

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

GISELE DE LIMA HIPPLER

ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DA VITROCERÂMICA

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$

Porto Alegre

2020

Gisele de Lima Hippler

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DA VITROCERÂMICA
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito final para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Silvio Buchner

Porto Alegre

2020

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo financiamento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Laboratório de Altas Pressões e
Materiais Avançados, pela infraestrutura.

Ao professor Cláudio Perottoni (UCS), pela simulação das reações de redução.

RESUMO

O vidro dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), LS_2 , é uma composição de vidro e vitrocerâmica amplamente estudada em pressão atmosférica e também com alguns estudos em altas pressões. Os óxidos SiO_2 e GeO_2 são semelhantes e, por isso, o presente trabalho parte da composição do LS_2 e propõe uma alteração: a substituição de um mol de SiO_2 por um de GeO_2 , resultando na composição $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. Após verificada a formação do vidro, diversos experimentos foram realizados, alterando pressão e temperatura. Foram realizados dois tratamentos térmicos em pressão atmosférica: a amostra submetida a um tratamento mais longo para sua cristalização completa, a qual foi identificada a formação de uma solução sólida de dissilicato de lítio ortorrômbico (PDF 010-70-4856 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), com germânio ocupando sítios do silício; no tratamento mais curto foi observada a transformação em vitrocerâmica. Após um processamento em alta pressão e temperatura ambiente, não houve mudanças nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização. Já no processamento em alta pressão e alta temperatura, ocorreu a redução do óxido de germânio na amostra de $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. Experimentos adicionais em pressão atmosférica foram realizados para investigar o processo de redução, possivelmente causado pelo nitreto de boro hexagonal (hBN) presente na célula de reação dos experimentos em alta pressão. As amostras em contato com hBN a 227 °C não apresentaram indícios de redução, já com a amostra que foi submetida a 1400 °C foi possível observar que ocorreu a redução do óxido de germânio.

Palavras-chave: vidro; vitrocerâmica; alta pressão; redução; DTA.

ABSTRACT

Lithium disilicate glass ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), LS_2 , is a widely studied glass and glass-ceramic composition at atmospheric pressure with some studies at high pressures. SiO_2 and GeO_2 are very similar oxides, therefore this work begins by taking the LS_2 composition and proposing an alteration in it: replacing one mole of SiO_2 by one of GeO_2 , resulting in the composition $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. After confirming the glass formation, several experiments were performed altering pressure and temperature. Two thermal treatments were held in atmospheric pressure: one sample was submitted to a longer treatment for its complete crystallization, in which it was identified the formation of a solid solution of orthorhombic lithium disilicate (PDF 010-70-4856 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) with germanium occupying some silicon sites; in the shorter treatment a transformation in glass-ceramic was observed. After a high pressure and room temperature processing there were no differences in glass transition and crystallization temperatures. However, after a high pressure and high temperature processing the germanium dioxide was reduced in the $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. Additional experiments were performed at atmospheric pressure to investigate the reduction process, possibly caused by the hexagonal boron nitride (hBN) present in the high pressure reaction cell. Samples in contact with hBN at 227 °C did not present signs of reduction, nonetheless on the sample submitted to 1400 °C it was possible to identify the reduction of the germanium oxide.

Keywords: glass; glass-ceramics; high pressure; reduction; DTA.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 7 |
| 1.1 Objetivos | 8 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1 Vidro | 9 |
| 2.2 Vitrocerâmica | 10 |
| 2.3 Dissilicato de Lítio | 11 |
| 2.4 Análise térmica diferencial | 12 |
| 2.5 Redução do dióxido de germânio | 13 |
| 2.6 Difração de raios X | 15 |
| 3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 16 |
| 3.1 Vidro | 16 |
| 3.2 Vitrocerâmica | 16 |
| 3.3 Alta pressão | 17 |
| 3.4 Experimentos de redução | 21 |
| 3.5 Técnicas de caracterização | 21 |
| 3.5.1 Análise Térmica Diferencial | 22 |
| 3.5.2 Difração de raios X | 22 |
| 3.5.3 Espectroscopia Raman | 23 |
| 3.5.4 Microscopia óptica | 23 |
| 3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura | 23 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 24 |
| 4.1 Vidro e Vitrocerâmica | 24 |
| 4.2 Redução do GeO ₂ | 29 |
| 5.CONCLUSÕES | 35 |
| 6.BIBLIOGRAFIA | 36 |

1 INTRODUÇÃO

Vidros são utilizados desde a antiguidade, inicialmente como ferramentas e armas [1]. É um material de fácil fabricação e suas aplicações só aumentaram com o passar dos séculos. Por ser um material versátil é utilizado em várias áreas, cada uma tendo suas necessidades específicas, exigindo certas propriedades. Algumas especificidades podem ser atingidas apenas com mudanças na composição do vidro, outras necessitam de processos adicionais como, por exemplo, tratamentos térmicos.

Submetendo um vidro a uma temperatura específica por um determinado tempo, ou seja, um tratamento térmico controlado, é possível promover a nucleação e o crescimento de cristais na matriz vítrea, resultando num material chamado de vitrocerâmica [2]. A nucleação e o crescimento podem ser controlados em quantidade e tamanho, respectivamente, de maneira a adequar as propriedades à aplicação desejada, com a presença desses cristais é possível haver uma mudança em propriedades estruturais, mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas.

Outra maneira de alterar as propriedades de um material é submetê-lo a um outro valor de pressão. Existem diversos estudos que mostram como a pressão altera a estrutura de um material vítreo, seja aplicando pressão numa amostra ou até mesmo fazendo a fusão do vidro sob alta pressão [3]. Além disso, tratamentos térmicos em alta pressão podem resultar em estruturas cristalinas diferentes das formadas em pressão atmosférica e por consequência propriedades distintas.

Uma composição de vitrocerâmica bastante estudada em pressão atmosférica é o Dissilicato de Lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$). Sua nucleação é homogênea no volume, o que permite que muitos modelos de nucleação e crescimento sejam testados. Também existem estudos sobre o efeito da alta pressão nesse sistema e os principais resultados indicam, por exemplo, a formação de poliamorfismo e uma diferença nas fases cristalinas formadas que dependem das condições de pressão e temperatura às quais a amostra é submetida.

Os óxidos de Germânio e de Silício são considerados bons formadores de vidro [4][5], porém, quando combinados em condições usuais de trabalho, não formam

matriz vítrea [6]. Para isso seria necessária a presença de um óxido modificador, como o óxido de Lítio. Em altas pressões, existem diversos estudos sobre esse sistema, sem a presença do Li_2O . O SiO_2 é muito utilizado como referência para calibração de pressão por terem transições bem conhecidas em valores fixos de pressão e temperatura [7][8][9].

1.1 Objetivos

Neste contexto, o vidro dissilicato de lítio foi alterado, escolhendo a substituição de um dos mols de SiO_2 por um mol de GeO_2 , resultando na composição $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ (LGS). O principal objetivo é investigar a formação do vidro e, além disso, estudar os processos de nucleação e cristalização que resultam na transformação em vitrocerâmica. Para isso, foram feitos experimentos alterando sistematicamente pressão e temperatura com o intuito de analisar as transformações de fase deste sistema sob diferentes condições.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Investigar a formação do vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$;
- Identificar as fases cristalinas formadas na transformação do vidro para vitrocerâmica;
- Analisar os efeitos da alta pressão na estrutura do vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$;
- Comparar resultados de análise térmica (temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização) e análises estruturais de amostras de pressão atmosférica com os de alta pressão.
- Investigar o mecanismo de redução de GeO_2 na matriz $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidro

Vidros são comumente definidos em livros-texto como materiais de estrutura amorfa que podem ser fabricados, dentre outras maneiras, a partir da fusão de óxidos [10]. Recentemente, Zanotto e Mauro (2017) [11] propuseram uma nova, e mais completa, definição: “estado da matéria não-cristalino condensado e fora do equilíbrio que apresenta transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à do líquido super-resfriado (LSR) que lhe deu origem e eles relaxam espontaneamente para esse estado LSR. Seu destino definitivo, em um limite de tempo infinito, é cristalizar”, onde temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura abaixo da qual a viscosidade do líquido é tal que sua estrutura se “congela” em um sólido não cristalino [12]. A estrutura vítrea, então, não é cristalina, ou seja, não possui uma forma regular e repetitiva de longo alcance.

Existem diversos métodos de fabricação de vidros. Vidros silicatos, que são o tipo mais comum, são produzidos a partir da fusão de óxidos. O óxido de silício, SiO_2 , costuma ser muito usado para a fabricação de vidros pois é abundante e também é o que se chama de bom óxido formador [4][5]. Devido à alta viscosidade no ponto de fusão, é muito fácil pra ele se “congelar” nas estruturas de tetraedros de silício que formam uma fase amorfa. Por ter essa estrutura de tetraedros, pode-se dizer que existe uma ordem de curto alcance [10]. Além de óxidos formadores, que facilitam a formação da matriz vítrea, também existem óxidos modificadores, que enfraquecem as ligações do reticulado, reduzindo a temperatura de fusão e tornando possível a produção dos vidros em temperaturas mais baixas e com propriedades distintas [13].

2.2 Vitrocerâmica

Segundo Deubener et al. [14], “Vitrocerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos preparados pela cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento. Elas contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar entre ppm até quase 100%”.

Ao submeter um vidro a um tratamento térmico controlado, é possível obter essa cristalização parcial. Esse tratamento térmico controlado se passa em duas etapas: primeiro a nucleação e em seguida crescimento de cristais. A nucleação ocorre enquanto o vidro permanece na região de transição vítrea, onde há energia suficiente para o surgimento de núcleos e, dado um tempo suficiente, o crescimento de grãos a partir deles. Em seguida a temperatura deve ser elevada até temperatura de cristalização, T_c , onde os núcleos obtêm a energia necessária para se rearranjar em uma estrutura cristalina [2].

Pode-se dizer então que vitrocerâmicas combinam a natureza das cerâmicas cristalinas com o vidro. A motivação para a transformação de um vidro em vitrocerâmica é o estudo de nucleação e crescimento de cristais e a alteração das propriedades, tanto em relação ao vidro quanto à cerâmica, que podem ser otimizadas dependendo da aplicação que se precisa. Algumas das propriedades favoráveis das vitrocerâmicas são: ausência de porosidade e dureza [2]. Por serem propriedades bem diversas, suas aplicações também o são; desde utensílios domésticos até próteses, em sua maior parte dentárias [15], onde são amplamente usadas e estudadas. A figura 1 mostra uma imagem de microscopia óptica de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, onde é possível ver diversos cristais em uma matriz vítrea.

