de cristalite (τ) [20].

$$\tau = (0,89 \times \lambda) / (\beta \times \cos(\theta)) \quad (3.1)$$

Tabela 3.2 – Tamanho de cristalite (τ) determinado pela equação de Scherrer e média e desvio padrão relativos ao diâmetro de cristais determinado através das imagens de SEM.

Amostra	\varnothing (nm)				τ (nm)	
	530 °C		570 °C		530 °C	570 °C
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão		
G	35,24	3,75	31,45	4,34	20,74	16,58
G1	34,27	5,84	32,53	4,23	16,14	10,96
G2.5	30,9	4,67	30,53	3,1	13,85	11,75
G5	28,39	4,06	28,97	2,92	12,27	10,42

Ambos os métodos mostram que os cristais tendem a diminuir com o aumento do teor em CuO na amostra, o que seria de esperar, visto que quanto mais núcleos se formarem, mais cristais crescem no mesmo espaço físico, pelo que o seu tamanho deve ser cada vez menor. O mesmo comportamento se observa com o aumento da temperatura de tratamento.

3.5 Cinética de cristalização

Através da utilização de métodos não isotérmicos, a partir dos resultados de DTA obtidos a diferentes temperaturas foi avaliada a cinética de cristalização. Os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 3.3. A energia de activação para a cristalização (E_c) foi determinada pelo método de Kissinger (1.5) [10]. De uma forma análoga foi determinada a energia de activação para a transição vítrea (E_g) [9]. Com base em E_c e recorrendo à equação de Bennett-Augis (1.4) [9] foi determinado o índice de Avrami (n).

Tabela 3.3 – Resultados obtidos para a energia de activação para a cristalização (E_c) e energia de activação para a transição vítrea (E_g) e resultados obtidos para o índice de Avrami (n).

Amostra	E_c (kJ.mol ⁻¹)	E_g (kJ.mol ⁻¹)	n (média)
G	278	347	1.25
G1	278	482	1.45
G2.5	280	472	1.29
G5	280	491	1.23

Verificou-se que E_c não varia com a quantidade de CuO na amostra. Por outro lado E_g é inferior para G, sendo que as outras amostras não mostram resultados significativamente diferentes à medida que

aumenta o teor de CuO. O índice de Avrami é inferior a 1.5 para todas as amostras o que pode significar que o mecanismo de cristalização ocorreu superficialmente.

Na Tabela 3.4 encontram-se apresentados os valores de Tp e Tg para todos os vidros utilizados no cálculo de Ec e Eg.

Tabela 3.4 – Valores de Tp e Tg obtidos a diferentes velocidades de DTA para todos os vidros.

Velocidade DTA (°C/min)	G		G1		G2.5		G5	
	Tp (°C)	Tg (°C)	Tp (°C)	Tg (°C)	Tp (°C)	Tg (°C)	Tp (°C)	Tg (°C)
5	592	442	554	442	549	435	542	433
10	607	447	569	446	561	443	551	437
15	615	454	576	450	566	445	561	442
20	621	458	582	454	571	447	567	444

3.6 Densidade

Tal como se verifica na Figura 3.8 a densidade dos vidros obtidos aumenta à medida que se adiciona mais CuO. À medida que este óxido se incorpora na matriz vítrea, e sendo um óxido mais pesado que os restantes componentes do vidro, resulta que a densidade do vidro vai aumentando como seria de esperar. Os resultados mostram ainda que os vidros tratados termicamente apresentam comportamento idêntico e os valores da densidade não diferem dos obtidos para os vidros sem tratamento. As variações dos valores para a mesma composição e diferentes temperaturas de tratamento são ligeiras e aleatórias, e estão dentro do erro de medição da densidade $\pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$, o que significa que para os diferentes vitrocerâmicos com um teor fixo em CuO, e obtidos às temperaturas seleccionadas a densidade não varia significativamente.

