

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO -
PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

Fábio Elyseu

DESEMPENHO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE ELETRODO DE
ESTADO SÓLIDO DE CERÂMICAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

Criciúma, 2024

Fábio Elyseu

**DESEMPENHO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE ELETRODO DE
ESTADO SÓLIDO DE CERÂMICAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.

Criciúma, 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

E51d Elyseu, Fábio.

Desempenho e evolução microestrutural de eletrodo de estado sólido de cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ / Fábio Elyseu. - 2024.

177 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

Coorientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Cerâmica vitrificada. 2. Cerâmica vitrificada - Propriedades elétricas. 3. Condutividade elétrica. 4. Espectroscopia de impedância. I. Título.

CDD 23. ed. 666.1042

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

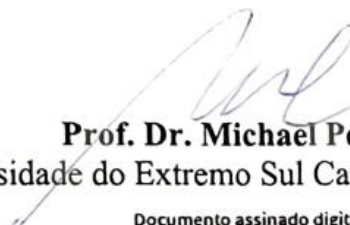
Fábio Elyseu

Desempenho e evolução microestrutural de eletrodo de estado sólido de cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$.

Esta Tese de Doutorado – TD foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 12 de dezembro de 2023.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente

gov.br

FABIANO RAUPP PEREIRA
Data: 05/04/2024 11:33:51-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente

gov.br

RICARDO ANDREZ MACHADO DE AVILA
Data: 05/04/2024 11:05:32-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Ricardo Andrez Machado de Ávila
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Documento assinado digitalmente

EDUARDO ZAPP
Data: 05/04/2024 10:00:13-0300
CPF: ***.134.229-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Eduardo Zapp
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Criciúma, 2024

Com carinho e admiração à minha esposa Michele e meu filho Fábio

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Alexandre Gonçalves Dal Bó, pela dedicação e incentivo demonstrado nesses últimos anos de trabalho em conjunto.

Ao professor e orientador Adriano Michael Bernardin pela orientação e apoio durante minha permanência no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos com valiosa contribuição durante o estudo.

Ao professor da Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau Eduardo Zapp, pelas discussões saudáveis sobre os resultados de meus experimentos.

Ao Eng.^o Mateus Milanez e a Eng.^a Mariane Nazário, pela preciosa ajuda nos ensaios realizados no Instituto de Engenharia e Tecnologia, IDT, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Aos companheiros de laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos, GMC, da Universidade do Extremo Sul Catarinense-UNESC, Mariana de Souza Pereira, Gécica Bellettini, Renata Benetti e demais bolsistas que passaram pelo laboratório durante a execução dos trabalhos, pelas contribuições em diversas atividades.

A todos os funcionários e técnicos do Parque Científico e Tecnológico, I-parque, que, de alguma forma, contribuíram para a execução do trabalho.

À minha esposa Michele, que acima de tudo sempre se mostrou muito amiga e companheira.

À empresa Centrais Elétricas de Santa Catarina, CELESC, e ao Programa de Bolsas Universitárias de Santa Catarina, UNIEDU, pelo apoio financeiro.

Ao coordenador do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade do Extremo Sul Catarinense-UNESC, Eduardo Junca pelo apoio e incentivo em inúmeras ocasiões ao longo do trabalho e à secretária do programa, Vivian Josete Souza, pela simpatia e apoio logístico.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, pela oportunidade de ingressar no curso.

“Nenhum ser passa pelo mundo sem deixar marcas.”

(Oscar Wilde, 1854 – 1900)

“Poderíamos ver montanhas fluírem, se enxergássemos na escala de tempo aos olhos de Deus.”

(Deborah, a.C.)

RESUMO

Cerâmicas completamente cristalinas ou vitrocerâmicas são materiais que, de uma forma geral, não apresentam condutividade eletrônica ou iônica significativa, mas quando formados por uma composição e/ou um arranjo cristalográfico favorável, podem se tornar condutoras para aplicações em baterias de estado sólido, eletrodos, sistemas fotovoltaicos, componentes eletrônicos, entre outros. Nesta tese a composição em óxidos e os métodos de obtenção de cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ foram estudados para obtenção de condutividade elétrica. Materiais cristalinos foram obtidos a partir da solidificação das composições fundidas e suas propriedades foram estudadas pela análise de variáveis de resposta como condutividade elétrica, estabilidade química e física. O procedimento experimental foi estruturado em duas etapas; processamento e caracterização, tanto das composições quanto das cerâmicas obtidas. Na etapa de processamento, após a fusão, o fluxo de trabalho se dividiu em dois métodos de têmpera, por *splat-cooling* e *quenching*, onde o material obtido na têmpera lenta (*splat-cooling*) seguiu diretamente para o corte e polimento, enquanto o material obtido na têmpera rápida (*quenching*) passou por outros procedimentos até também ser direcionado ao corte e polimento. As microestruturas foram determinadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por estereoscopia, que mostraram a formação de fases como Bi_2O_3 , Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 , com morfologias diversas em função dos diferentes tratamentos térmicos. Para análise do comportamento térmico, as composições foram submetidas aos ensaios de calorimetria exploratória diferencial/termogravimetria (DSC/TG), análise térmica diferencial/termogravimetria e espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier dos gases desprendidos (DTA/TG+FTIR) e dilatometria ótica, sendo possível determinar as temperaturas características e subprodutos gasosos destes tratamentos. A condutividade elétrica foi mensurada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), entre 25 e 200 °C num intervalo de frequência de 10 MHz a 1 Hz, regime ac. Foram obtidos valores de condutividade entre $2,99 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ a $7,45 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ nos materiais processados por sinter-cristalização e de $2,80 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ a $3,44 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ nos materiais processados por *splat-cooling*, mostrando que os diferentes processos influenciam de forma significativa a propriedade de condutividade.

Palavras-chaves: Materiais cristalinos, condutividade elétrica, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Completely crystalline ceramics or glass-ceramics are materials that, in general, do not present significant electronic or ionic conductivity, but when formed by a favorable composition and/or crystallographic arrangement, they can become conductive for applications in solid-state batteries, electrodes, photovoltaic systems, electronic components, among others. In this thesis, the composition, and methods for obtaining ceramics from the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ system were studied to develop electronic/ionic conductivity. Crystalline materials were obtained from the solidification of the melted compositions and their properties were studied by analyzing response variables such as electrical conductivity, and chemical and physical stability. The experimental procedure was structured in two stages: processing and characterization of both the precursor materials and the resulting ceramics. In the processing stage, after melting, the workflow was divided into two tempering methods, splat-cooling, and quenching, where the material obtained in slow tempering (splat-cooling) went directly to cutting and polishing, while the material obtained from rapid tempering (quenching) went through other procedures until it was also sent to cutting and polishing. The microstructures were determined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and stereoscopy techniques, which showed the formation of phases such as Bi_2O_3 , Li_2SiO_3 and Li_4SiO_4 , with different morphologies depending on the distinct thermal treatments. To analyze the thermal behavior, the compositions were subjected to differential scanning calorimetry/thermogravimetry (DSC/TG), differential thermal analysis with thermogravimetry and Fourier transformed infrared spectroscopy of the evolved gases (DTA/TG+FTIR), and optical dilatometry, providing the characteristic temperatures and gaseous by-products of these treatments. Electrical conductivity was measured using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique, between 25 and 200 °C in a frequency range of 10 MHz to 1 Hz in the ac regime. Conductivity values were obtained between $2.99 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ to $7.45 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ in materials processed by sinter-crystallization and $2.80 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ to $3.44 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ in materials processed by splat-cooling, showing that the different processes significantly influence the conductivity property.