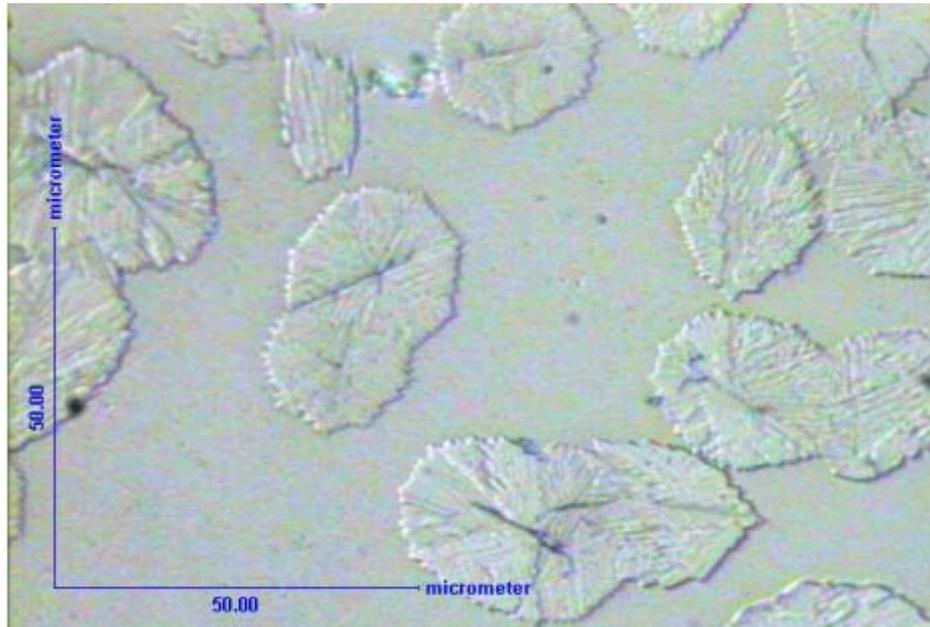


Fig. 1: Imagem de microscopia óptica de uma vitrocerâmica, onde é possível ver a matriz vítrea e os cristais presentes. Adaptada de [16].

2.3 Dissilicato de Lítio

O dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), comumente abreviado para LS_2 , é uma composição de vidro e também vitrocerâmica muito estudada [17][18][19]. Sua nucleação é uniforme no volume, então é muito utilizada para testar modelos de nucleação e crescimento de cristais [20]. O LS_2 também é estudado em alta pressão, sendo alguns dos principais resultados: presença de poliamorfismo [21]; a fase cristalina formada na vitrocerâmica depende das condições de pressão e temperatura em que os experimentos são realizados e suas propriedades são distintas em relação às produzidas em pressão atmosférica [22]; mudanças na taxa de cristalização [23]; presença de espécies Q^4 [24].

A fase cristalina formada em pressão atmosférica foi identificada como o dissilicato de lítio monoclinico (PDF 010-71-0102 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) [16] e a figura 2 mostra as fases formadas para diferentes valores de pressão. Cabe observar que até 4 GPa a fase estável é a composição estequiométrica do dissilicato de lítio.

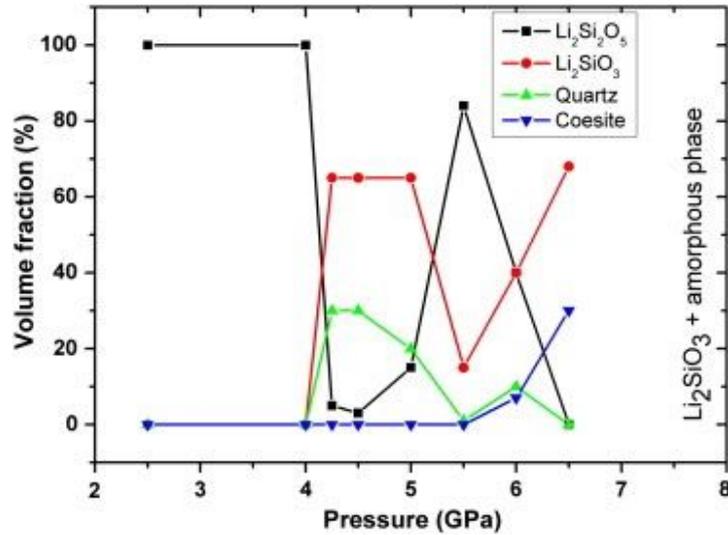


Fig. 2: Diferentes fases do dissilicato de lítio formadas em altas pressões [21].

2.4 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial, ou DTA (*Differential Thermal Analysis*), é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material referência inerte [25]. O aparelho usado para fazer a medida é constituído por um forno, dentro do qual ficam a amostra e a referência, ambas ligadas a um termopar, conforme mostra a figura 3. A programação é feita determinando uma taxa de aquecimento e qual a temperatura máxima que deverá ser atingida.

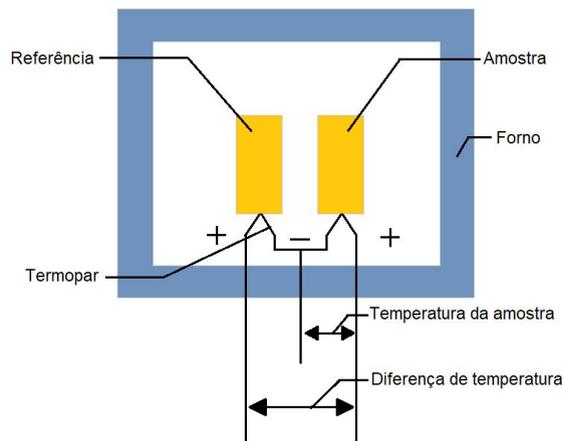


Fig. 3: Desenho esquemático do funcionamento de um aparelho para análise térmica diferencial.

O sinal recebido pelo instrumento é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. O resultado da análise é uma curva desse sinal em função da temperatura, que mostra os eventos térmicos pelo qual a amostra passa com o aumento da temperatura; regiões com primeira derivada negativa representam eventos endotérmicos e regiões com primeira derivada positiva, eventos exotérmicos. Essas mudanças de inclinação associam esses eventos térmicos às suas respectivas temperaturas.

No caso de um vidro, como mostra a figura 4, a primeira mudança na inclinação da curva é a T_g , que é bem sutil; em seguida ocorre um pico, que representa a cristalização da amostra, sendo T_c a temperatura de início do pico; por último, ocorre a fusão da amostra, T_f .

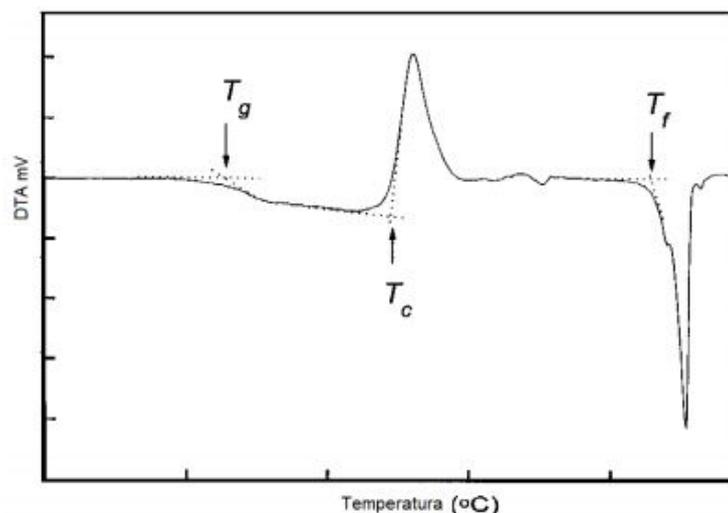
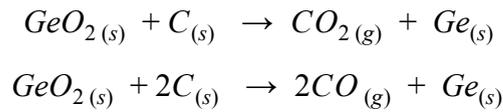


Fig. 4: Exemplo de curva de DTA típica de um vidro [16].

2.5 Redução do dióxido de germânio

A redução de um óxido ocorre quando, nas condições de pressão e temperatura em que ele se encontra, é favorecida a ligação do oxigênio com algum outro composto que esteja presente. O carbono, que é encontrado em abundância na atmosfera, é um agente de redução bastante comum, pois pode se ligar ao oxigênio formando CO ou CO₂.

A redução de GeO_2 pelo carbono (carbotérmica) já é bem conhecida e começa a ocorrer a partir de $827\text{ }^\circ\text{C}$ [26]. No caso do dióxido de germânio, podem ocorrer as seguintes reações:



O germânio (Ge) é um material amplamente usado na indústria tecnológica, não é muito abundante mas pode ser encontrado em diversos minerais. Sua extração desses minerais, entretanto, é através de processos hidro ou termometalúrgicos que, além de complexos, são poluentes e de aplicações restritas. Ele também pode ser recuperado a partir de descartes, mas por processos que apresentam as mesmas desvantagens da extração mineral [27]. Uma proposta de método eficaz e menos poluente para a recuperação é através da redução térmica com o carbono, especialmente em condições de vácuo, cuja cinética de reação já vem sendo estudada [28].

A figura 5 é uma representação esquemática desse estudo da redução carbotérmica de GeO_2 . Ela mostra que a redução não necessariamente ocorre por toda amostra, mas que existem 3 regiões: uma região “metálica” puramente de Ge; uma de transição onde existem estruturas só de Ge mas também de GeO e GeO_2 ; e uma região de GeO_x , onde se encontra somente óxido e dióxido de germânio.

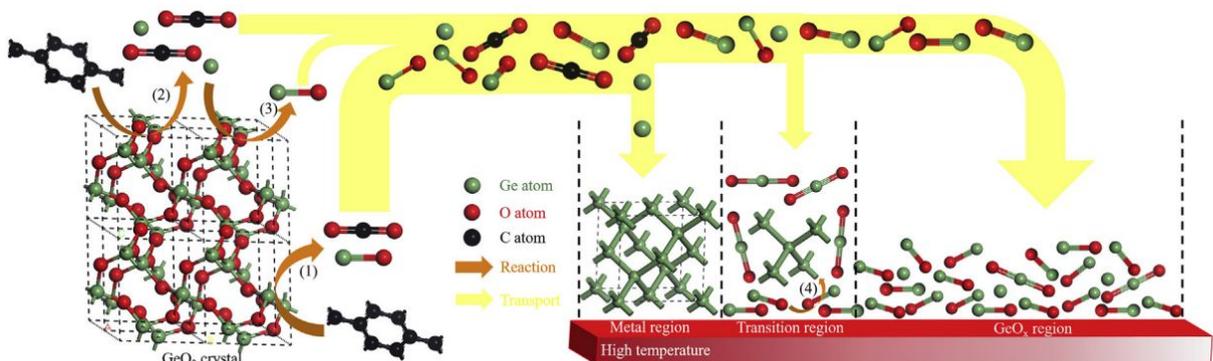


Fig. 5: Representação da redução de GeO_2 por C [28].