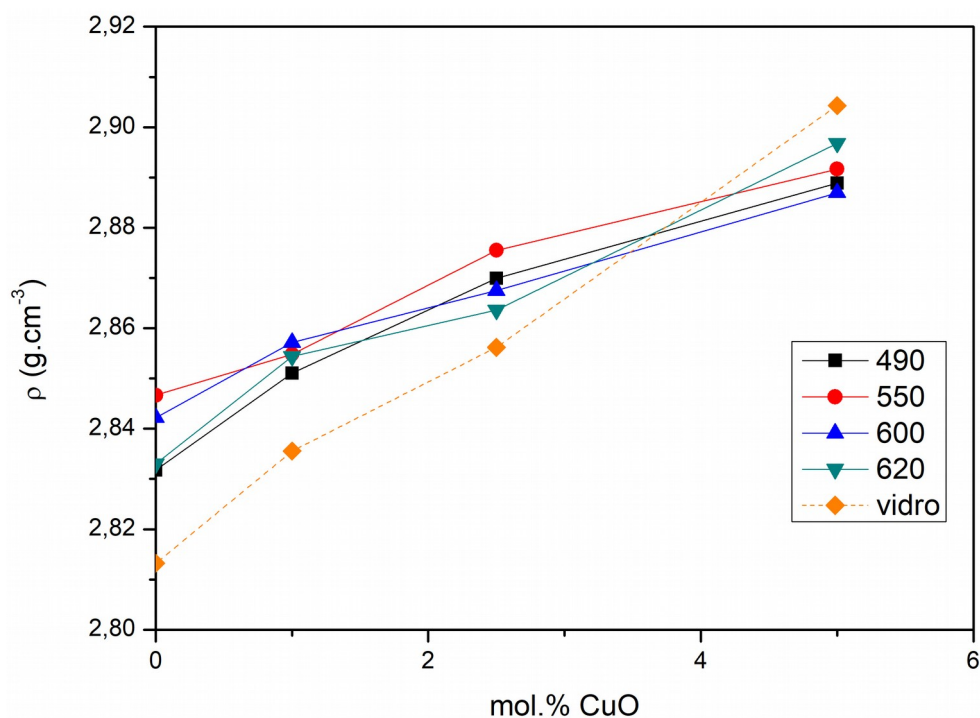


Figura 3.8 – Variação da densidade em função do teor em CuO para as amostras de vidros e para as amostras tratadas a 490, 550, 600 e 620 °C.

3.7 Propriedades mecânicas

Recorrendo ao ensaio de medição da microdureza Vickers, obtiveram-se os valores relativos aos diferentes tipos de amostra no estado vítreo e amostras de vitrocerâmicos obtidas após tratamento termico a 570 e 770 °C.

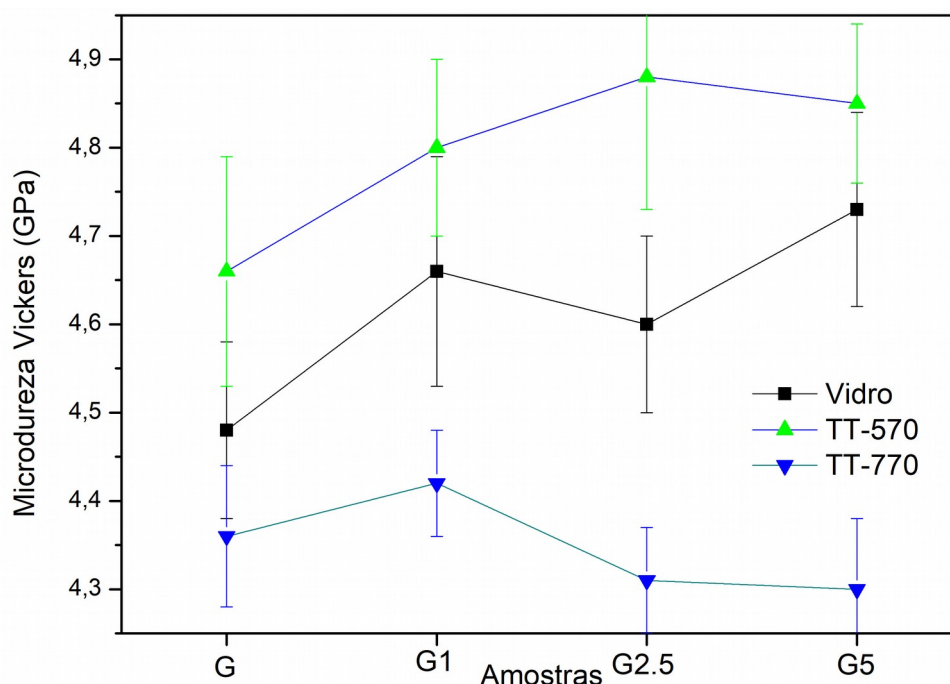


Figura 3.9 - Microdureza Vickers relativa às amostras G, G1, G2.5 e G5 no estado vítreo e das amostras tratadas termicamente a 570 °C e a 770 °C.