Keywords: Crystalline materials, electrical conductivity, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina da sílica (a), estrutura cristalina da sílica com presença de Na (b) e estrutura cristalina da sílica com presença de Li (c).....	10
Figura 2: Tecnologias de filme fino, SOI e PECVD são abreviações de silício no isolador e deposição química de vapor aprimorada por plasma, respectivamente. ..	12
Figura 3: Determinação da Tg por medidas de condutividade elétrica.....	15
Figura 4: Diagrama de fase de um sistema binário A e B	16
Figura 5: Picos de cristalização em diferentes razões dos componentes A e B	17
Figura 6: DSC de uma vitrocerâmica mostrando sua Tg.....	17
Figura 7: Cristalização por nucleação do tipo volumétrica (a) e superficial (b)	18
Figura 8: DSC de vidro mostrando a Tg e três picos de cristalização T_{c1} , T_{c2} e T_{c3} ..	20
Figura 9: Vidro precursor, nucleação, cristalização e recozimento	21
Figura 10: Tempo de nucleação de vitrocerâmicos para uma mesma temperatura..	22
Figura 11: Esquema de um sistema com dois sólidos polimorfos, um líquido e uma região de estabilidade de fase vapor.....	28
Figura 12: Representação esquemática do equilíbrio de fase em um sistema eutético simples	29
Figura 13: Diagrama de equilíbrio de fase ternário	30
Figura 14: Representação de um diagrama de equilíbrio de fases ternário bidimensional	31
Figura 15: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	32
Figura 16: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	32
Figura 17: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	33
Figura 18: Espectro de Impedância à temperatura ambiente de um material vitrocerâmico	41
Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental	45
Figura 20: Planejamento de misturas tipo simplex e destaque da região estudada..	46
Figura 21: Fluxograma para os tratamentos simples e duplos	50
Figura 22: Prensagem dos corpos de prova.....	51
Figura 23: Aparato experimental para fusão das composições, (a) cadinho de platina dentro do cadinho de zircônia; e (b) sistema fechado com tampa	53
Figura 24: Programa térmico para a obtenção dos materiais cerâmicos precursores	54

Figura 25: (a) Retirada do material fundido do forno e (b) Material fundido sendo vertido diretamente em óleo de troca térmica	55
Figura 26: Sistema para sinterização em forno a rolos	56
Figura 27: Dispositivo para corte das amostras	57
Figura 28: Acessório da máquina de polimento	58
Figura 29: Configuração experimental para medição das correntes pelo método de corrente alternada AC	64
Figura 30: Exemplo de diagrama de Nyquist.....	64
Figura 31: Etapas de processamento.....	65
Figura 32: Densidade aparente dos pós das composições.....	66
Figura 33: Composições conformadas.....	67
Figura 34: Densidade aparente das composições conformadas.....	67
Figura 35: Comparação da densidade aparente dos pós das composições com as composições conformadas.....	68
Figura 36: Aparato experimental em torno do cadinho de platina após o uso.....	69
Figura 37: Materiais obtidos por tempera rápida (<i>quenching</i>)	70
Figura 38: Corpos de prova sinterizados.....	70
Figura 39: Corpos de prova embutidos e cortados para EIS.....	72
Figura 40: Fluxograma de caracterizações	72
Figura 41: Rampa do resfriamento máximo obtido com o equipamento de DSC/TG	73
Figura 42: Gráfico de análise térmica por DSC das composições	74
Figura 43: Gráfico de análise térmica por TG das composições	75
Figura 44: Gráfico de DSC das composições fundidas após tempera rápida	77
Figura 45: Análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a composição 2.....	78
Figura 46: Gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2	79
Figura 47: Gráfico 2D extraído à 514 °C do gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2	80
Figura 48: Espectro IR do dióxido de carbono	80
Figura 49: Gráfico 2D extraído à 715 °C do gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2 (O autor, 2023).....	81
Figura 50: Espectro IR do monóxido de carbono	81

Figura 51: Termogramas DSC das composições 1 a 7 em diferentes taxas de aquecimento.....	85
Figura 52: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 1	87
Figura 53: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 2	88
Figura 54: Gráfico utilizando o método de Kissinger para o pico da composição 3 ..	88
Figura 55: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 4 (O autor, 2023).....	88
Figura 56: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 5	89
Figura 57: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 6	89
Figura 58: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 7	90
Figura 59: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 1.	91
Figura 60: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 2.	92
Figura 61: Gráfico utilizando o método de Osawa para os picos da composição 3 ..	92
Figura 62: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 4.	92
Figura 63: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 5.	93
Figura 64: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 6.	93
Figura 65: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 7.	94
Figura 66: Fração de cristalização ($J \cdot g^{-1}$) em função do tempo (s) para as composições cerâmicas.....	98
Figura 67: Gráficos com a taxa de cristalização ($dx/dt \cdot s^{-1}$) em função do tempo (s) para as composições cerâmicas	99
Figura 68: Dilatometria óptica das composições cerâmicas.....	103
Figura 69: Dilatometria óptica das composições cerâmicas, gráfico agrupado.....	104
Figura 70: Comparação densidades aparentes das composições cerâmicas, com destaque à densificação relativa.	106
Figura 71: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a densidade aparente das misturas tratadas por sinter-cristalização.	107
Figura 72: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a densidade aparente das misturas tratadas por 'splat-cooling'.	108

Figura 73: Variação de massa percentual Δm (%) das composições cerâmicas, gráfico agrupado	111
Figura 74: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por sínter-cristalização.....	113
Figura 75: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por 'splat-cooling'	113
Figura 76: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por sínter-cristalização.....	114
Figura 77: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por 'splat-cooling'.....	115
Figura 78: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao CH ₃ COOH das misturas tratadas por sínter-cristalização.	116
Figura 79: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao CH ₃ COOH das misturas tratadas por 'splat-cooling'.....	116
Figura 80: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao H ₂ O das misturas tratadas por sínter-cristalização.....	118
Figura 81: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao H ₂ O das misturas tratadas por 'splat-cooling'.....	118
Figura 82: Gráfico de análise estrutural por DRX dos experimentos por sínter-cristalização das composições cerâmicas.....	119
Figura 83: Gráfico de análise estrutural por DRX dos experimentos em <i>splat-cooling</i> das composições cerâmicas	120
Figura 84: Região vítrea para sínter-cristalização e <i>splat-cooling</i> , para as composições 3 e 5	121
Figura 85: Comparação de DRX entre os processos de sínter-cristalização e <i>splat-cooling</i> das composições cerâmicas	123
Figura 86: Microscopia eletrônica de varredura da composição 1, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	125
Figura 87: Microscopia eletrônica de varredura da composição 2, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	126
Figura 88: Microscopia eletrônica de varredura da composição 3, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	127
Figura 89: Microscopia eletrônica de varredura da composição 4, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	128

Figura 90: Microscopia eletrônica de varredura da composição 5, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	129
Figura 91: Microscopia eletrônica de varredura da composição 6, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	130
Figura 92: Microscopia eletrônica de varredura da composição 7, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE).....	131
Figura 93: Estereoscopia da composição fundida (material precursor), após quenching	132
Figura 94: Aparato experimental no entorno do cadinho de platina após o uso.....	134
Figura 95: Espectros de impedância das composições cerâmicas (tratados a 900 °C) em diferentes temperaturas de medição (25 °C a 200 °C)	137
Figura 96: Dependência da condutividade elétrica (σ') com a frequência para as composições cerâmicas (tratadas à 900 °C) em diferentes temperaturas de medição (25 °C a 200 °C)	141
Figura 97: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica das cerâmicas processadas por sinter-cristalizadas (Scr) e <i>splat-cooling</i> (Sc) em diferentes temperaturas (25 °C a 200 °C)	143
Figura 98: Exemplo de diagrama tipo Arrhenius para a condutividade iônica de cerâmicas condutoras por íons prata e por íons lítio.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de n para diferentes mecanismos de cristalização.....	35
Tabela 2: Planejamento de misturas tipo simplex	47
Tabela 3: Temperaturas de pico para a cristalização (T_p) para as composições para as taxas de resfriamento (2,5 a 50 °C·min ⁻¹	85
Tabela 4: Energias de ativação para as composições cerâmicas determinadas pelo método de Kissinger.....	90
Tabela 5: Energias de ativação para as composições cerâmicas determinadas pelo método de Ozawa	94
Tabela 6: Comparação entre as energias de ativação entre os métodos de Kissinger e Osawa	95
Tabela 7: Coeficientes de Avrami para as composições cerâmicas fundidas (η)....	100
Tabela 8: Densidade aparente das composições cerâmicas para os métodos de sinter-cristalização e <i>splat-cooling</i>	105
Tabela 9: Análise de variância para a densidade aparente das misturas tratadas por sinter-cristalização	107
Tabela 10: Análise de variância para a densidade aparente das misturas tratadas por 'splat-cooling'.....	108
Tabela 11: Variação de massa percentual Δm (%)	109
Tabela 12: Análise de variância para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por sinter-cristalização	112
Tabela 13: Análise de variância para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por ' <i>splat-cooling</i> '	112
Tabela 14: Análise de variância para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por sinter-cristalização	113
Tabela 15: Análise de variância para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por ' <i>splat-cooling</i> '	114
Tabela 16: Análise de variância para a durabilidade química ao CH ₃ COOH das misturas tratadas por sinter-cristalização	115
Tabela 17: Análise de variância para a durabilidade química ao CH ₃ COOH das misturas tratadas por ' <i>splat-cooling</i> '	115
Tabela 18: Análise de variância para a durabilidade química ao H ₂ O das misturas tratadas por sinter-cristalização	117