Além da redução carbotérmica, a redução por hidrogênio, que ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C, também é conhecida. Existem estudos relatando a redução de GeO_2 na presença de outros reagentes como zinco, magnésio e borohidreto de sódio através de uma combustão auto-sustentável que ocorre em temperaturas mais baixas [29]. Porém, não na presença de nitreto de boro.

2.6 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X de um só comprimento de onda (monocromático) sobre um material, caso o λ for da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas do material, eles são espalhados em todas as direções. Dependendo do ângulo de incidência, os raios difratados podem interferir destrutivamente uns com os outros. No entanto, para ângulos específicos eles interferem construtivamente gerando um padrão de difração [13]. Esses ângulos são os descritos pela lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (figura 6).

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada principalmente para determinar estruturas e fases cristalinas presentes em um material. Por consequência, também é possível determinar se o material é amorfo, pela ausência dos picos finos no difratograma e a presença de um halo largo que pode conter mais de um máximo.

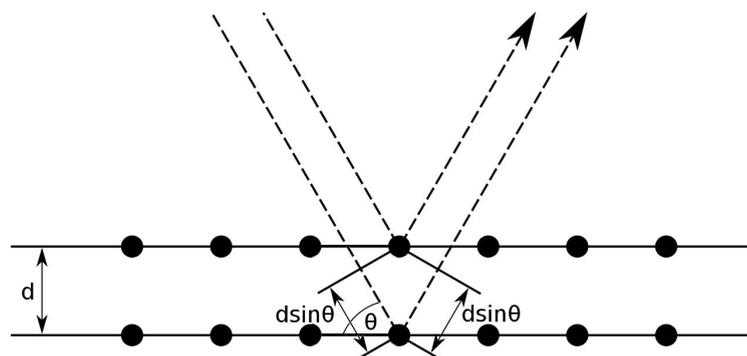


Fig. 6: Lei de Bragg em duas dimensões: d é a distância entre os planos, θ é o ângulo de incidência e $2d\sin\theta$ é a diferença de caminho óptico entre dois raios incidentes. Adaptada de [30].

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Vidro

O vidro foi preparado a partir dos óxidos precursores: GeO_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\%$), SiO_2 (Sigma Aldrich, $99,9\%$) e Li_2CO_3 (Merck, $>99\%$). A massa necessária de cada óxido foi calculada a partir da estequiometria da composição para a produção de 7 g de amostra. Os pós foram misturados manualmente por 20 min e colocados num cadinho de platina para a fusão, que foi realizada num forno elétrico Carbolite, com uma taxa de aquecimento, a partir de temperatura ambiente, de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$, onde foi mantido por 90 min para a decomposição e evaporação do CO_2 presente no Li_2CO_3 , de maneira que restasse apenas Li_2O . Após esse tempo, o forno foi aquecido a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1100\text{ }^\circ\text{C}$, quando a taxa de aquecimento foi diminuída para $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceu por 2 h. Ao final desse tempo, o líquido em alta temperatura foi vertido em uma chapa de aço inoxidável previamente resfriada com nitrogênio líquido, para evitar a formação de cristais, garantir que o processo de quenching foi bem sucedido e que a estrutura formada é amorfa. O vidro foi posto no forno por mais 15 min em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e depois vertido novamente, para garantir homogeneidade, transparência e ausência de bolhas. Este processo foi repetido 3 vezes e imediatamente após, o vidro foi colocado em uma mufla a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, para um processo de recozimento (ou *annealing*) e resfriamento lento até a temperatura ambiente. Esta etapa tem por finalidade o alívio das tensões residuais proveniente do rápido resfriamento.

Após esta etapa, foram selecionadas diversas amostras, que foram cortadas em tamanhos apropriados para cada experimento, polidas e retificadas quando necessário.

3.2 Vitrocerâmica

Foram realizados dois tratamentos térmicos, em pressão atmosférica, para investigar a transformação do vidro em vitrocerâmica. O primeiro tratamento (TT1) foi realizado mantendo a amostra por 90 min na T_g e mais 30 min na T_c . O tempo relativamente longo foi com o intuito de cristalizar a amostra por completo, de modo a identificar qual fase cristalina seria formada. O segundo tratamento térmico (TT2), dessa vez com a mostra sendo mantida por 90 min na T_g e 15 min na T_c , para formação da vitrocerâmica, ou seja, para que apenas alguns cristais se formassem na matriz vítrea. A tabela 1, abaixo, resume os experimentos de tratamento térmico em pressão atmosférica.

Tabela 1: Amostras submetidas a tratamentos térmicos em pressão atmosférica.

| Amostra | Tempo em T_g (min) | Tempo em T_c (min) |
|---------|----------------------|----------------------|
| TT1 | 90 | 30 |
| TT2 | 90 | 15 |

3.3 Alta pressão

Os experimentos em alta pressão foram realizados utilizando uma prensa hidráulica de 400 Tonf e câmaras de perfil toroidal [31]. Para o processamento, é montada a célula de reação, que nada mais é do que um cilindro oco de grafite, dentro do qual são colocadas duas pastilhas de pirofilita com a amostra, envolta por nitreto de boro hexagonal (hBN), entre elas e, fechando o cilindro, duas tampas de grafite. A célula de reação é encaixada dentro de uma gaxeta cerâmica, que é colocada entre as câmaras para ir à prensa. Mais detalhes da montagem podem ser vistos na figura 8.

Cada componente dessa montagem tem uma função específica durante o experimento: o hBN é um material sólido e macio que propicia um ambiente hidrostático ao redor da amostra, transmitindo a pressão aplicada, além de ser isolante elétrico e condutor térmico; a pirofilita dá estabilidade mecânica e é um isolante térmico; o cilindro de grafite é o que aquece a amostra nos experimentos com alta temperatura, através do efeito Joule, quando uma corrente elétrica é aplicada; por último, a gaxeta funciona como selo mecânico do sistema, dá sustentação lateral e é transmissora de pressão e isolante elétrico e térmico.

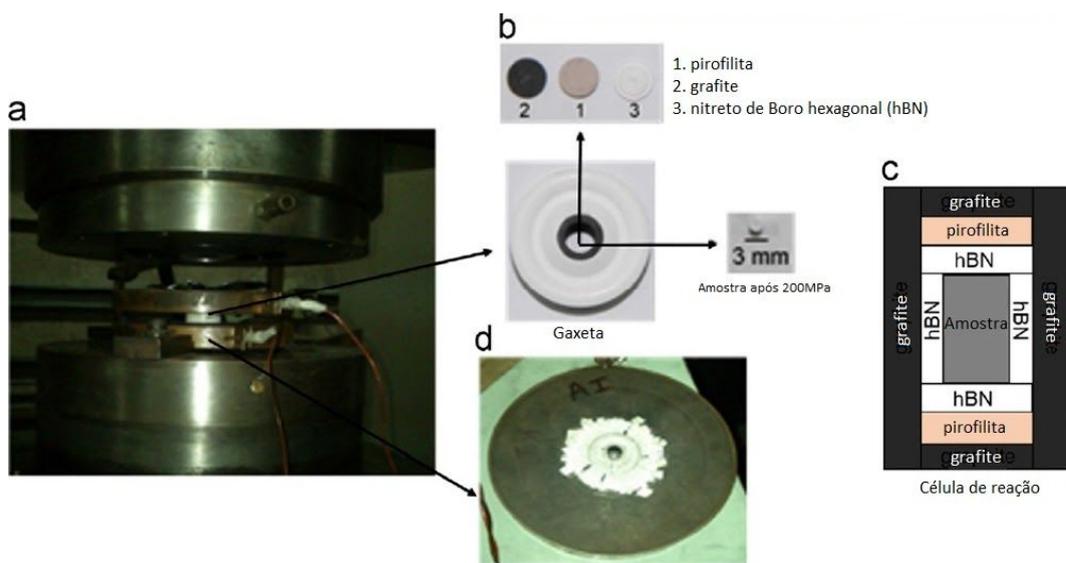


Fig. 8: a) Câmara de perfil toroidal para altas pressões entre os pistões da prensa hidráulica. b) Gaxeta cerâmica antes do processamento em alta pressão e detalhes do posicionamento da célula de reação e da amostra dentro da gaxeta. c) Desenho esquemático da célula de reação. d) Gaxeta e célula de reação depois do processamento em alta pressão. Adaptada de [32].

Devido à complexidade da geometria do sistema, não é possível calcular a pressão aplicada na amostra a partir dos parâmetros de força e área, então o que se faz é uma calibração de pressão. Essa calibração é feita usando um metal que tenha alguma transição em um valor de pressão específico conhecido; neste trabalho foi utilizado o bismuto, que possui mudanças bruscas de resistividade elétrica em 2,5 GPa e 7,7 GPa [33]. O calibrante é montado com o bismuto, envolto por um isolante e com dois contatos de cobre nas extremidades, como mostra a figura 9a. Para esse

experimento é necessária uma pequena alteração na célula de reação: o cilindro de grafite precisa ser cortado na altura da amostra pois é onde o calibrante é colocado (figura 9b), de modo que os contatos de cobre ficam em contato com o grafite e transmitem uma corrente pelo bismuto. O sinal recebido pelo sistema de aquisição da prensa ao longo do experimento mostra as mudanças na resistividade (figura 10) então é possível determinar a correlação entre a pressão de óleo e a pressão efetivamente aplicada na amostra. É necessária uma calibração de pressão para cada novo lote de amostras e novo lote de gaxetas.

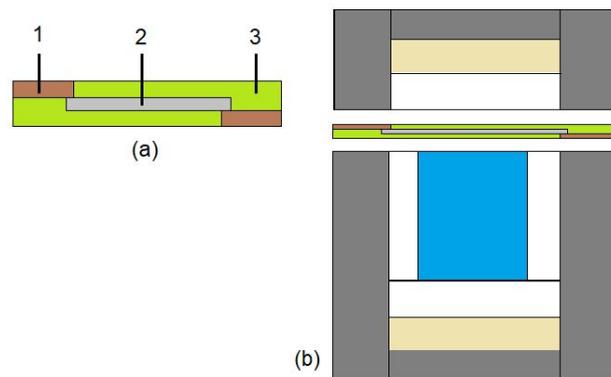


Fig. 9: (a) Montagem do calibrante de pressão: 1) contato de cobre; 2) metal calibrante; 3) isolante. (b) Posicionamento do calibrante em relação à célula de reação.