A análise dos resultados da Figura 3.9 evidencia que as amostras de vitrocerâmicos obtidos por tratamento a 570 °C apresentam uma microdureza superior à dos vidros de que resultam, e que tanto para essas amostras de vitrocerâmicos como para as de vidro existe uma tendência generalizada para a dureza aumentar com o teor em CuO.

No entanto, a partir da Figura 3.9 verifica-se também que as amostras de vitrocerâmicos obtidos por tratamento a 770 °C apresentam os valores menores para a microdureza. Este facto não seria de esperar se atendermos aos resultados obtidos pela análise de DRX dos vitrocerâmicos, secção 3.3, uma vez que a partir dos espectros correspondentes às amostras tratadas à temperatura de 770 °C se identifica a formação mais acentuada de fases cristalinas, e em princípio, a precipitação de fases cristalinas no seio da matriz vítrea conduz normalmente a um aumento da dureza do vitrocerâmico comparativamente ao vidro de que deriva.

Os resultados anteriores podem ser eventualmente explicados recorrendo à comparação das duas imagens de indentação apresentadas na Figura 3.10. Num ensaio de microdureza Vickers, uma indentação perfeita é caracterizada por ter os lados com ângulos rectos como na imagem esquerda da Figura 3.10. Quando se observa uma indentação com afundamento, como no caso das amostras tratadas a 770 °C, tem-se como resultado uma estimação exagerada da diagonal e um valor de dureza inferior ao que é na realidade [21]. Assim, pressupõe-se que aumentar a carga nos ensaios de microdureza a realizar com as

amostras tratadas a 770 °C seria uma solução para obter resultados mais fiáveis. Contudo, para efeitos comparativos, essa mesma carga deveria também ser usada com todas as outras amostras analisadas (diferentes tipos de vidro e vitrocerâmicos obtidos a 570 °C) e por limitações de tempo tal não pode ser efectuado, sugerindo-se a realização destes ensaios em trabalho futuro.

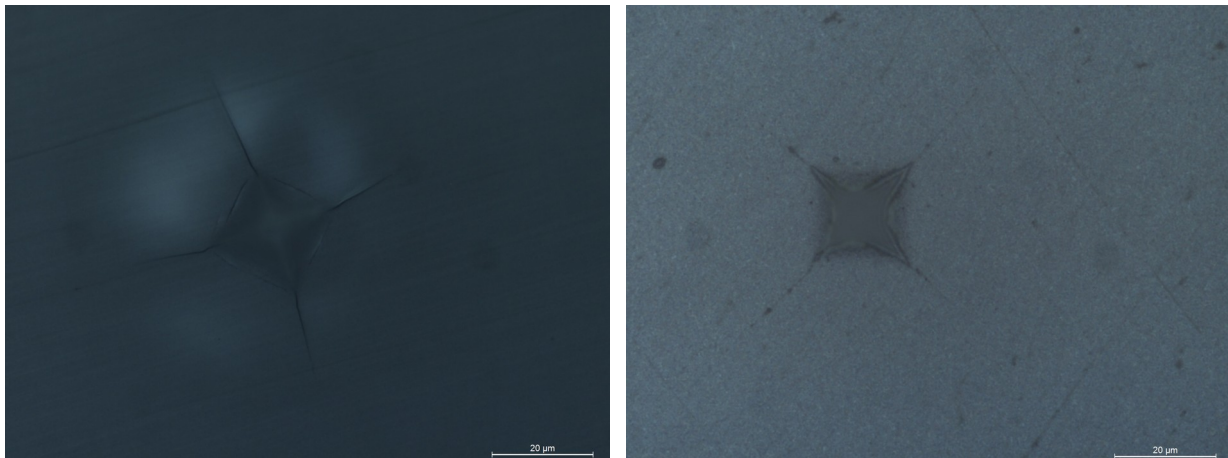


Figura 3.10 - Imagem, obtida por microscopia óptica, da indentação efectuada com carga de 0,2 kgf sobre uma amostra G2.5 tratada a 570 °C (à esquerda) e a 770 °C (à direita).