Tabela 19: Análise de variância para a durabilidade química ao H ₂ O das misturas tratadas por 'splat-cooling'	117
Tabela 20: Resultados de ICP-OES das composições cerâmicas fundidas, % mássico elementar	133
Tabela 21: Balanço estequiométrico do planejamento e do experimental	134
Tabela 22: Condutividade (σ') e energia de ativação da condução iônica (E_a) para as amostras tratadas por sínter-cristalização em 900 °C	138
Tabela 23: Condutividade (σ') e energia de ativação da condução iônica (E_a) para as amostras tratadas por <i>splat-cooling</i>	138

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL DA TESE	4
2. ESTRUTURA DA TESE	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. MATERIAIS CERÂMICOS CONDUTORES	4
3.2. VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO.....	7
3.3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA E DE CRISTALIZAÇÃO	13
3.3.1. Determinação da Tg e da Tc.....	14
3.4. VITROCERÂMICOS.....	18
3.4.1. Obtenção de vitrocerâmicos.....	19
3.4.2. Vitrocerâmicos baseadas em Si, Bi e Li.....	22
3.4.3. Tratamentos térmicos vs. condutividade em vitrocerâmicos	24
3.5. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASE	26
3.5.1. Diagrama de equilíbrio de fase de um componente	27
3.5.2. Diagrama de equilíbrio de fase binário.....	28
3.5.3. Diagrama de equilíbrio de fase ternário	30
3.6. CARACTERIZAÇÕES.....	33
3.6.1. Análises térmicas	33
3.6.1.1. Modelo de Avrami.....	35
3.6.1.2. Modelo de Kissinger e Ozawa.....	36
3.6.1.3. Dilatometria ótica.....	36
3.6.2. Estrutura.....	37
3.6.2.1. Morfologia.....	37
3.6.2.2. Difração de Raios X.....	38
3.6.3. Análise de composição por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP OES).....	38
3.6.4. Condutividade elétrica.....	39
3.6.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	39
3.6.4.2. Condução iônica em materiais cerâmicos	41

4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 OBTENÇÃO E ANÁLISE TÉRMICA DAS COMPOSIÇÕES.....	46
4.1.1. Composição	46
4.1.2. Mistura e homogeneização dos reagentes.....	47
4.1.3. Caracterização das composições.....	48
4.1.3.1 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)	48
4.1.3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria com FTIR dos gases (DTA/TG+FTIR).....	49
4.1.3.3 Estudo cinético	49
4.1.4. Diagrama de equilíbrio de fase	51
4.1.5. Conformação dos corpos de prova das misturas	51
4.1.6. Fusão das misturas	52
4.1.7. Tratamento térmico por têmpera.....	53
4.1.7.1 Tratamento térmico por têmpera rápida (quenching)	54
4.1.7.2 Tratamento térmico por têmpera lenta (splat-cooling).....	57
4.1.8 Corte e polimento.....	57
4.2. TRATAMENTO TÉRMICO.....	58
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES CERÂMICAS TRATADAS POR SPLAT-COOLING E SÍNTER-CRISTALIZAÇÃO.....	59
4.3.1. Difração de raios X (DRX)	59
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.3.3. Estereoscopia	60
4.3.4. Teste de durabilidade química	60
4.3.5. Dilatometria ótica.....	61
4.3.6 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	61
4.3.7 Densidade aparente (ρ_{ap}).....	62
4.3.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1. ETAPAS DE PROCESSAMENTO	65
5.1.1. Composição, mistura e homogeneização dos reagentes.....	65
5.1.2. Conformação das misturas de pós.....	66
5.1.3. Fusão das misturas	68
5.1.4. Tratamento térmico por têmpera.....	69

5.1.5. Sinterização das composições	70
5.1.6. Corte e polimento	71
5.2 CARACTERIZAÇÕES.....	72
5.2.1. Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria	73
5.2.2. Análise térmica diferencial e termogravimetria com FTIR dos gases desprendidos (DTA/TG+FTIR)	77
5.2.3. Estudo cinético	82
5.2.4. Dilatometria óptica.....	101
5.2.5. Densidade Aparente (ρ_{ap}).....	104
5.2.6. Durabilidade química.....	108
5.2.7. Difração de raios X (DRX)	118
5.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	124
5.2.9. Estereoscopia	131
5.2.10. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	133
5.2.11. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	135
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	145
6.1. CONCLUSÕES.....	145
6.2. SUGESTÕES.....	145
7. REFERÊNCIAS.....	146

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Dispositivos capazes de gerar, transmitir ou armazenar energia são temas há muito pesquisados. A busca na literatura usando palavras-chave como geração de energia, baterias, diodos, transistores etc. nas bases de dados de publicações científicas mostra mais de um milhão de publicações relacionadas a estes temas. Na base de dados da Elsevier, por exemplo, em pesquisa realizada em junho de 2023 havia 939.811 resultados de busca somente com a palavra-chave "geração de energia", com artigos sendo publicados e disponibilizados há décadas, mostrando a relevância do tema perante a comunidade acadêmica e por conseguinte, à sociedade como um todo.

Assim, além do notório interesse científico, há também uma demanda crescente por energia elétrica, que requer uma busca constante por materiais que possam compor os mais variados dispositivos de geração, transmissão e armazenamento. Dados da Economist Intelligence (EIU) mostram um crescimento da produção de energia solar fotovoltaica de mais de 10% nos últimos dez anos, ao mesmo tempo em que há uma estagnação na produção de energia proveniente de fontes menos limpas, o que está em consonância com o aumento da demanda global por energia elétrica limpa (Photo Media, 2023).

Um dos dispositivos utilizados para promover a foto eletricidade é o chamado diodo semicondutor, que é um dispositivo resultante da união de dois semicondutores, um do tipo P e outro do tipo N. Neste tipo de dispositivo um terminal que sai do semicondutor tipo P é denominado ânodo, enquanto o terminal que sai do semicondutor tipo N, cátodo (Rahman et al., 2021) (Mao et al., 2017). É necessário um bom entendimento dos tipos de materiais aplicáveis a diodos de junção p-n, incluindo os contatos elétricos feitos no diodo para que se possa avançar em termos de desenvolvimento e pesquisa nesta área.

Para dar suporte a estes dispositivos e compondo aparatos mais completos formando sistemas integrados, são necessárias camadas de diferentes materiais, dentre eles, materiais cerâmicos vítreos ou cristalinos que sejam condutores. O primeiro registro de pesquisa realizada desta vertente temática data de 1884 quando Warburg demonstrou a existência de condutividade de íons Na^+ em um vidro (Ingram, 1985).

Pesquisas vêm se intensificando, permitindo que novas tecnologias sejam desenvolvidas. Assim, a busca por materiais sólidos cristalinos, vítreos ou vitrocerâmicos, utilizando como ferramenta de caracterização elétrica processos eletroquímicos é uma necessidade quando se deseja levantar informações relevantes sobre suas propriedades, quais podem classifica-los como aplicáveis em tecnologias de transmissão, conversão ou armazenamento de energia.

Para materiais destinados à produção de eletrodos de estado sólido a partir de cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ é importante conhecer o seu desempenho e evolução microestrutural para melhor enquadrá-los quanto a sua aplicação. Estas informações são citadas tanto para materiais contendo ao menos um destes óxidos quanto para outras matrizes (Susuki et al., 1985) (Hasyim et al, 2017) (Das et al., 2023).