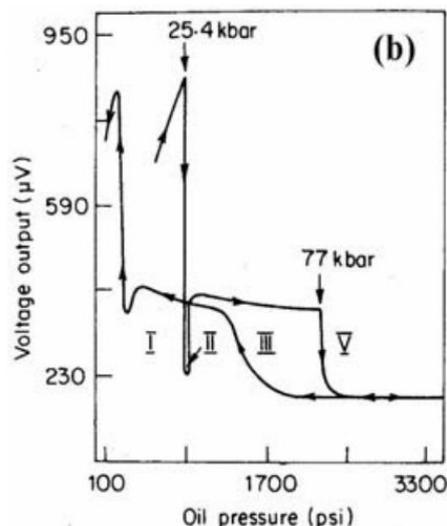


Fig. 10: Exemplo de mudanças na resistividade do bismuto em função da pressão. Estão apontados os valores equivalentes a 2,5 GPa e 7,7 GPa [33].

Após a calibração de pressão, também é preciso fazer uma calibração de temperatura, para obter uma relação entre a potência elétrica aplicada na célula de reação e a temperatura na amostra. Para isso se usa um termopar, nesse caso de Pt-PtRh 13%, que é colocado dentro de um tubo de alumina que passa pelo meio da configuração, com a junção do termopar centralizada na amostra. É fixado o valor de pressão desejado e a potência é aumentada sistematicamente, assim é possível obter a correlação da potência aplicada com os valores de leitura do termopar. Para cada novo lote de grafite e para cada pressão é preciso obter uma curva de calibração.

As amostras para os processamentos em alta pressão devem ser cilíndricas com 3,0 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura. Para os experimentos feitos em monolito elas foram retificadas e polidas para ficarem nesse formato. No caso de amostras que não possuíam altura suficiente, foram feitas pastilhas de NaCl compactado com altura necessária para totalizar 2,6 mm. As amostras para experimentos que foram feitos em pó foram moídas com um almofariz e pistilo de ágata e compactadas com uma prensa hidráulica manual, usando uma pressão de 18 kgf/cm², em um bushing de carvão de tungstênio.

A calibração de pressão foi feita com uma amostra em monolito e os valores de força encontrados foram 40 kgf/cm² para a pressão de 2,5 GPa e 200 kgf/cm² para 7,7 GPa. Neste trabalho os experimentos foram feitos somente em 7,7 GPa. A curva de calibração de temperatura, ou seja, a relação entre a potência P e a temperatura, utilizada foi $T = -3,0719 + 1,027P + 2,24 \times 10^{-4}P^2 - 1,09 \times 10^{-7}P^3$.

Foram realizados dois experimentos em alta pressão: o de calibração de pressão (APT_{amb}) e um experimento de fusão onde foi aplicada a pressão de 7,7 GPa na amostra e, em seguida, aplicada uma temperatura de 1400 °C, mantida por 5 min (APAT), resumidos na tabela 2, abaixo.

Tabela 2: Processamentos em alta pressão.

| Amostra | Pressão (GPa) | Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|--------------------|---------------|------------------|-------------|
| APT _{amb} | 7,7 | ambiente | 5 |
| APAT | 7,7 | 1400 | 5 |

3.4 Experimentos de redução

Foi feita uma simulação considerando as reações de redução dos óxidos que compõe o vidro LGS, na presença do hBN. Dentre essas reações, a que era favorecida em uma temperatura mais baixa que as demais foi a relativa ao GeO_2 , espontânea a partir de 500 K (227 °C).

Com essas informações adicionais, tratamentos térmicos foram realizados em pressão atmosférica com a presença do hBN, com o objetivo de analisar as condições necessárias para a redução do GeO_2 na amostra. As amostras de vidro, em monolito, foram envoltas por hBN em pó, de maneira a simular a configuração da célula de reação dos processamentos em alta pressão, e submetidas a diferentes temperaturas por diferentes intervalos de tempo.

A amostra hBN5 foi submetida a uma temperatura de 227 °C por 5 min; a amostra hBN105 foi submetida a 227 °C por 105 min, pois é o tempo de formação da vitrocerâmica TT2; por fim, a amostra hBN5F foi submetida, por 5 min, a 1400 °C, mesma temperatura usada para a preparação do vidro. A tabela 3, abaixo, mostra um resumo destes experimentos.

Tabela 3: experimentos de redução em pressão atmosférica.

| Amostra | Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|---------|------------------|-------------|
| hBN5 | 227 | 5 |
| hBN105 | 227 | 105 |
| hBN5F | 1400 | 5 |

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Análise Térmica Diferencial

Primeiramente, foi feita uma análise com o vidro original com uma amostra de 29,5 mg, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 1100 °C. Devido ao resultado, foram feitas mais duas medidas com taxas de 5 °C/min e 15 °C/min para fins de comparação, com massa de 29,4 mg e 29,6 mg, respectivamente. Também foi feita uma análise com 13,5 mg da amostra APT_{amb}, com taxa de 10 °C/min até 1100 °C, e para comparação foi feita uma análise com 13,8 mg do vidro original nas mesmas condições. Todas as análises foram feitas em atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio.

Na análise de DTA a massa da amostra influencia no sinal, então, para comparação de medidas de amostras diferentes, foram feitas medidas com valores de massa os mais próximos possíveis. A tabela 4 resume as medidas feitas.

Tabela 4: Medidas de DTA e parâmetros utilizados.

| Amostra | Pressão | Massa (mg) | Taxa de aquecimento (°C/min) |
|--------------------|---------|------------|------------------------------|
| DTA5 | 1 atm | 29,4 | 5 |
| DTA10 | 1 atm | 29,5 | 10 |
| DTA15 | 1 atm | 29,6 | 15 |
| DTAv | 1 atm | 13,8 | 10 |
| APT _{amb} | 7,7 GPa | 13,5 | 10 |

3.5.2 Difração de raios X

Todas as medidas foram feitas entre 10° e 80° com 1 s e 0,05 de passo, usando um difratômetro de tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) Siemens Kristalloflex D500 (geometria $\theta-2\theta$) e monocromador de grafite no feixe secundário.

Para as análises por DRX as amostras foram cortadas e polidas com lixas de carbeto de silício, primeiramente com granulometria 800, em seguida aumentado para 1200 e, por último, finalizando com um pano para polimento e uma suspensão de óxido de cério.

3.5.3 Espectroscopia Raman

Para a espectroscopia Raman as amostras foram lixadas de modo a ficarem com as superfícies paralelas. Os espectros Raman foram obtidos usando um laser He-Ne com potência de 10 mW e comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iHR 320 conectado a um CCD, resfriado por nitrogênio líquido, e um filtro Super Notch Plus foi utilizado.

3.5.4 Microscopia óptica

Para obtenção das imagens das amostras TT1 e TT2, ambas foram submetidas a um polimento e ataque químico de 1 min com uma solução de HF (10%), a fim de evidenciar os cristais presentes na matriz vítrea. Foi utilizado um microscópio metalográfico Axiotech com lente de aumento de 500x e uma câmera acoplada para a aquisição das imagens.

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

Também foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 15 kV de voltagem de aceleração e um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS) acoplado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Vidro e Vitrocerâmica

A figura 11 mostra o resultado de DTA para o vidro formado $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ (LGS). Nesta figura a temperatura de transição vítrea (T_g) é identificada como sendo $470\text{ }^\circ\text{C}$, $560\text{ }^\circ\text{C}$ a de cristalização (T_c) e $948\text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura de fusão (T_f). Um aspecto interessante dessa amostra é que sua cristalização é muito exotérmica, ou seja, ela libera muita energia durante o processo de cristalização causando um pico muito intenso, o que acarretou no aquecimento do forno, conforme mostra o destaque na figura 11. O resultado desta transformação exotérmica é um pico de cristalização em formato de um “l”, ou seja, a amostra resfriou para poder retomar a taxa de aquecimento do forno constante.

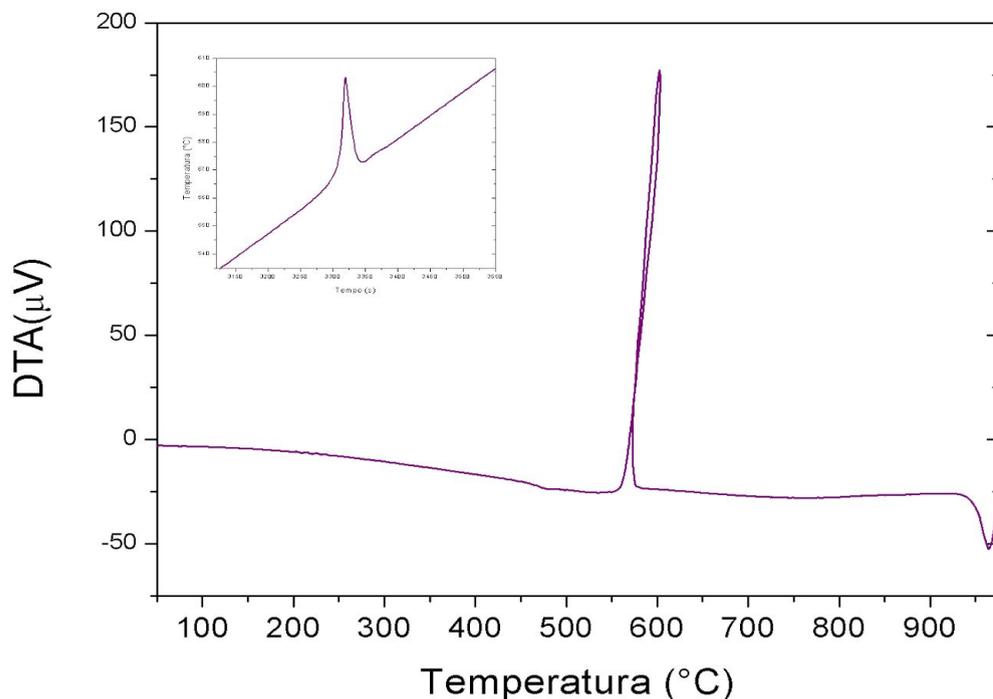


Fig. 11: Curva de DTA para o vidro LGS. Em destaque, a curva de taxa de aquecimento, mostrando que a cristalização da amostra aqueceu o forno. Taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 29,5\text{ mg}$.

Comparando com os valores encontrados na literatura para o LS_2 , $T_g = 460\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_c = 636\text{ }^\circ\text{C}$ [22], se vê que o vidro LGS tem uma temperatura de transição vítrea próxima, enquanto a de cristalização é bem menor quando comparado ao de LS_2 , indicando uma menor estabilidade térmica deste vidro.

As curvas das medidas comparativas com diferentes taxas de aquecimentos, mostradas na figura 12, foram feitas com o intuito de investigar o comportamento do pico de cristalização. É possível ver que ocorre uma leve alteração na T_g para cada taxa, sendo ela bem sutil na taxa mais baixa, $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; a cristalização e a fusão também ocorrem em temperaturas diferentes. Foram utilizadas amostras de massa semelhante para melhor comparação dos resultados.