Na Figura 3.10 notam-se também fissuras resultantes da indentação. Pela análise destas fissuras foi possível determinar mais dois parâmetros, tenacidade à fractura (K_{IC}) e índice de fragilidade (B), pelas seguintes equações, onde ξ é uma constante (0,016), E o módulo de Young, Hv a dureza Vickers, P a carga de indentação e c o comprimento da fissura de indentação [22, 23]:

$$K_{IC} = \xi \times (E / Hv)^{1/2} \times (P / c^{3/2}) \quad (3.3) [22]$$

$$B = Hv / K_{IC} \quad (3.4) [23]$$

Tabela 3.5 - Resumo dos resultados obtidos para a tenacidade à fractura (K_{IC}) e o índice de fragilidade (B) com recurso ao ensaio de microdureza Vickers.

Amostra	Tratamento	Hv (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	B (1/µm ^{1/2})
G	Vidro	4,48±0,10	-	-
	570 °C	4,66±0,13	1,39±0,05	3,36
	770 °C	4,36±0,08	3,80±0,03	1,15
G1	Vidro	4,66±0,13	-	-
	570 °C	4,80±0,10	1,23±0,04	3,91
	770 °C	4,42±0,06	1,60±0,02	2,76
G2.5	Vidro	4,60±0,10	1,52±0,04	3,02
	570 °C	4,88±0,15	1,96±0,06	2,49
	770 °C	4,41±0,06	1,49±0,02	2,89
G5	Vidro	4,73±0,11	1,58±0,04	2,99
	570 °C	4,85±0,09	1,61±0,04	3,01
	770 °C	4,30±0,08	1,12±0,03	3,83

Para efeitos de cálculo, o módulo de Young foi considerado de 80 GPa, valor típico para vidros com base em silicatos, e foram utilizadas as dimensões médias das fissuras obtidas com recurso ao *software ImageJ*, pela análise das imagens obtidas. O resumo dos resultados obtidos para o cálculo dos valores da tenacidade à fractura (K_{IC}) e o índice de fragilidade (B) estão resumidos na Tabela 3.5. É de notar que não foi possível determinar os parâmetros para as amostras G e G1 no estado vítreo devido à ausência da observação de fissuras nestas amostras por microscopia óptica.

Genericamente, verifica-se que as amostras que foram sujeitas a tratamento térmico mostram menor índice de fragilidade pois a fase cristalina precipitada na matriz vítrea reforça mecanicamente o material resultante. Para os casos onde foi possível determinar o valor da tenacidade à fractura dos vidros (G2.5 e G5), verifica-se que esta é inferior à dos vitrocerâmicos correspondentes obtidos a 570 °C, tal como esperado. Mais uma vez os resultados obtidos relativamente às amostras tratadas a 770 °C podem não corresponder à realidade devido às indentações com afundamento, como explicado anteriormente, visto que os cálculos utilizam o valor da microdureza de Vickers.

3.8 Coeficiente de expansão térmica linear

Os resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica linear (α_l) determinados através dos ensaios de dilatométrica, quer para os diferentes vidros quer para os vitrocerâmicos obtidos por tratamento térmico a 530 °C e 570 °C, estão apresentados na Figura 3.11.