Os materiais cerâmicos podem ser condutores elétricos por dois modos, movimentação de elétrons ou íons. A condutividade pela movimentação de elétrons ocorre em alguns óxidos de metais de transição e acontece devido à formação de bandas de energia parcialmente preenchidas envolvendo elétrons das camadas de valência d ou f, enquanto que a condução iônica envolve o movimento de íons como portadores de carga em vez de elétrons (Lu et al., 2022) (Gharbi et al., 2019).

Como os íons são maiores que os elétrons, a condução iônica geralmente requer energia extra, geralmente na forma de calor, além de um caminho para os íons se moverem através do material sólido. Algumas das aplicações mais importantes de condutores iônicos incluem pequenas baterias de lítio de estado sólido, sensores de oxigênio e células de combustível de óxido sólido (Richerson & Lee, 2018).

Composições baseadas em óxidos de Li são estudadas na perspectiva da obtenção de materiais com boa mobilidade iônica, otimização térmica, densificação, entre outras propriedades (Dabas et al., 2020) (Konar & Jung, 2020) (Salman et al., 2017).

Além de composições com o uso do Li_2O baseadas em silicatos, composições que usam óxido de bismuto podem favorecer mudanças na condutividade iônica, muito importante em aplicações eletroeletrônicas e sensores diversos (Sallam et al., 2020) (Nassau et al., 1979) (Bikkulova et al., 2020).

O estudo das características de um material e ou de um método de obtenção pode ser aplicado atribuindo-se níveis às tendências características que provocam

alterações na condutividade elétrica, ainda mais quando há o domínio do controle microestrutural para formar estruturas cristalinas ou vítreas.

Na perspectiva da correlação entre o tipo de microestrutura do material cerâmico com sua condutividade, entre outras propriedades, esta pesquisa propõe o mapeamento de composições até então não exploradas de um diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, com base no controle microestrutural, determinado as características físicas do material resultante, tais como o tipo de microestrutura, e comportamento térmico e elétrico.

Foi utilizado um planejamento experimental de misturas para determinar a correlação entre as propriedades medidas para cada composição, as variáveis dependentes, com os percentuais dos óxidos de partida das composições baseadas no sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, sendo estas as variáveis independentes, de entrada.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a evolução microestrutural e propriedades elétricas de composições cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ em função do tratamento térmico utilizado.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a evolução microestrutural das composições obtidas em função do tratamento térmico;
- Estudar o efeito da concentração dos óxidos SiO_2 , Li_2O e Bi_2O_3 (variáveis independentes) sobre as propriedades das composições (variáveis dependentes) utilizando ANOVA e superfícies de resposta;
- Avaliar as propriedades elétricas de composições cerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ utilizando planejamento de misturas;
- Analisar a influência do tipo de tratamento térmico sobre a condutividade elétrica das composições estudadas;
- Definir os mecanismos de condutividade atuantes nos materiais estudados.

1.3. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL DA TESE

Em relação às contribuições originais do trabalho de tese desenvolvido para a área de materiais cerâmicos, pode-se citar:

- Uso de técnicas clássicas de processamento como resfriamentos rápido e lento para obtenção de cerâmicas com propriedades elétricas adequadas para a área de eletroeletrônica;

- Estudo dos mecanismos de condutividade elétrica de materiais cerâmicos obtidos a partir de composições com óxidos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ainda não explorado.

2. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em quatro partes organizadas da seguinte forma:

Na parte inicial é apresentada uma breve contextualização do tema, objetivo, descrição da organização da tese e estado da arte.

Na segunda parte é apresentado o procedimento experimental utilizado, com fluxogramas, tabelas e imagens dos materiais e equipamentos utilizados.

Na terceira parte são apresentados os resultados, sendo feita uma análise gráfica e sua discussão em relação a trabalhos similares encontrados na literatura.

Na quarta e última parte são apresentadas as conclusões, finalizando com o referencial bibliográfico utilizado.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica traz os conceitos e o estado da arte mais relevantes com referência aos materiais cerâmicos, propriedades físicas de interesse e as caracterizações usadas na pesquisa, fazendo uma abordagem simples e diretas sobre estas relações.

3.1. MATERIAIS CERÂMICOS CONDUTORES

Classificados como materiais inorgânicos, os materiais cerâmicos têm por convenção uma alta resistência elétrica, sendo muitas vezes usados como dielétricos

em diversas aplicações como isoladores elétricos nas áreas de eletrônica, óptica, biofísica, etc. (Pandey, 2019) (Wolfram, 2019). No entanto, algumas composições e determinados processos de fabricação podem conferir uma mudança nessa propriedade convencionalmente aceita.

Quando uma determinada composição apresenta íons alcalinos tais como Li^+ , Na^+ , K^+ , íons Ag^+ ou outro íon que apresente mobilidade na matriz cerâmica, responsáveis pela condução iônica, esse material será um condutor iônico (Jayasinghe et al., 1999) (Pogodin et al., 2023) (Wang et al., 2023). Tal mobilidade depende de fatores como o tipo de estrutura cristalina, grau de porosidade, tamanho e distribuição de tamanhos de grãos, entre outros.

Um material cerâmico que tenha em sua composição metais de transição como por exemplo o ferro ou vanádio, em condições físicas e químicas que possam propiciar a mudança no estado de oxidação, será um material condutor eletrônico (Jayasinghe et al., 1999) (Pogodin et al., 2023) (Chen et al., 2023). Tais condições de mudança de estado de oxidação podem ser ou não reversíveis (Yang et al., 2022).

Diferentes estados de oxidação de um metal fazem com que a condutividade eletrônica aconteça devido ao chamado salto entre elétrons, como por exemplo em centros com valência V^{4+} e V^{5+} no caso do vanádio (Jayasinghe et al., 1999). Nestes casos, os materiais cerâmicos podem ser condutores por um mecanismo de condução diferente do mecanismo proporcionado pela mobilidade iônica, havendo ainda, materiais dotados de condutividade regida pelos dois tipos, chamada de condutividade mista (Odekirk et al., 1982) (Kumar et al., 2023) (Kumar et al., 2022).

No trabalho de (Díaz-Marín, 2016) sistemas ternários apresentando além do formador de vidro, íons alcalinos ou Ag^+ e metais de transição em composições diversas foram classificados como condutores mistos, dando especial atenção a esses materiais de interesse, pois podem ser aplicados como materiais de catodo em pilhas e baterias do estado sólido (Gundale & Deshpande, 2018) (Chen et al., 2023) (Zhou et al., 2023).

Sistemas ternários contendo os óxidos de SiO_2 e Bi_2O_3 como formadores de rede e Li_2O como modificador de rede podem ter suas propriedades estudadas com base em operações unitárias simples de produção como mistura, tratamento térmico, moagem, prensagem etc.

A existência de um diagrama de fases específico para o sistema ternário SiO_2 - Li_2O - Bi_2O_3 com informações sobre o comportamento térmico da mistura destes três

componentes quando submetidos a um tratamento térmico de aquecimento até a temperatura de interesse do estudo seria uma ferramenta muito importante na construção da pesquisa, porém não foi encontrado.

Em pesquisa feita na base de dados Science Direct desde fevereiro de 2019 até o presente momento não foram encontrados trabalhos contendo um diagrama de fases do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$. No entanto, trabalhos utilizando ao menos um destes óxidos com outros materiais têm se mostrado promissores para uso em diversas aplicações (Qin et al., 2022) (Ur-Rehman et al., 2023) (Maeder, 2013) (Chinna Ram et al., 2017) (Widanarto et al., 2017) (Kumar et al., 2022).

Materiais cerâmicos baseados em silicatos são amplamente utilizados seja por sua performance físico-química ou pelo baixo custo. Estes óxidos foram estudados para sistemas cristalinos, vítreos e vitrocerâmicos (Goharian et al., 2015a) (Onderka et al., 2017) (Das et al., 2018) (Da Silva et al., 2019) (Li et al., 2020).

Os mecanismos de condutividade presentes em silicatos podem ser do tipo iônico, eletrônico ou misto (Mineshige et al., 2011) (Wójcik et al., 2019) (H. Li et al., 2020) (Ur Rehman et al., 2023b).