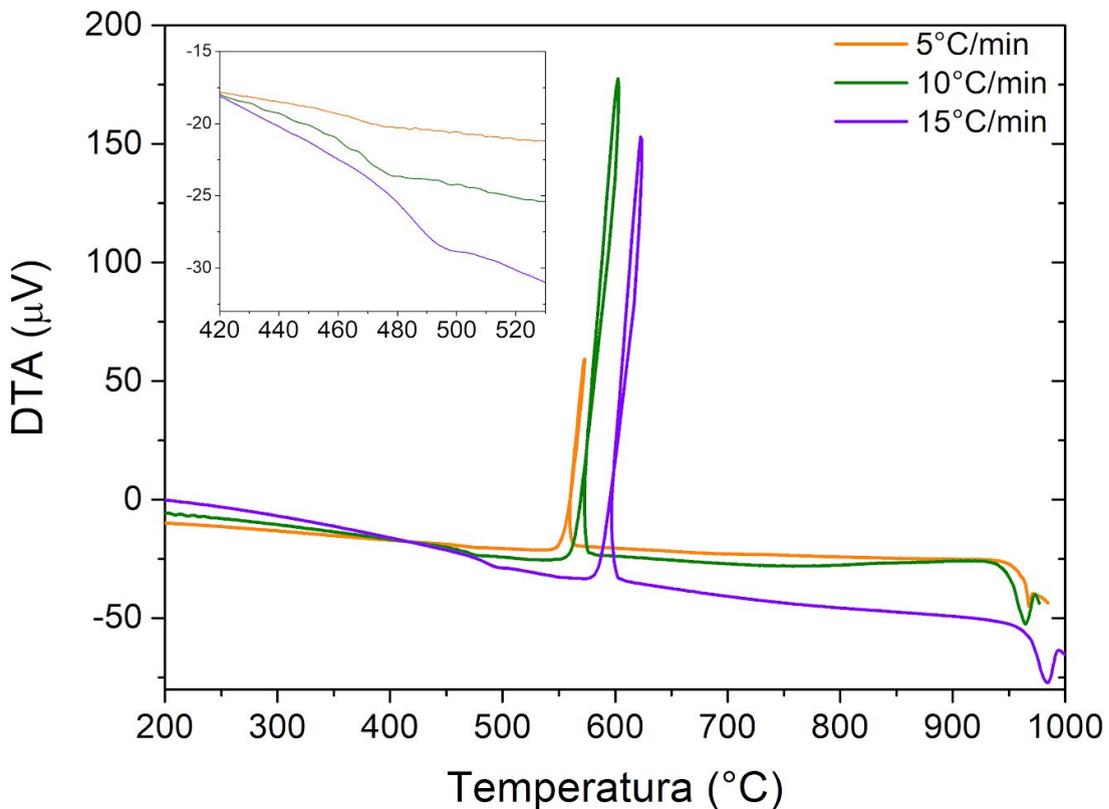


Fig. 12: Curvas de DTA das amostras DTA5, DTA10 e DTA15. No destaque, a região de transição vítrea das amostras. As massas usadas foram, respectivamente: 29,4 mg, 29,5 mg e 29,6 mg.

A medida de DTA da amostra APT_{amb} foi feita com uma massa menor do que as das medidas anteriores, portanto foi repetida uma medida do vidro original (DTAv)

com um valor de massa próximo, novamente para uma melhor comparação de resultados. As curvas de DTA obtidas, figura 13, indicam que a alta pressão não alterou a T_g nem a T_c do vidro, mas é interessante notar que, por ter sido feita com menos massa, o laço no pico de cristalização quase desapareceu, já que com menos massa a amostra libera menos energia ao cristalizar. A temperatura de fusão, porém, sofreu uma pequena diminuição para 939 °C e todas as temperaturas foram identificadas na tabela 5. Além disso, o pico da amostra APT_{amb} é um pouco menos intenso pois a densificação restringe o movimento dos átomos e quando ocorre a cristalização eles têm menos mobilidade, então liberam menos energia. A intensidade do pico de cristalização é menor em relação às vistas anteriormente nas figuras 11 e 12, também devido à redução da massa das amostras.

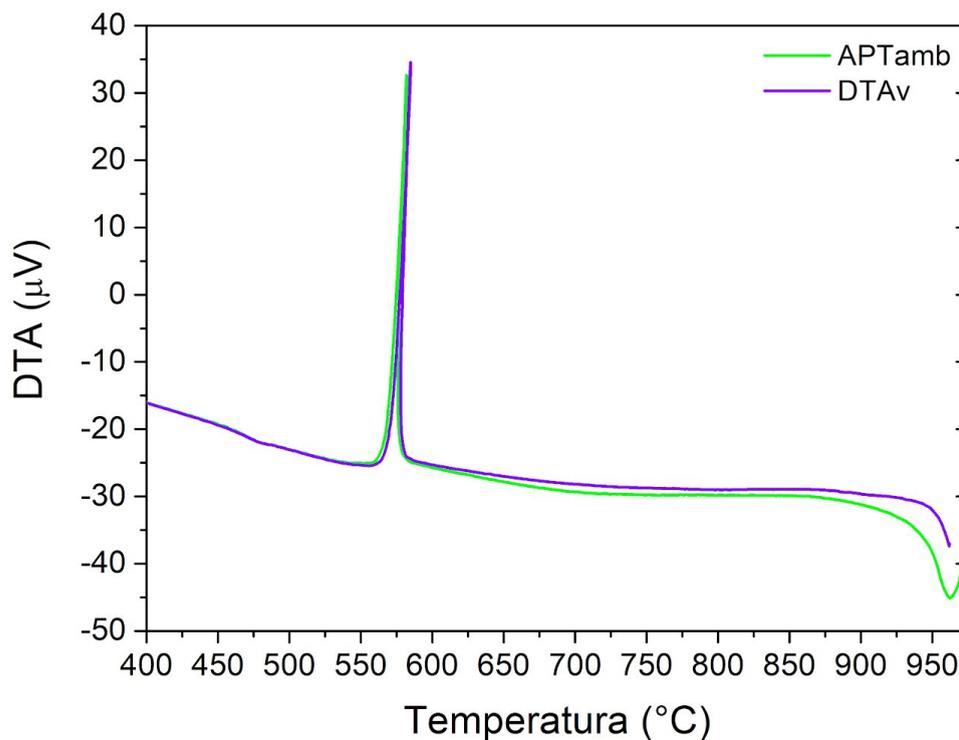
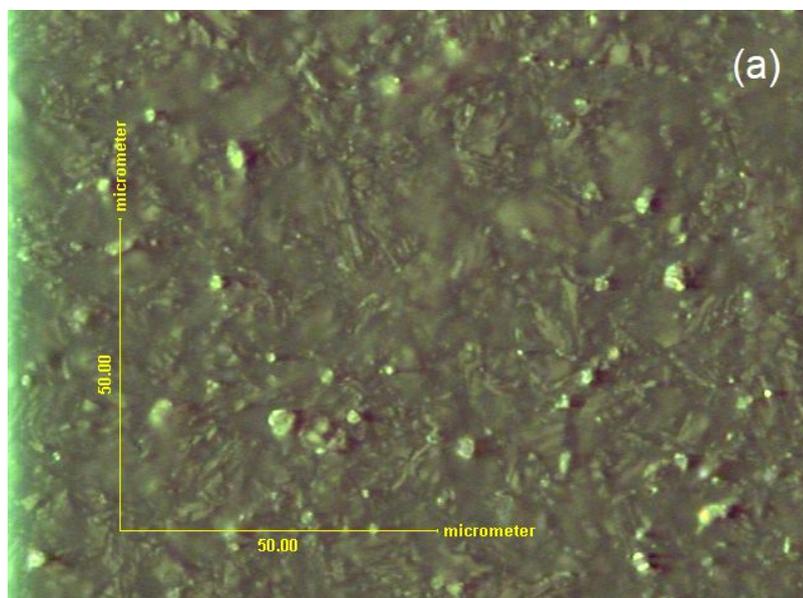


Fig. 13: Comparação das curvas de DTA do vidro original ($m = 13,8$ mg) com a amostra APT_{amb} ($m = 13,5$ mg).

Tabela 5: T_g , T_c e T_f observadas em todas as amostras.

| Amostra | T_g (°C) | T_c (°C) | T_f (°C) |
|--------------------|------------|------------|------------|
| DTA5 | 467 | 552 | 961 |
| DTA10 | 470 | 560 | 948 |
| DTA15 | 475 | 583 | 966 |
| DTAv | 460 | 564 | 951 |
| APT _{amb} | 459 | 566 | 939 |

Após a caracterização dos eventos térmicos do vidro LGS e do vidro LGS submetido a alta pressão, investigou-se a cristalização das amostras. Com a amostra cristalizada, TT1, foram feitas imagens dos cristais através de microscopia óptica (figura 14a) e também uma análise por DRX (figura 14b). Usando o programa Search Match, foi identificado que a fase cristalina formada é uma solução sólida do dissilicato de lítio ortorrômbico (PDF 010-70-4856 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) com germânio ocupando alguns sítios do silício. Comparando os difratogramas se vê que os picos são os mesmos, sendo a única diferença que os da amostra estão deslocados no sentido de ângulos menores, já que o Germânio tem um raio iônico maior que o Silício, fazendo com que a distância interplanar dos cristais seja maior.



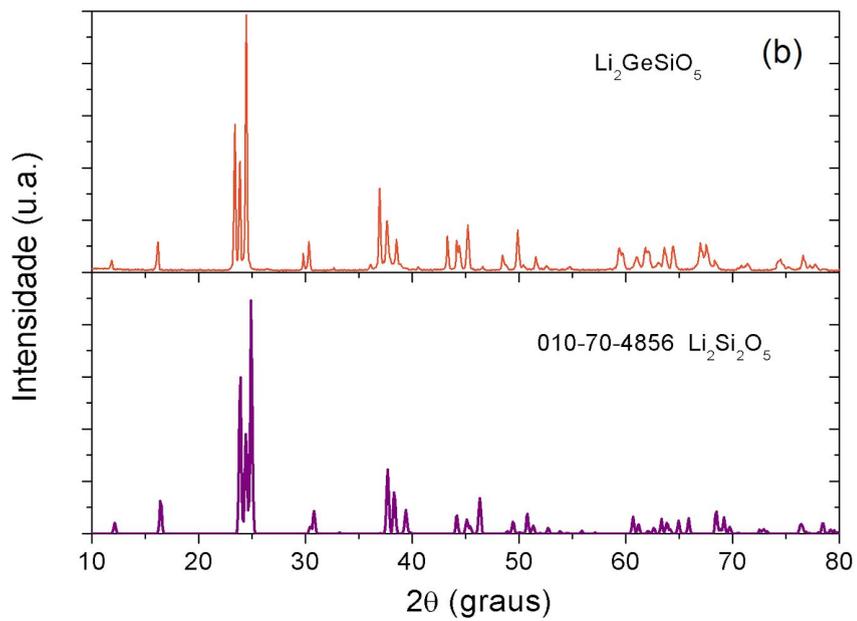


Fig. 14: (a) Imagens de microscopia da amostra cristalina TT1. (b) DRX da amostra cristalina TT1 e comparação com a ficha cristalográfica do dissilicato de lítio ortorrômbico (PDF 010-70-4856 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Foram feitas imagens de microscopia óptica (figura 15a) e análise por DRX (figura 15b) da amostra TT2. Neste difratograma o que se vê é o que se espera de uma vitrocerâmica: um halo amorfo e alguns picos cristalinos, todos presentes na solução sólida produzida na amostra TT1, indicando que a fase formada é a mesma.