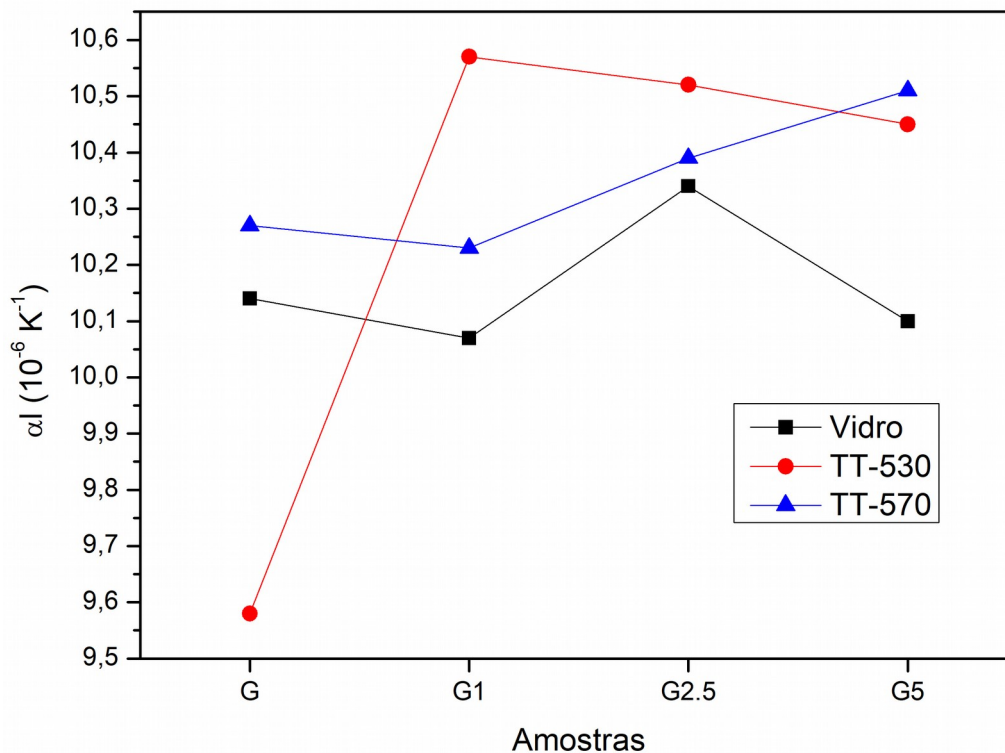


Figura 3.11 - Coeficiente de expansão linear para as amostras G, G1, G2.5 e G5 no estado vítreo e tratadas termicamente a 530 °C e a 570 °C.

Verifica-se que para amostras com um dado teor fixo em CuO, o valor de α_l aumenta quando o vidro é sujeito a tratamento térmico, o que seria de esperar, visto que os vidros tratados cristalizam e geralmente o α_l da fase amorfa é inferior ao da fase cristalina [19]. Atendendo aos resultados obtidos para os vitrocerâmicos, o valor de α_l correspondente à amostra G tratada a 530 °C não parece estar em concordância com os resultados obtidos para as restantes amostras tratadas a essa temperatura, podendo estar efectivamente afectado de erro. De facto, inspeccionando visualmente esta amostra verificou-se que ela não se apresentava homogeneamente cristalizada após o tratamento. Apesar disso, verifica-se que para um dado teor em CuO, os valores de α_l dos vitrocerâmicos obtidos a 530° C são sempre superiores aos dos vidros correspondentes, ou seja que o tratamento térmico com vista à obtenção do vitrocerâmico aumenta o valor de α_l . Adicionalmente, os resultados obtidos mostram ainda que a adição de CuO não faz variar significativamente o valor de α_l , tanto para os vidros como para as amostras tratadas a 530 °C e 570 °C.

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

Foram obtidos vitrocerâmicos do sistema LZS com diferentes teores de CuO a partir da cristalização do vidro. Com a adição de CuO ao sistema, T_g diminuiu gradualmente de 447 °C para 437 °C e T_p diminuiu de 607 °C para 551 °C. As principais fases formadas são silicato de zinco e lítio, Li₂ZnSiO₄, a 620 °C e willemite, Zn₂SiO₄, e γ₀-LZS a 770 °C. A análise microestrutural mostrou que os cristais diminuem com o aumento do teor de CuO, apresentando-se com 21 nm para G e 12 nm para G5 sujeitos a tratamento térmico de 530 °C.

Estudo da cinética de cristalização indicou que a energia de activação para a cristalização não foi afectada pela adição de CuO, mantendo o valor próximo de 280 kJ.mol⁻¹, e o índice Avrami inferior a 1.5 para todas as amostras sugere a ocorrência de cristalização superficial.

Os valores da densidade aumentam à medida que se adiciona mais CuO e os vitrocerâmicos exibem comportamento idêntico ao do vidro.

Os ensaios de medição da microdureza Vickers evidenciam uma microdureza superior nas amostras tratadas termicamente a 570 °C em relação às amostras do vidro. Análise das fissuras resultantes das indentações efectuadas durante ensaio permitiu calcular a tenacidade à fractura que se verifica ser inferior nos vidros e o índice de fragilidade que é menor nos vitrocerâmicos.

O coeficiente de expansão térmica linear toma valores na ordem de 10.4x10⁻⁶K⁻¹ para os vitrocerâmicos o que lhes permite serem utilizados na selagem. Verificou-se que a adição de CuO não faz variar significativamente o valor de αl.

Um estudo mais extenso e detalhado da microestrutura e tamanho de cristalites, constituindo uma análise quantitativa das fases formadas (por DRX e SEM) poderá dar mais informação sobre os factores que influenciam o coeficiente de expansão térmica.

Uma análise DRX das amostras tratadas a uma temperatura superior a 770 °C poderá evidenciar melhor as fases cristalinas formadas.

Os resultados do ensaio de medição da microdureza Vickers podem ser mais precisos, caso se escolha uma carga mais adequada ao material e sejam efectuadas mais medições.