Sendo estudados desde os anos 1980, sistemas contendo Bi_2O_3 despertam interesse como eletrólitos em baterias de estado sólido (Levasseur et al., 1980) (Cahen et al., 1980) (Verkerk et al., 1982), e estudos mais recentes mostram potencial aplicação em muitas indústrias, especialmente em composições das chamadas cerâmicas pesadas especiais que são úteis em campos como óptica, supercondutores e em tecnologia nuclear, bem como para compostos cristalinos contendo Bi_2O_3 , fônica, lasers, condensadores de cerâmica, capacitores multicamada, dispositivos de memória e materiais piezoelétricos (Maeder, 2013) (Sutrisno et al., 2022) (Padhy et al., 2022) (Ye et al., 2023).

Composições utilizando o óxido de lítio Li_2O no sistema ternário $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_n\text{X}$ ($n=1$, $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$; $n=2$, $\text{X}=\text{SO}_4$) apresentaram condutividade na escala de 10^{-2} Scm^{-1} a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ comparando eletrólitos líquidos com eletrólitos sólidos em artigo publicado por (Ravaine, 1980) na década de 1980, para o qual se pode citar trabalhos mais recentes onde foram obtidas condutividades variando de $4,24 \times 10^{-4}$ à $2,85 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (Ahlawat et al., 2013), $1,4 \times 10^{-5}$ à $4,63 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (He & Xu, 2019).

Nesta linha, outro exemplo do uso do Li_2O são as baterias de íons de lítio (LIBs) baseadas em eletrólitos de estado sólido que têm atraído muita atenção por sua alta segurança e densidade de energia. Com isso (Chen et al., 2022) sinterizaram

cerâmicas constituídas por fase ortorrômbica, comparando as cerâmicas obtidas ($\text{Li}_{29}\text{Zr}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}$) em diferentes concentrações de oxigênio atmosférico, conseguindo condutividade de $1,03 \times 10^{-3}$ e $4,41 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ à temperatura ambiente, em atmosfera deficiente em oxigênio e ao ar, respectivamente.

No trabalho de (Díaz Marín, 2016) são citados ternários que utilizaram o Li_2O com outros óxidos formando sistemas como $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$, entre outros, reforçando a ideia de que materiais de condução mista onde a condução iônica é realizada por íons lítio são interessantes para aplicações como um material de catodo, pois como o lítio é um material leve e muito eletropositivo, torna-se um candidato possível para compor baterias.

Comparando materiais cerâmicos, em estudos feitos com o sistema binário $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, pesquisadores fizeram contrapontos entre materiais vítreos e cristalinos, sendo destacados nos materiais vítreos a ausência de contorno de grão, controle sobre a manipulação de histórico térmico, fraca condutividade eletrônica frente à condutividade iônica, possibilidade de se trabalhar na fabricação de filmes finos e por fim, a trabalhabilidade do material vítreo, mostrando como esses materiais vêm sendo investigados (Tomozawa e Cordaro, 1980).

Para materiais cerâmicos cristalinos, alguns aspectos como o tipo de estrutura e a composição são considerados importantes na condução de trabalhos que buscam entender os mecanismos de condutividade atuantes (Verma et al., 2020) (Shah et al., 2023) (Pogodin et al., 2023).

3.2. VITRIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

Para a comunidade acadêmica e para grande parte daqueles que possuem algum entendimento sobre materiais vítreos é comum a definição destes materiais como sólidos amorfos que fluem como um líquido. De certa forma esta definição é bastante plausível haja visto suas características.

Um material vítreo possui características dos materiais sólidos e dos materiais líquidos, o que dificulta uma definição clara do material. Na publicação feita por (Zanotto & Mauro, 2017), uma nova definição é dada para o vidro como sendo:

Um material em estado de não-equilíbrio, não-cristalino, que tem aparência de um sólido por um curto período, mas continuamente fluindo para o estado líquido. Em um nível mais avançado, o vidro é dado como um estado de

matéria em não-equilíbrio, não-cristalino, que exhibe uma transição vítrea (Zanotto & Mauro, 2017).

Uma outra forma de se pensar sobre o conceito de materiais vítreos seria com base em literaturas não tão recentes que abordam ao menos três definições possíveis, microscópica, que envolve um mapeamento da estrutura vítrea de não-equilíbrio para estruturas líquidas de equilíbrio comparáveis; macroscópica, ao representar os valores das propriedades de um vidro em termos de estados de equilíbrio com valores de propriedades configuracionais equivalentes; e cinética, onde as temperaturas fictícias são usadas para representar os vários modos de relaxamento dentro do material (Mauro et al., 2009)(Das et al., 2018).

Com base na definição microscópica há a possibilidade de se escrever um modelo mecânico estatístico simplificado do estado vítreo de não-equilíbrio em termos de uma combinação linear de estados líquidos de equilíbrio (Mauro et al., 2009).

Os materiais vítreos podem ser obtidos a partir dos três estados da matéria, em fase sólida, líquida e gasosa. A obtenção por fase sólida é dada pela aplicação de irradiação ou pressão, sendo métodos que demandam grande quantidade de energia (Yu et al., 2023) (Golubev et al., 2022).

Por irradiação de fase sólida, os defeitos na rede cristalina do sólido ocorrem com a interação entre partículas ionizantes de alta energia ou nêutrons rápidos, causando desordem na estrutura (Yu et al., 2023).

Em processos para a obtenção de materiais vítreos por pressão de fase sólida são aplicáveis métodos por cisalhamento como moagem mecânica até que sua estrutura seja destruída e, ainda, métodos onde são aplicadas pressões altíssimas, superiores a 350 kbar (Golubev et al., 2022) (Lee et al., 2022).

A obtenção de materiais vítreos a partir de fase líquida ocorre com o congelamento rápido de um material em estado líquido pelo rápido resfriamento (Glass & Nassau, 1980) (Mori et al., 2014).

Para muitos materiais inorgânicos como os óxidos e minerais, por exemplo, isto ocorre após os mesmos serem aquecidos a temperaturas acima de sua transição vítrea, normalmente a altas temperaturas, dependendo do material, acima de 1000 °C (Yonesaki et al., 2011) (Nazih et al., 2023). Assim, um material líquido sob um congelamento contínuo a partir de uma temperatura bem acima da temperatura de solidificação pode ou não se cristalizar, dependendo da taxa de resfriamento.

Mesmo com altas taxas de resfriamento muitos materiais apresentam frações cristalizadas, com formações em meio à massa vítrea. Há, por outro lado, substâncias que fundem dando origem a líquidos com altas viscosidades, da ordem de 10^5 a 10^7 dPas⁻¹. Se tal líquido for mantido um pouco abaixo de seu ponto de solidificação, a tendência é de ele cristalizar lentamente, porque a fase cristalina é termodinamicamente mais estável do que a do líquido super-resfriado (Nascimento & Watanabe, 2000) (Nazih et al., 2023).

Para uma taxa muito lenta, é possível haver cristalização, mas se for muito rápida ela pode ser evitada. Tudo isto depende do material. Durante o resfriamento nota-se que a viscosidade do líquido aumenta até se tornar tão alta que o produto final tem todas as características de um sólido. Quando um líquido solidifica sem se cristalizar é costume dizer que se forma um *vidro*, ou que *vitrifica*, ou ainda, que passa para um estado vítreo (Nascimento & Watanabe, 2000) (Nazih et al., 2023).

Abordando a questão dos componentes formadores de materiais vítreos, pode-se dizer que existem três grupos de óxidos capazes de proporcionar as condições de organização estrutural requeridas à formação de materiais de interesse, que são os formadores, modificadores e estabilizadores de rede (Jiusti et al., 2020) (Nazih et al., 2023).

Além das características relacionadas à viscosidade, a concentração destes componentes no banho de fusão exerce papel fundamental no processo de formação do material, favorecendo a formação de fases vítreas ou cristalinas (Tagiara et al., 2021) (Nazih et al., 2023).

Os formadores de rede possuem baixa entropia de fusão, quando na temperatura de fusão o sólido e o líquido apresentam estruturas similares (Marçal, 2011) (Jiusti et al., 2020).