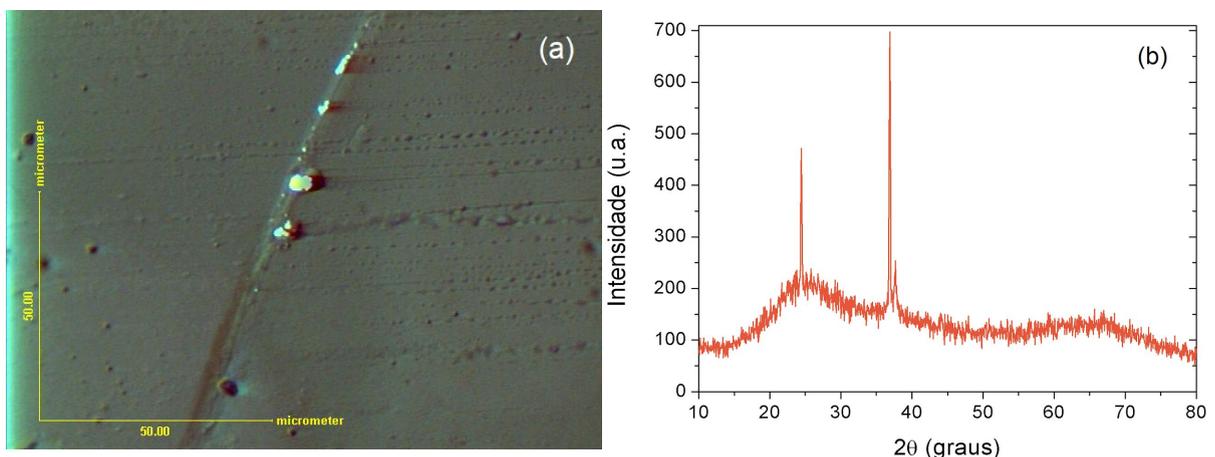


Fig. 15: (a) Imagem de microscopia óptica da amostra de vitrocerâmica TT2. (b) DRX da amostra TT2.

A figura 16 comprova a estrutura amorfa do vidro de partida e também o compara com o DRX da amostra TT2, onde se percebe que o halo amorfo das duas amostras é praticamente na mesma região, com intensidade maior no caso da vitrocerâmica.

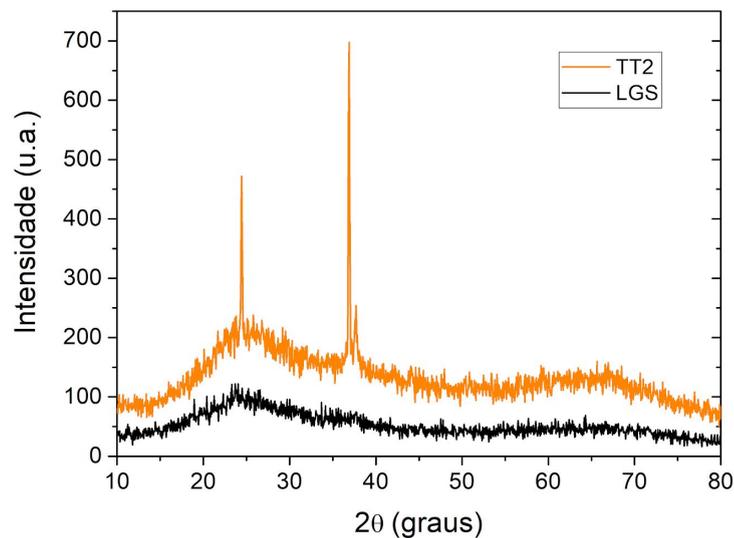


Figura 16: DRX da amostra de vitrocerâmica TT2 e o vidro original (LGS).

Para fins de comparação, foram feitas medidas de espectroscopia Raman das amostras do vidro original, APT_{amb} e TT2 (figura 17). Se percebe que os espectros das três amostras são bem semelhantes: o pico em 428 cm^{-1} é associado ao envelope assimétrico do vidro de SiO_2 [34]; a banda centrada em 559 cm^{-1} pode ser atribuída a modos transversais ópticos de flexão da ligação Ge-O-Ge [35]; o pico em 708 cm^{-1} é causado pelo GeO_2 ocupando sítios de defeito no vidro de sílica [34]; a banda em 841 cm^{-1} é relacionada à presença de vibrações de alongamento assimétrico da ligação O-Ge-O em vidros germanato de lítio [36]; e a banda em 1092 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional de estiramento simétrico da ligação Si-O [37] mas também poderia ser relacionada à formação de ligações Si-O-Ge juntamente com a existência de conexões Si-O-Si e Ge-O-Ge [35]; por fim, em 103 cm^{-1} existe a possibilidade de ser o pico de bóson, porém os valores para GeO_2 e SiO_2 são 60 cm^{-1} e 50 cm^{-1} [38], respectivamente, sendo necessário estudos complementares para esta região.. As intensidades dos picos da APT_{amb} são

atenuadas em relação ao vidro original, pois a aplicação de alta pressão provavelmente altera a estrutura e os modos vibracionais são afetados.

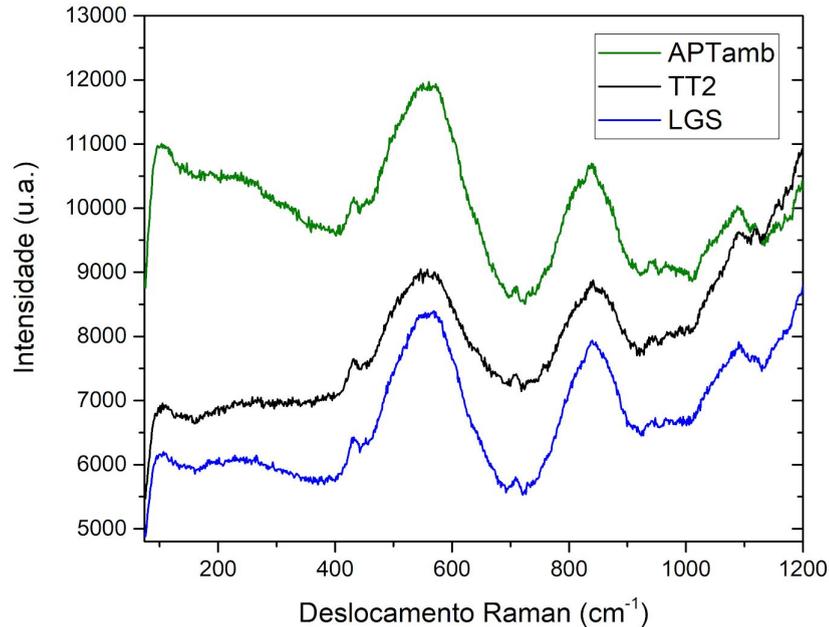


Fig. 17: Espectroscopia Raman comparativa entre o vidro original, a vitrocerâmica TT2 e a amostra de alta pressão APT_{amb} .

4.2 Redução do GeO_2

A figura 18a mostra imagens da amostra APAT, onde é possível ver que por toda a matriz da amostra, que ficou escurecida, existem grandes grãos de aparência metálica. Sobre estes grãos foram realizadas medidas de EDS (figura 18b) que apontaram como sendo majoritariamente germânio. Concluiu-se que, ao ser submetida a alta pressão e alta temperatura, o Germânio se separa do resto da composição.

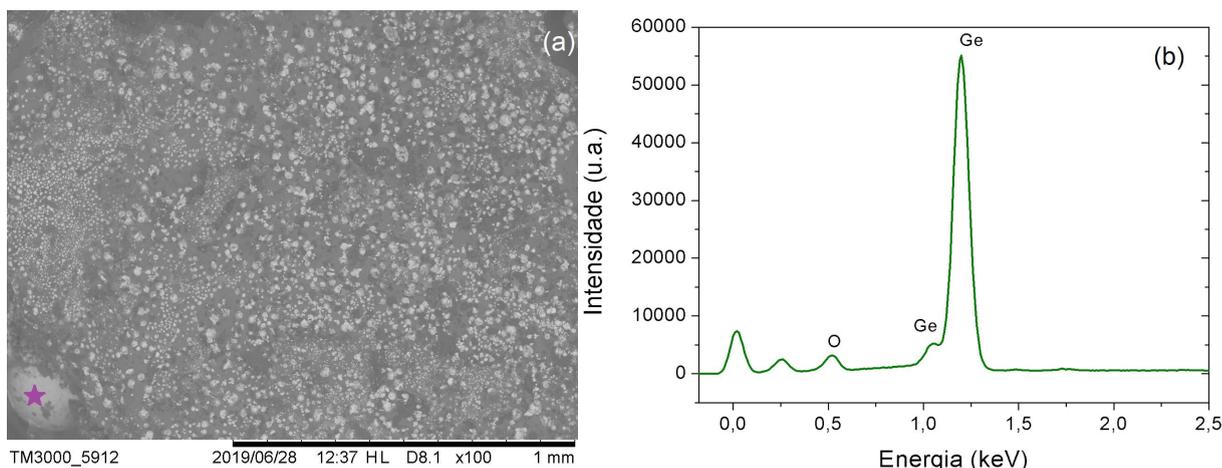
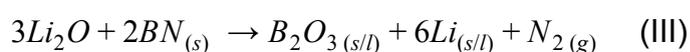
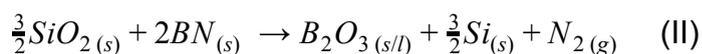
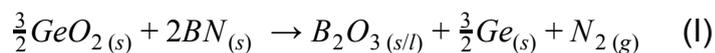


Fig 18: (a) Imagem de MEV da amostra APAT. (b) EDS feito no grão marcado em (a).