A análise de cinética de cristalização com recurso a dados obtidos por DSC, utilizando equações diferentes poderá complementar o estudo efectuado.

A realização de testes e aplicação dos vitrocerâmicos desenvolvidos em selagem poderá ser realizada de forma a concretizar a aplicação dos materiais em estudo.

Bibliografia

- [1] J. Deubener, W. Holand, *Editorial: Nucleation and Crystallization of Glasses and Glass-Ceramics*, *Frontiers in Materials* 4:14, 2017
- [2] M.H. Lewis, *Glass-Ceramics*, Chapman and Hall, 1989
- [3] R.M.L. dos Santos, *Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes*, PhD, 2008, Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico
- [4] M. Goswami, P. Sengupta, K. Sharma, R. Kumar, V.K. Shrikhande, J.M.F. Ferreira, G.P. Kothiyal, *Crystallization behaviour of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass-ceramics system*, *Ceramics International* 33, 863-867, 2007
- [5] S.M. Salman, S.N. Salama, H.A. Abo-Mosallam, *Crystallization characteristics and physico-chemical properties of glass-ceramics based on $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ system*, *Cerâmica y Vidrio*, 2017
- [6] B.I. Sharma, M. Goswami, P. Sengupta, V.K. Shrikhande, G.B. Kale, G.P. Kothiyal, *Study on some thermo-physical properties in $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass-ceramics*, *Materials Letters* 58, 2423-2428, 2004
- [7] M.M.R.A. Lima, *Sinterização e cristalização de um vidro de borossilicato – Efeito da adição de alumina*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2003
- [8] W. Liu, Z.Luo, X. Hu, A. Lu, *Effect of MgO addition on crystallization and properties of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass-ceramics seals for copper*, *Thermochimica Acta* 584, 45-50, 2014
- [9] H. Guo, J. Song, Y. Gong, H. Yin, Z. Mo, C. Yatongchai, Y. Li, R.C. Buchanan, *The crystallization behavior of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped aluminoborosilicate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 470, 189-193, 2017
- [10] I.W. Donald, *Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346, 120-126, 2004
- [11] P.W. McMillan, S.V. Phillips, G. Partridge, *The structure and properties of a lithium zinc silicate glass-ceramic*, *J. Mater. Sci.* 1, 269-279, 1966
- [12] Y. Chen, W. Li, Y. Zhang, Z. Shen, D. Yang, X. Song, *Crystallization and thermal expansion behavior of lithium zinc silicate sealing glass*, *Ceram. Int.* 42, 11650-11653, 2016
- [13] I.W. Donald, *Preparation, properties and chemistry of glass and glass-ceramics-to-metal seals and coatings*, *J. Mater. Sci.* 28, 2841-2886, 1993
- [14] Z.X. Chen, P.W. McMillan, *Crystallization behaviour of a high zinc content $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass-ceramics and the effect of K_2O additions*, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (4), 220-224, 1985
- [15] A.R. West, F.P. Glasser, *Crystallization of lithium zinc silicates. Part 1. Phase equilibria in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-ZnSiO}_4$* , *J. Mater. Sci.* 5, 557-565, 1970
- [16] A.R. West, F.P. Glasser, *Crystallization of lithium zinc silicates. Part 2. Comparison of the metastable and stable phase relations and the properties of the lithium zinc orthosilicates*, *J. Mater. Sci.* 5, 676-688, 1970
- [17] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, A.E.P. Morris, *Influence of transition metal oxide additions on the crystallization kinetics, microstructures and thermal expansion characteristics of a lithium zinc silicate glass*, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2979-2999
- [18] Fernandes, M.H.F.V., *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*. Universidade Aberta, 1999
- [19] Z. Shen, L. Zhu, Y. Zhang, Y. Chen, D. Yang, X.Song, *Effect of CuO addition on crystallization and thermal expansion properties of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass-ceramics*, *Ceramics International* 43 (2017) 7099-7105
- [20] P.Q. Franco, J.C.Silva, J.P.Borges, *Produção de Fibras de Hidroxiapatite por Electrofiação*, *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 22, n.º1/2, 2010
- [21] M.N.Shetty, *Dislocations and Mechanical Behaviour of Materials*, PHI Learning Private Limited, Delhi-110092, 2013