Para que um material seja um formador de rede é necessário que se enquadre em algumas regras para que proporcione a formação de sólidos estruturalmente organizados:

- a) Em caso de átomos metálicos, aqueles com menor número de oxidação são favorecidos.
- b) Oxigênios presentes não podem ser compartilhados com mais de dois cátions.
- c) Poliedros devem se ligar por seus vértices, não por arestas ou faces.

d) No mínimo três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros (Zachariasen, 1945).

Os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 devem ser destacados como verdadeiros formadores de reticulado, pois são capazes de formar sólidos não-cristalinos sozinhos. Os óxidos As_2O_3 e Sb_2O_3 são também formadores de reticulado, mas só produzirão sólidos não-cristalinos se forem submetidos a altas taxas de resfriamento. Os óxidos TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 podem funcionar como formadores de reticulado (Paul, 1982) (Moawad et al., 2009) (Bradtmüller et al., 2021).

Cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores de rede e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a sua viscosidade (Matsinhe, 2012) (Sun et al., 2015) (Brand et al., 2023).

A Figura 1 mostra como o fenômeno acontece na rede cristalina quando há a inserção de Na_2O na estrutura do SiO_2 . Com ela pode-se visualizar o que acontece no arranjo cristalino havendo a presença de modificadores de rede.

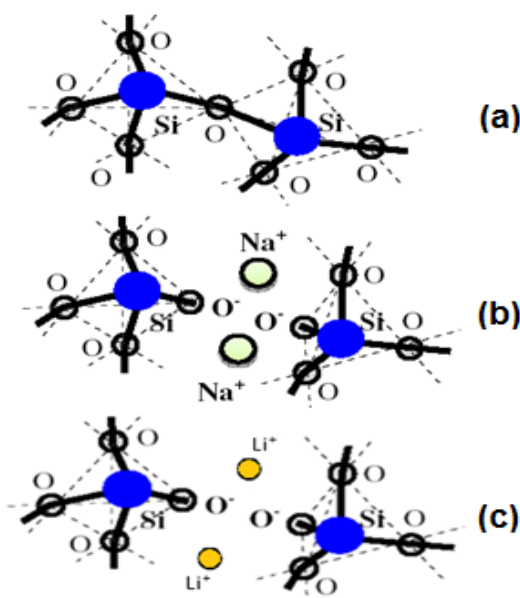


Figura 1: Estrutura cristalina da sílica (a), estrutura cristalina da sílica com presença de Na (b) e estrutura cristalina da sílica com presença de Li (c). Adaptado de (Matsinhe, 2012).

Nesta pesquisa foi usado o Li_2O como modificador de rede, que assim como na representação apresentada na Figura 01c, terá o íon Li^+ fornecido por seu óxido

exercendo o mesmo papel do íon Na^+ , modificando a rede cristalina do Si ao se posicionar nos espaços existentes entre a rede cristalina.

A intensidade do campo está relacionada à ionicidade das ligações de óxido de metal, pois as ligações envolvendo componentes com baixa intensidade de campo possuem grandes quantidades de caráter iônico, e ligações de alta intensidade de campo têm mais covalência ou direcionalidade para seu ambiente de ligação (Calahoo & Wondraczek, 2020).

A estabilidade química é alcançada adicionando um terceiro componente importante, os chamados estabilizadores, também conhecidos como intermediários, que podem servir tanto para formadores de rede quanto para modificadores. Esses óxidos têm um impacto adicional nas propriedades ópticas do material, especialmente o óxido de chumbo, que foi usado extensivamente nos tempos antigos a fim de alcançar altos índices de refração. Dentre os mais utilizados estão os óxidos Al_2O_3 , PbO , CaO , PoO , SnO , CdO , TiO_2 , BeO , ZrO_2 , FeO , Fe_2O_3 , NiO e CoO (Gerhard, 2018).

Nesta pesquisa não foram utilizados estabilizadores de rede, pois a intenção da pesquisa foi verificar a influência dos três óxidos sobre as propriedades obtidas, deixando a utilização de óxidos estabilizadores como sugestão para trabalhos futuros.

Em uma breve abordagem sobre as técnicas de obtenção de materiais desprovidos de estrutura cristalina, a têmpera se apresenta como sendo uma técnica amplamente utilizada na obtenção de materiais vítreos por fase líquida (Glass & Nassau, 1980) (Fetzer et al., 2021) (Wang et al., 2023).

A têmpera após a fusão é uma técnica tradicional de fabricação de vidro, e é resumidamente aplicada como parte integrante da sequência de etapas operacionais como por exemplo mistura de matérias-primas, aquecimento a uma temperatura geralmente superior a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e, após, a têmpera da massa fundida (Gerhardt & Boccaccini, 2010) (Chang et al., 2023).

Existem outros métodos usados para a obtenção de materiais vítreos por fase líquida como reações de precipitação e co-precipitação, rota sol-gel, reações de polimerização, eliminação de um solvente e deposição eletrolítica (Min et al., 2023) (Zhou et al., 2022) (Boonlakhorn et al., 2022) (Cruz et al., 2023) (Niu et al., 2019) (Liu et al., 2023) (Igbari et al., 2015) (Saw et al., 2019) (Wang et al., 2019) (Fu et al., 2022).

No presente estudo foi utilizado a técnica de têmpera após a fusão como primeira etapa para a obtenção de um material precursor ao processo de sinterização, e de forma direta por *splat cooling*.

Por se tratar de uma técnica relativamente simples de ser executada, possibilita o controle da formação estrutural do material desejado, na tentativa de congelar a estrutura em sua forma desordenada para que se possa ainda, fazer os estudos cinéticos (Wang et al., 2023).

O terceiro meio de obtenção de materiais vítreos é pela formação de uma fase gasosa, onde ocorre a condensação de vapor sobre um substrato, promovendo a formação de filmes finos de estrutura desordenada.

Em se tratando de deposição de materiais gasosos por condensação são conhecidas quatro diferentes técnicas, a evaporação térmica, pulverização catódica (*sputtering*), deposição química (CVD) e depósitos maciços (Saravanan et al., 2022) (He et al., 2023) (Luan et al., 2021).

O esquema da Figura 2 mostra as tecnologias usadas para a formação de filmes finos para os quais a grande maioria se dá por fase gasosa.

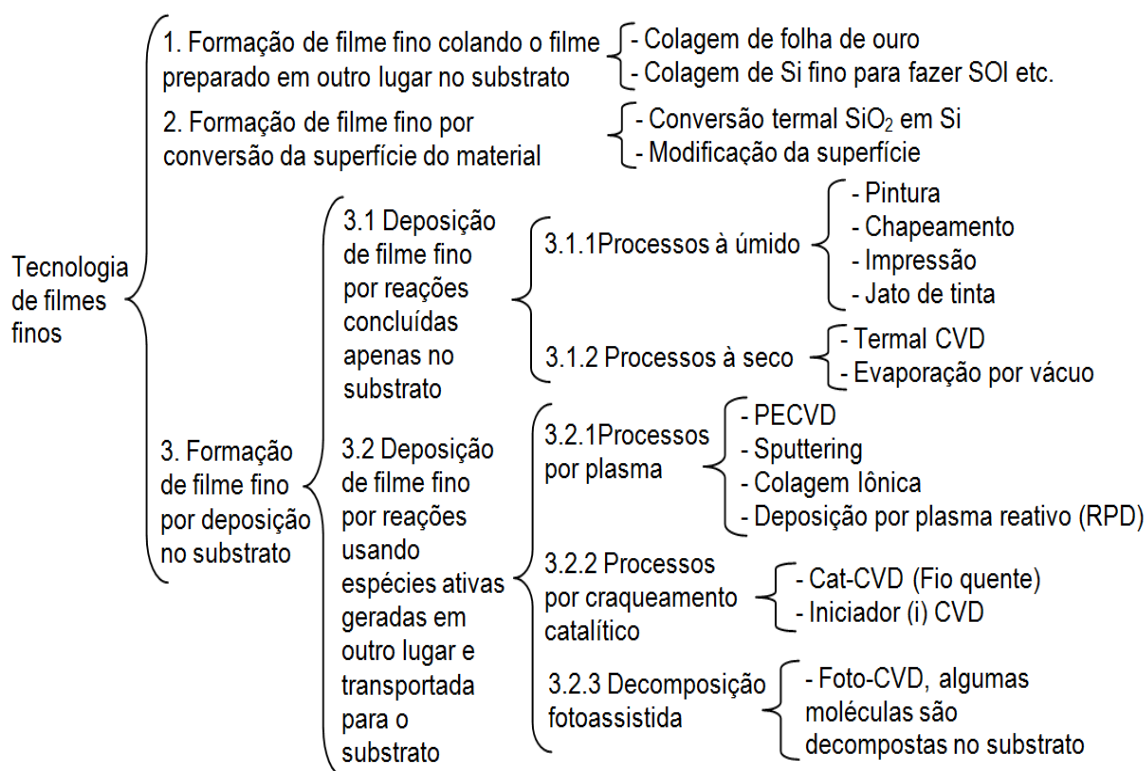


Figura 2: Tecnologias de filme fino, SOI e PECVD são abreviações de silício no isolador e deposição química de vapor aprimorada por plasma, respectivamente. Adaptado de (Saravanan et al., 2022).