A fim de estudar os mecanismos de redução do GeO_2 , foi feita uma simulação com as reações de redução dos óxidos que compõem o vidro GSL na presença de nitrato de boro (BN), com a intenção de estimar o valor de temperatura a partir do qual as reações se tornam espontâneas. As três equações consideradas na simulação foram:



Nas reações acima, cada óxido, separadamente, reage na presença do hBN se reduzindo ao semi-metal (ou metal, no caso do Li) puro enquanto os oxigênios se juntam ao boro formando um novo óxido e liberando gás nitrogênio.

Como mostra a figura 19, a reação I, relativa ao GeO_2 , é a mais favorável, pois é a que tem energia livre de Gibbs (ΔG) menor, sendo espontânea a partir de 500 K (227 °C), temperatura onde ΔG é zero. Também se observa que, na faixa de temperaturas trabalhadas, somente o GeO_2 é reduzido pelo hBN. A descontinuidade em torno de 700 K se deve a uma descontinuidade na dependência de C_p com a temperatura nos dados utilizados. É importante ressaltar que a simulação considerou os óxidos separadamente e não ligados entre si em uma estrutura

amorfa. Essas informações foram utilizadas para os experimentos adicionais de redução em pressão atmosférica.

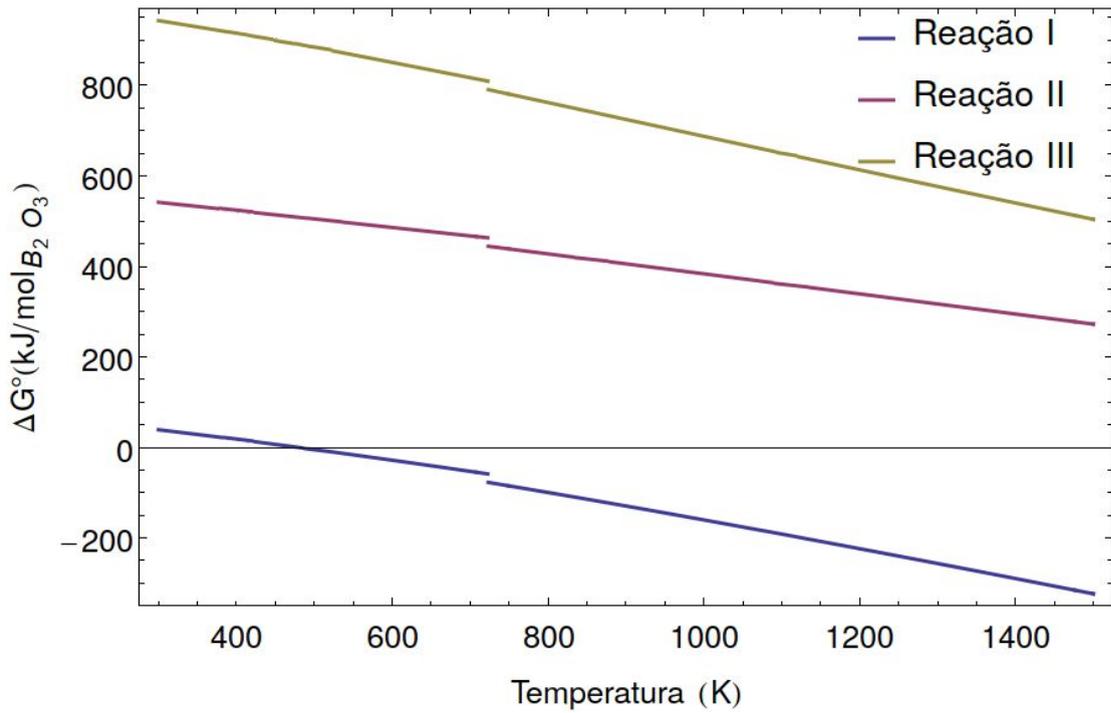


Fig. 19: Simulação de redução dos óxidos presentes no vidro GSL.

Dentre as amostras hBN5 e hBN105, nenhuma apresentou indícios da redução, levando em consideração que a temperatura para estes experimentos é baixa, no limite indicado na figura 19 para a reação ocorrer espontaneamente. A figura 20 mostra que não houve alteração na estrutura da amostra hBN5 em relação ao vidro de partida; a amostra hBN105 apresenta algumas mudanças, provavelmente devidas ao tempo mais longo do experimento, mas ainda assim mantém alguma semelhança às outras amostras e não há sinais da redução.

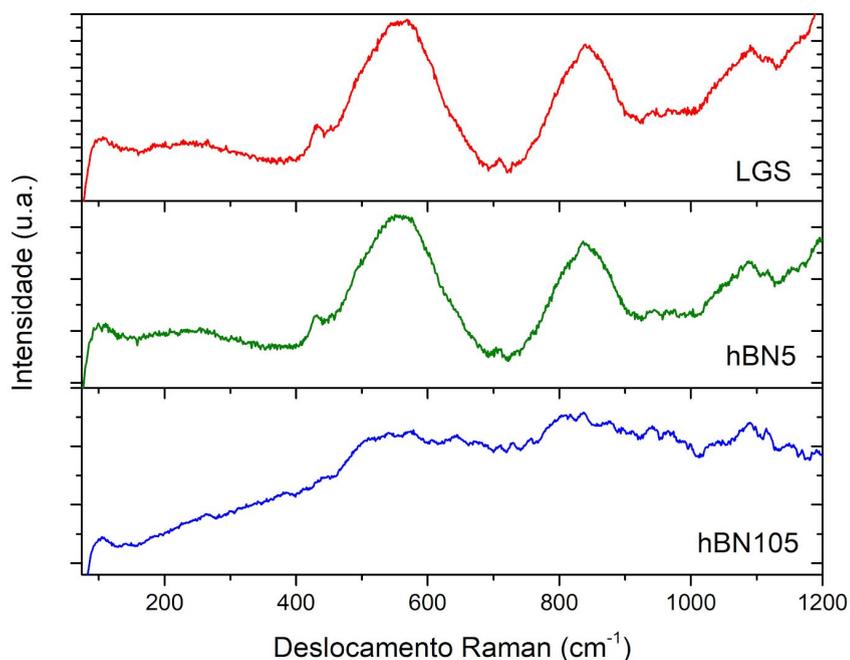


Fig. 20: Espectroscopia Raman das amostras de tratamento térmico em pressão atmosférica e 227 °C, hBN5 e hBN105, em comparação com o vidro de partida. Experimento realizado em pressão atmosférica.

Já no caso da amostra hBN5F ocorreu a redução, como foi possível confirmar através de espectroscopia Raman (figura 21), que mostra o pico característico do germânio em 300 cm^{-1} [39] como também alguns modos relativos à estrutura do vidro, já observados na figura 17. Além disso, é possível perceber que existem duas regiões na amostra APAT, análogas às da figura 5: a matriz é uma região de transição, onde já se pode observar Ge puro, e também uma região composta somente por Ge. Enquanto isso, na amostra hBN5F existe somente a região de transição. Na figura 22 ainda é possível visualizar o pico correspondente ao hBN em 1362 cm^{-1} [40].

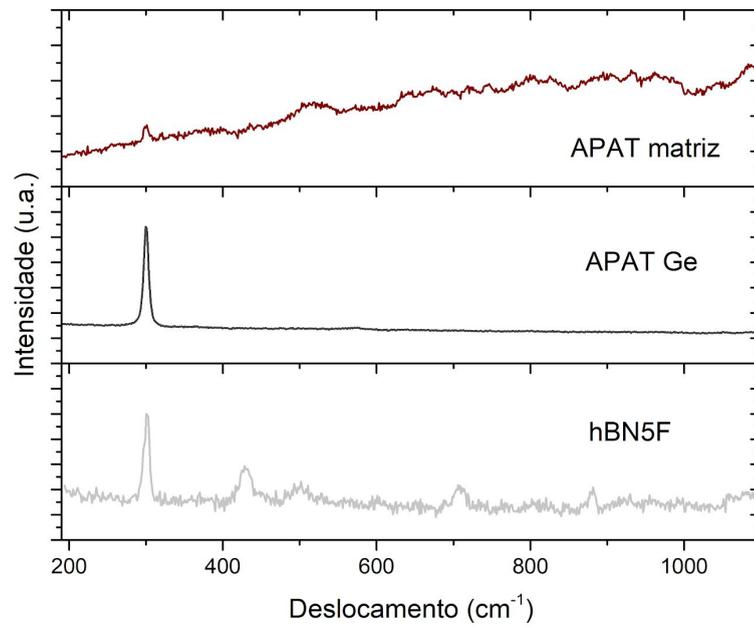


Fig. 21: Espectroscopia Raman das amostras. 7,7 GPa e tratamento térmico simultâneo realizado a 1400 °C por 5 min (APAT) comparado com o tratamento térmico realizado em pressão atmosférica (hBN5F).

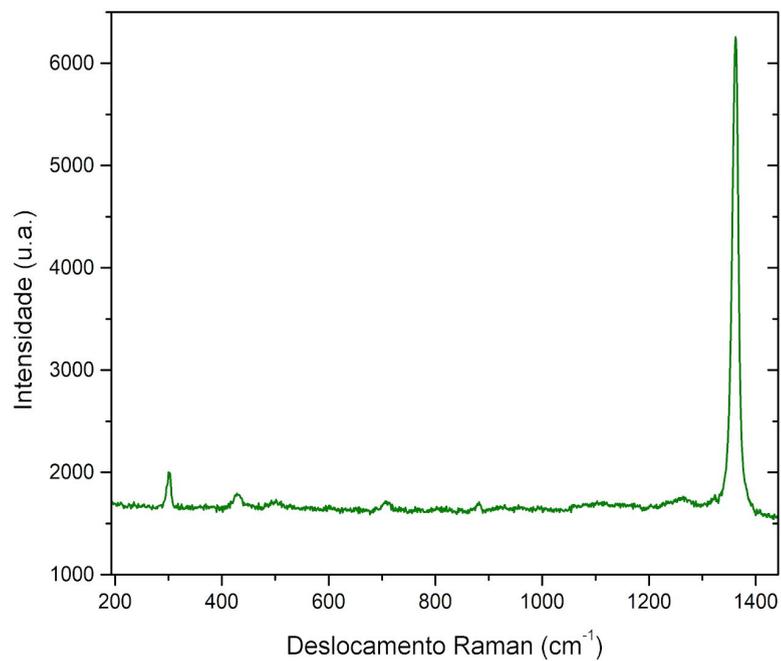


Fig. 22: Espectroscopia Raman da amostra hBN5F, onde é possível ver os picos característicos do Ge (300 cm⁻¹ [39]) e do hBN (1362 cm⁻¹ [40]).