- [22] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: Direct Measurements*. J. American Ceramic Society, 1981, vol.64, 533-538
- [23] I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, *Preparation, microstructure and mechanical properties of metal/glass-matrix composites*, Composites, Science and Technology, vol.56, pp 1415-1424, 1996
- [24] T. Rouxel, S. Yoshida, *The fracture toughness of inorganic glasses*, J. Am Ceram Soc, 100, 4374-4396, 2017

Anexo A

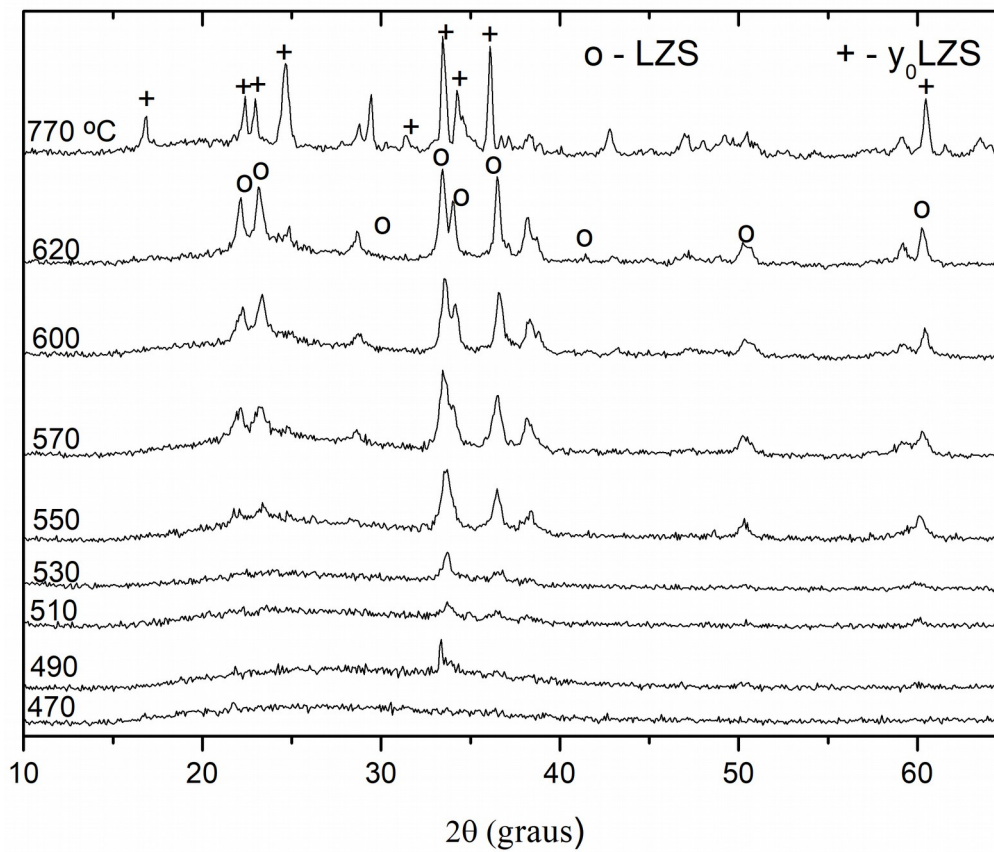


Figura A.1 – Espectros de DRX relativos à amostra G tratada termicamente a diferentes temperaturas.