Considerando os sistemas formadores de materiais vítreos e seus processos de obtenção, nesta pesquisa a tecnologia empregada e os sistemas de resfriamento são considerados as opções mais baratas e simples se comparadas com métodos por fases gasosas e/ou por formação de filmes finos.

A escolha do sistema formador de rede SiO_2 deu-se por sua versatilidade e características físico-químicas, enquanto o modificador de rede Li_2O entra como um material fundente de alta energia, reduzindo a temperatura de fusão do sistema, além de aumentar a disponibilidade de íons livres que proporcionam assim, maior mobilidade iônica ao sistema.

O Bi_2O_3 pode assumir a função de formador quanto modificador de rede, além de desempenhar a função de densificador, aumentando a densidade do material a ser obtido, que a depender da aplicação, pode não ser uma característica tão interessante quando por exemplo, se deseja um produto leve.

É importante conhecer a sinergia do sistema ternário escolhido para que se possa realmente entender suas características e apontar possíveis aplicações ou até mesmo para nortear novos trabalhos e novas linhas de pesquisa.

3.3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA E DE CRISTALIZAÇÃO

A temperatura de transição de um material vítreo T_g refere-se a uma temperatura onde o tempo de observação de um experimento t_{obs} é da mesma ordem do tempo médio de relaxamento estrutural t_R do líquido super-resfriado, ou seja, $t_{\text{obs}} \sim t_R$. De acordo com a relação de Maxwell, $t_R = \eta(T)/G_0$, onde η é a viscosidade de equilíbrio e G_0 é o módulo de cisalhamento de frequência infinita, que quase não muda com a temperatura. Portanto, na T_g a razão t_R/t_{obs} , o conhecido número de Deborah, é a unidade. O tempo de relaxamento estrutural depende fortemente da composição do material e da temperatura (Zanotto & Mauro, 2017).

A concepção do número Deborah foi introduzida por Reiner em 1964 durante o 4º Congresso Internacional de Reologia; o nome remonta a uma história da Bíblia. Em Juízes 5, versículo 5, a Profetisa Deborah afirma na língua original: "As montanhas correram diante do Senhor". Deborah sabia ao menos duas coisas. Em primeiro lugar, que as montanhas fluem, como tudo flui, e em segundo lugar, que fluam diante do Senhor, e não diante do homem, pela simples razão de que o homem em sua curta vida não pode observar esse

fluxo, enquanto o tempo de observação de Deus é infinitamente longo (Stevens, 1971).

Pode-se, portanto, definir um número adimensional, o número de Deborah como na equação:

$$D = \frac{\text{tempo de relaxamento}}{\text{tempo de observação}} \quad (\text{eq.1})$$

A diferença entre sólidos e líquidos é então definida pela magnitude de D .

As fases termodinâmicas são diferentes formas de equilíbrio aparente da mesma substância sendo fisicamente homogênea e, na ausência de campos externos seus parâmetros termodinâmicos são os mesmos em cada parte do volume por ela ocupado.

A definição dada por Gibbs implica que uma fase é caracterizada por uma equação de estado bem definida e que diferentes fases termodinâmicas podem coexistir em contato mútuo de equilíbrio com as fases coexistentes divididas por fronteiras interfaciais, onde as propriedades termodinâmicas da substância mudam abruptamente (Schmelzer & Gutzow, 2011).

A transformação de uma substância de uma fase para a outra é chamada de transição de fase (Bradtmüller et al., 2018) (Ahmad et al., 2020).

3.3.1. Determinação da T_g e da T_c

As técnicas associadas à determinação da temperatura de transição vítrea T_g e de cristalização T_c são principalmente a calorimetria exploratória diferencial (DSC), dilatometria e medidas de condutividade elétrica.

O uso de medidas de condutividade elétrica é uma forma interessante de se trabalhar para a determinação da T_g , cujo método consiste na medida de resistência R (ou condutividade σ) de um espécime como função da temperatura T .

A curva $\log R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ proporciona o delineamento de um desvio bem marcante que permite a determinação da T_g e é apresentado na Figura 3 como um exemplo do

comportamento gráfico de como ocorre este fenômeno (Nascimento & Watanabe, 2000).

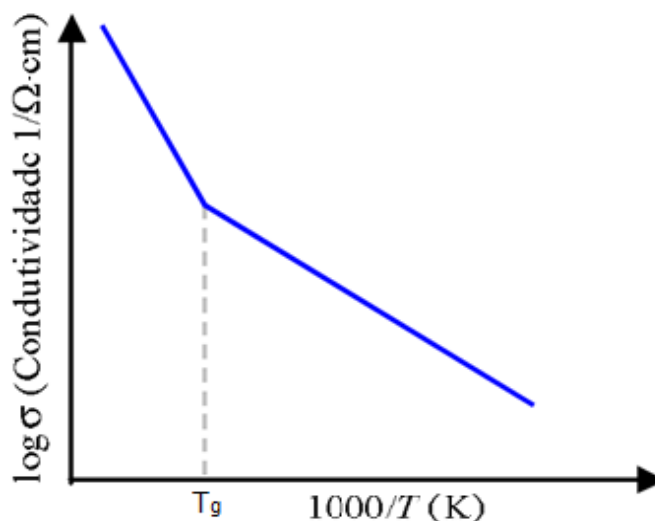


Figura 3: Determinação da T_g por medidas de condutividade elétrica (Adaptado de Nascimento & Watanabe, 2000).

Também é possível a determinação da T_g pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) como forma de comparação à técnica por medidas de condutividade elétrica e, além da T_g , também é possível a determinação da T_c com o uso de DSC (Ahmad et al., 2020) (Pawaria et al., 2023).

Nesta pesquisa também foi usada a técnica de DSC para a determinação de alguns parâmetros termodinâmicos e cinéticos como transformações de fase, energia de ativação, índice de Avrame etc. (Cicconi et al., 2022) (Alencar et al., 2021).

É difícil determinar o intervalo em que acontece o fenômeno da fusão em sistemas binários, ternários ou mais complexos sem o uso de técnicas adequadas para esta função.

O uso da técnica de DSC proporciona condições muito controladas para a determinação e estabelecimento de um diagrama de fase, que pode apresentar informações relacionadas ao comportamento de fusão e solubilidade do sistema em estudo (Tošković et al., 2019).

O diagrama apresentado na Figura 4 (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005) é composto de um sistema binário no qual é possível observar uma curva característica de fusão de dois componentes, A e B.

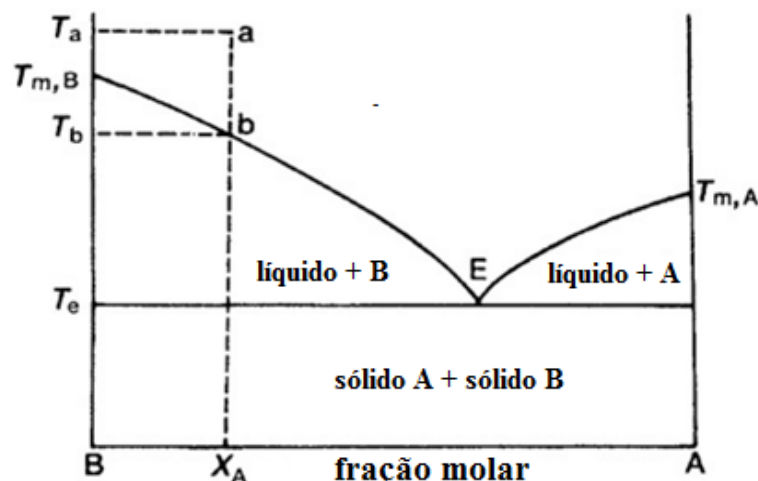


Figura 4: Diagrama de fase de um sistema binário A e B
Adaptado de (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005).