A figura 23 mostra um comparativo dos espectros Raman de várias amostras, a fim de ilustrar a caracterização do vidro, da vitrocerâmica, e da redução. Na amostra de alta pressão e alta temperatura, APAT, e a amostra de alta temperatura em pressão atmosférica, hBN5F, se observa a redução do GeO_2 . Comparando os espectros das amostras de vidro original LGS, do vidro submetido a alta pressão e temperatura ambiente APT_{amb} e da vitrocerâmica TT2 não se percebe diferenças significativas. Já nas duas regiões da amostra APAT e na amostra hBN5F é possível ver que quase não há semelhança com o vidro original, apenas alguns picos dele estão presentes e somente na amostra hBN5F. A matriz da amostra APAT apresenta o pico característico do Ge mas nenhum relacionado à estrutura do vidro, então houveram mudanças significativas na estrutura da amostra submetida a alta pressão e alta temperatura.

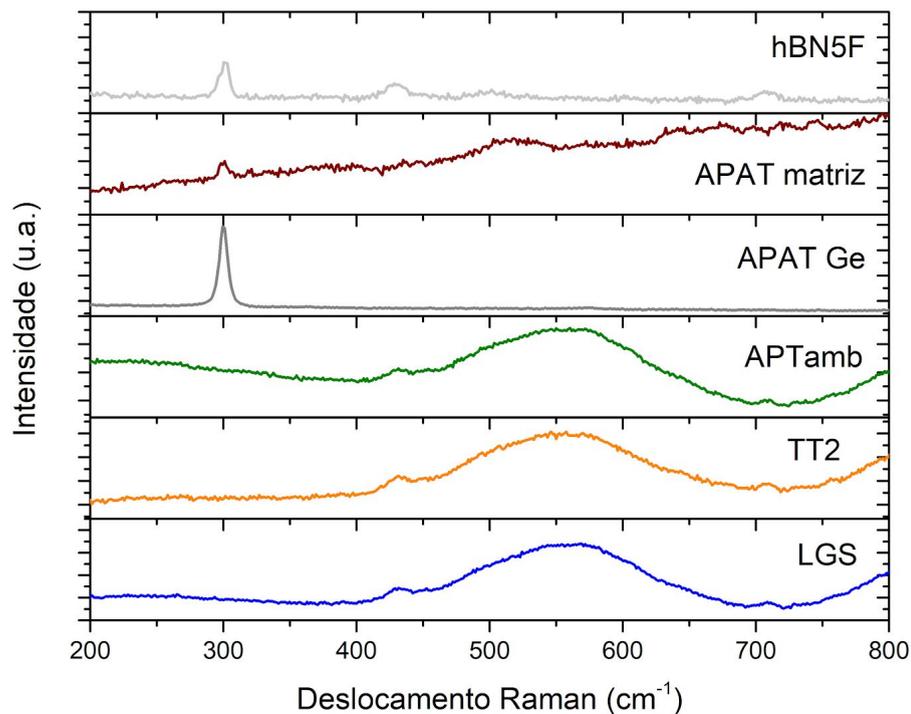


Fig. 23: Espectroscopia Raman das amostras hBN5F, APAT em duas regiões, APT_{amb} , TT2 e do vidro original.

5. CONCLUSÕES

É possível obter uma estrutura vítrea com a composição $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$, pois ela apresentou T_g e estrutura amorfa. Medidas de DTA mostram que a cristalização do vidro LGS é bastante exotérmica e que não há alterações na T_g e T_c depois que o vidro é submetido a 7,7 GPa em temperatura ambiente.

Após um tratamento térmico em pressão atmosférica, a fase cristalina formada é uma solução sólida de dissilicato de lítio ortorrômbico, com o germânio ocupando sítios do silício.

Existem poucas diferenças entre os espectros Raman do vidro de partida, do vidro submetido a 7,7 GPa em temperatura ambiente e da vitrocerâmica produzida em pressão atmosférica. Os modos vibracionais identificados são os mesmos, porém no vidro submetido a alta pressão os picos são levemente menos intensos.

Quando o vidro LGS é submetido a 1400 °C, tanto em 7,7 GPa quanto em pressão atmosférica, ocorre a redução do GeO_2 na presença do hBN.

6.BIBLIOGRAFIA

- [1] Ward-Harvey, K. *Fundamental Building Materials*. Universal-Publishers. (2009) pp. 83–90.
- [2] Höland, Wolfram; Beall, G.H. *Glass-Ceramic Technology* (2nd edition), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA (2012).
- [3] Dmowski, W., Yoo, G.H., Gierlotka, S. et al. *High Pressure Quenched Glasses: unique structures and properties*. Sci. Rep. 10 (2020) 9497.
- [4] Zachariasen, W. H. *The atomic arrangement in glass*. J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851.
- [5] Angell, Charles. *Formation of Glasses From Liquids and Biopolymers*. Science. 267 (1995) 1924-35.
- [6] E.F. Riebling, *Nonideal Mixing in Binary GeO₂-SiO₂ Glasses*. J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 406.
- [7] K. Suito, M. Miyoshi & A. Onodera, *Studies of crystallization process of silica and germania glasses at high pressure*, High Pres. Res. 16 (1999) 217-232.
- [8] Kurt Leinenweber, Amber L. Gullikson, Emil Stoyanov, Abds-Sami Malik, *Saturation curve of SiO₂ component in rutile-type GeO₂: A recoverable high-temperature pressure standard from 3 GPa to 10 GPa*. J. of Solid State Chem. 229, (2015), 10-18.
- [9] V.P Prakapenka, Guoyin Shen, L.S Dubrovinsky, M.L Rivers, S.R Sutton. *High pressure induced phase transformation of SiO₂ and GeO₂: difference and similarity*. J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 1537–1545.
- [10] Shackelford, James F. *Ciência dos Materiais 6ª edição* Pearson, 2014 São Paulo.
- [11] Zanutto, E. D., & Mauro, J. C. *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*. J. Non-Cryst. Solids, 471, (2017), 490-495.
- [12] Jeppe C. Dyre. *Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*. Rev. Mod. Phys. 78 (2006) 953.
- [13] Askeland, Donald R. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo, Cengage Learning, 2008.

- [14] J. Deubener, M. Allix, M. J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M. J. Pascual, J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, S. Zhou. *Updated definition of glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids 501 (2018) 3-10.
- [15] L. Fu, H. Engqvist, W. Xia *Glass-ceramics in dentistry: a review* Materials, 13 (2020) 1049.
- [16] S. Buchner. *Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio*. Tese de Doutorado UFRGS/PPGFIS, 2011
- [17] S. Krüger, J. Deubener. *Heterogeneous surface nucleation of lithium disilicate glass: An isothermal DSC study*. J. Non-Cryst. Solids 417 (2015) 45-51.
- [18] Villas-Boas, MOC, Serbena, FC, Soares, VO, Mathias, I, Zanotto, ED. *Residual stress effect on the fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 103 (2019) 465– 479.
- [19] Fei Zhang, Helen Reveron, Benedikt C. Spies, Bart Van Meerbeek, Jérôme Chevalier. *Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations*. Acta Biomater. 91 (2019) 24-34.
- [20] G. F. Neilson; M. C. Weinberg. *A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass*. J. Non-Cryst. Solids, 34 (1) (1979) 137-147.
- [21] Silvio Buchner; Pereira, A. S.; J. C. de Lima; Balzaretto, N.M.. *X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism*. J. Non-Cryst. Solids 387 (2014) 112-116.
- [22] S. Buchner; Soares, P.; Pereira, A.S.; Ferreira, E.B.; Balzaretto, N.M. *Effect of high pressure in the $Li_2O \cdot 2SiO_2$ crystallization*. J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 3004-3008.
- [23] T. Fuss, C. S. Ray, C. E. Lesher, D. E. Day. *In situ crystallization of lithium disilicate glass: Effect of pressure on crystal growth rate*. J. Non-Cryst. Solids 352 (21–22) (2006) 2073-2081.
- [24] T. Fuss, A. Moguš-Milanković, C. S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D. E. Day. *Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure*. J. Non-Cryst. Solids 352 (38–39) (2006) 4101-4111.

- [25] Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and applications*. Chapman and Hall, London, 1988.
- [26] L. Barton, C. A. Heil. *The reduction of germanium dioxide with graphite at high temperatures*. J. Less-Common Met. 22 (1970) 11-17.
- [27] R. R. Moskalyk. *Review of germanium processing worldwide*. Miner. Eng. 17 (2004) 393-402.
- [28] Qingming Song, Lingen Zhang, Zhenming Xu. *Kinetic analysis on carbothermic reduction of GeO₂ for germanium recovery from waste scraps*. J. Cleaner Prod. 207 (2019) 522-530.
- [29] Khachatur V. Manukyan, Ryan S. Schools, Alexander S. Mukasyan. *Size-tunable germanium particles prepared by self-sustaining reduction of germanium oxide*. J. Solid State Chem. 270 (2019) 92-97.
- [30] https://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Bragg; (acessado em 03 de novembro de 2020).
- [31] M. I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*. Oxford University Press, Oxford 1996.
- [32] Ricson Rocha de Souza, *Sinterização e Caracterização de SrBi₂Ta₂O₉ Obtido Por Processamento Em Alta Pressão e Baixas Temperaturas*. Tese de doutorado UFRGS/PPGE3M, 2016.
- [33] N. V., Chandra Shekar & Sahu, P Ch.. *High pressure research on materials: 2. Experimental techniques to study the behaviour of materials under high pressure*. Resonance. 12(8) (2007).
- [34] Sharma, S. K., Matson, D. W., Philpotts, J. A., & Roush, T. L. *Raman study of the structure of glasses along the join SiO₂-GeO₂*. J. Non-Cryst. Solids 68 (1984) 99-114.
- [35] M Micoulaut, L Cormier and G S Henderson. *The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂*. J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R753–R784
- [36] H. Verweij, J.H.J.M. Buster. *The Structure of lithium, sodium, and potassium germanate glasses, studied by raman scattering*. J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 81-99.

- [37] N. Kitamura, K. Fukumi, H. Mizoguchi, M. Makihara, A. Higuchi, N. Ohno, T. Fukunaga. *High pressure densification of lithium silicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids 274 (2000) 244.
- [38] Grant S. Henderson, Daniel R. Neuville, Benjamin Cochain, Laurent Cormier. *The structure of GeO₂-SiO₂ glasses and melts: A Raman spectroscopy study*. J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 468–474.
- [39] J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman, and M. Ashkin, *Raman Scattering by Silicon and Germanium*. Phys. Rev. 155 (1967) 712.
- [40] K. Bera, D. Chugh, Atanu Patra, H. Hoe Tan, C. Jagadish, Anushree Roy. *Strain distribution in wrinkled hBN films*. Solid State Commun. 310 (2020) 11384.