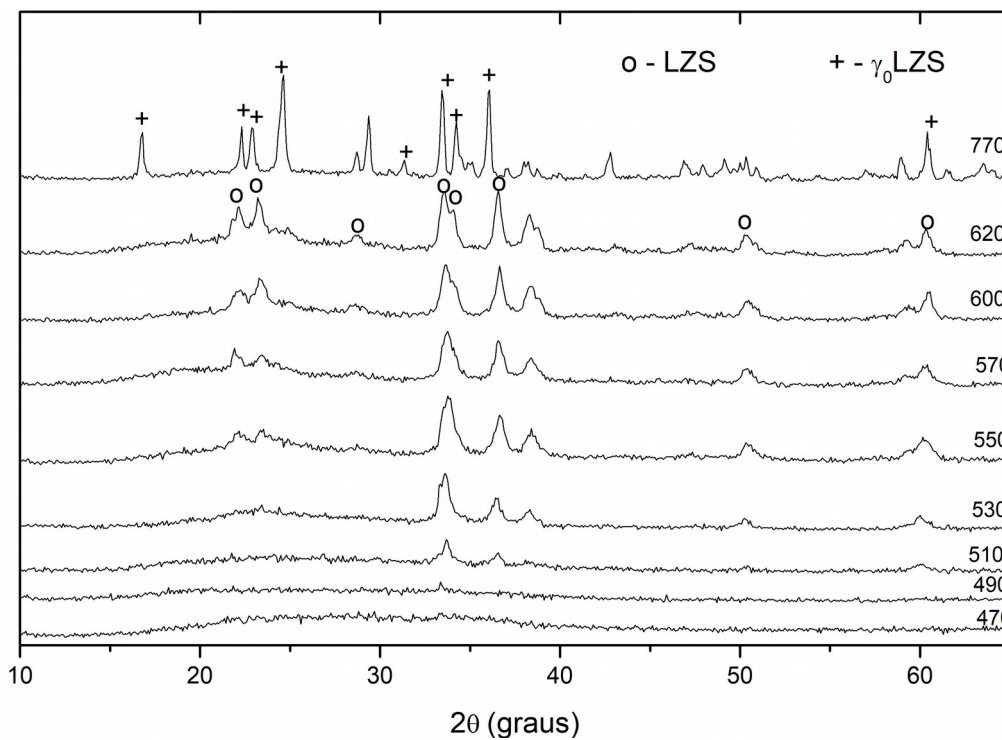


Figura A.2 – Espectros de DRX relativos à amostra G1 tratada termicamente a diferentes temperaturas.

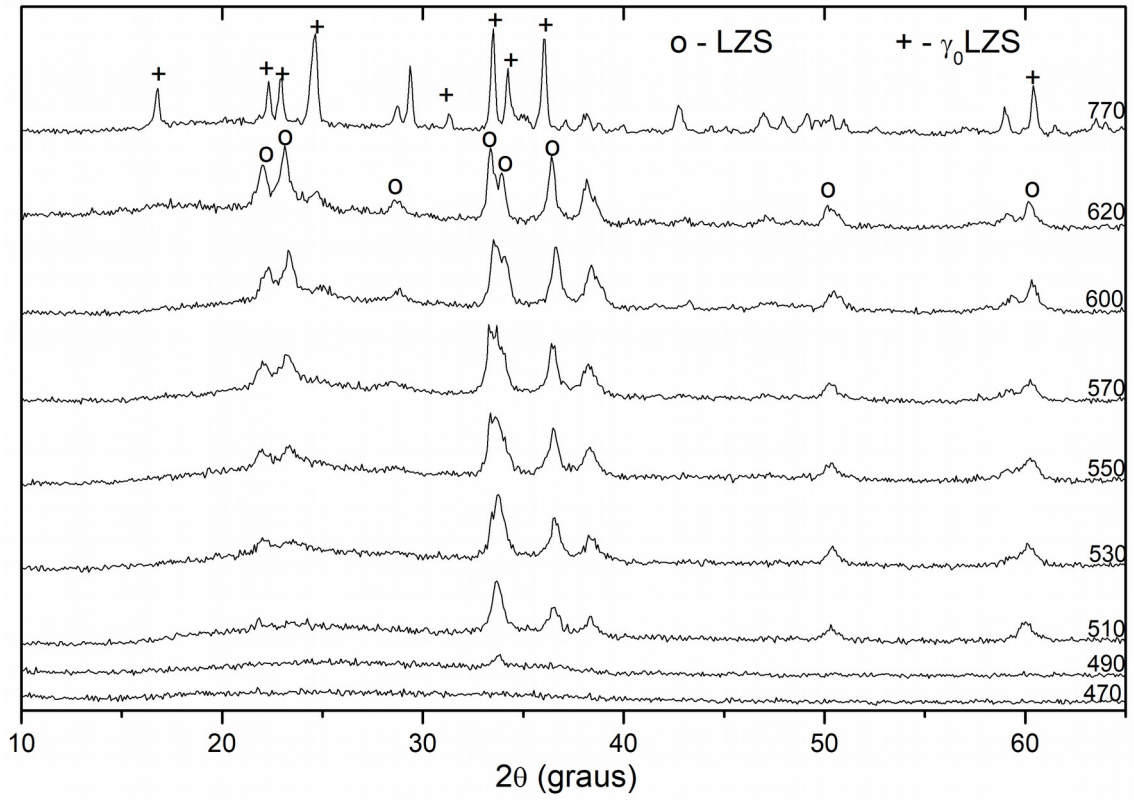


Figura A.3 – Espectros de DRX relativos à amostra G2.5 tratada termicamente a diferentes temperaturas.