Para a construção de uma boa curva de análise térmica é importante que os componentes de uma composição estejam bem misturados, homogêneos o suficiente para evitar que ocorram processos de volatilização ou oxidação antes do ensaio ou de forma heterogênea (Battezzati et al., 1984) (Belyaev et al., 2014) (Madhuri et al., 2023).

Com uma fusão completa da mistura pode-se conseguir uma boa homogeneização. O material fundido pode seguir para um congelamento da estrutura pelo processo de têmpera, com o qual se estudam as transformações de fase durante o aquecimento, ou analisando as transformações de fase durante o resfriamento do material fundido (Starink & Gregson, 1995) (Belyaev et al., 2014).

O gráfico de DSC representando uma curva em um processo de resfriamento é apresentado na Figura 5 e mostra os picos de cristalização produzidos por diferentes razões entre as frações dos componentes hipotéticos A e B (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005).

É possível acompanhar o deslocamento e a evolução dos picos relacionados a cada componente do sistema. Esta evolução deve acontecer de forma espelhada quando se opta pela avaliação da curva de DSC durante o processo de aquecimento, com o qual se evita problemas de super-resfriamento (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005).

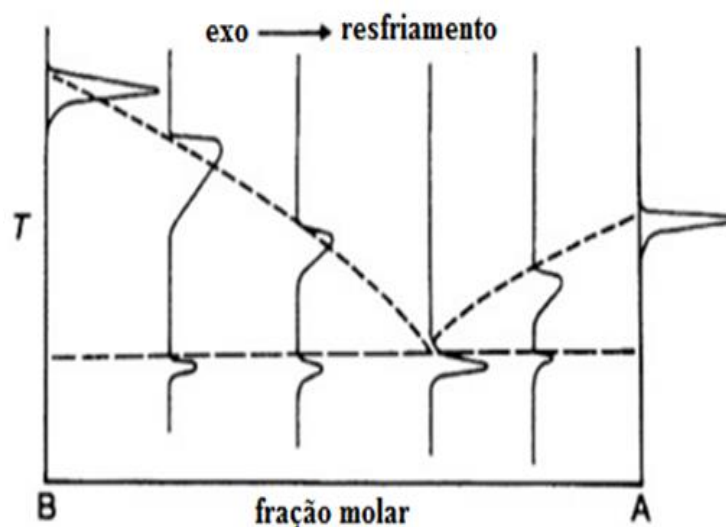


Figura 5: Picos de cristalização em diferentes razões dos componentes A e B Adaptado de (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005).

Estudando a microestrutura de vitrocerâmicos condutores por íon lítio (Cruz & Rodrigues, 2007) utilizaram a técnica de DSC e puderam determinar tanto a temperatura de transição vítrea T_g quanto também a temperatura de cristalização, Figura 6. Em seu estudo, foi necessário ampliar a região de deslocamento da linha de base no sentido endotérmico para que fosse possível a determinação da T_g , pois devido ao efeito de escala este deslocamento era bem sutil.

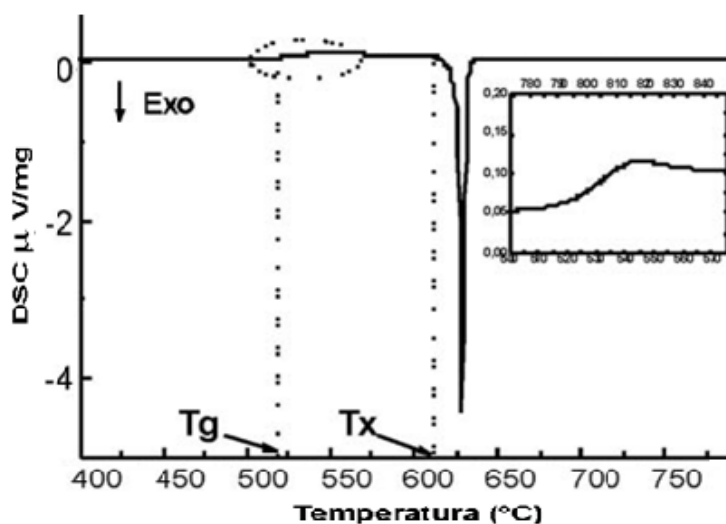


Figura 6: DSC de uma vitrocerâmica mostrando sua T_g Adaptado de (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005).

Assim como nos trabalhos de (Das et al., 1994) (Dabas et al., 2020) (Savvova et al., 2018), entre outros, a determinação da T_g possibilitou o entendimento de fenômenos correlacionados diversos, como correlações com propriedades estruturais, morfológicas e elétricas.

3.4. VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos são uma classe de materiais cerâmicos obtidos por nucleação controlada e que constituem vidros cristalizados. Sua obtenção é baseada em tratamentos térmicos (Feng et al., 2016) (Shi et al., 2019) (Sun et al., 2023) (Markiewicz et al., 2023).

Para que a cristalização de um material vitrocerâmico aconteça de forma eficiente, o domínio das condições de nucleação é essencial para o desenvolvimento de grãos finos, bem distribuídos, com total preenchimento dos espaços vazios, falhas ou porosidade (Wolfram Höland, 2019) (Cholin et al., 2022) (Pawaria et al., 2023).

O processo de nucleação ocorre com base na origem dos núcleos formados, que podem ser do tipo volumétrica ou superficial conforme Figuras 7a e 7b respectivamente. Na primeira, os embriões se formam no volume, enquanto na segunda eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção ao volume do vidro.

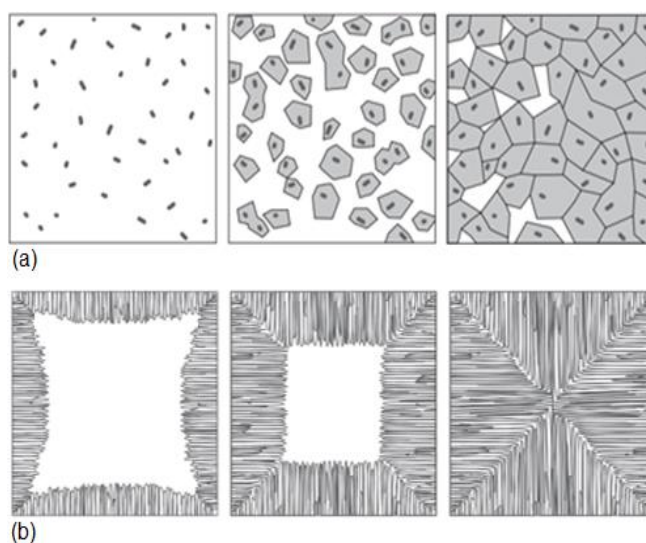


Figura 7: Cristalização por nucleação do tipo volumétrica (a) e superficial (b) Adaptado de (Wolfram Holand, 2019).

A variabilidade no grau de cristalinidade dos materiais vitrocerâmicos pode oscilar de alguns ppm a 100%, sendo este material conceituado como vitrocerâmico mesmo com um grau de cristalização mínimo. Com sua já citada baixa porosidade, sua formação interfere nas propriedades elétricas já que apresenta o mesmo volume que um vidro de mesma composição, porém com uma maior densidade (Muñoz, 2020).

3.4.1. Obtenção de vitrocerâmicos

Um material vitrocerâmico é obtido com base na pureza e homogeneidade das composições. Quanto à pureza, o precursor pode ser desde um precursor grau analítico com elevado grau de pureza, grau comercial ou até mesmo com a obtenção dos precursores como etapa anterior a um processo produtivo mais amplo.

A escolha dos precursores a serem utilizados em um trabalho de pesquisa depende das propriedades que se deseja ao produto final e se as impurezas ou defeitos estruturais interferem ou não nessas propriedades (Feng et al., 2016) (Cholin et al., 2022).

A homogeneidade das misturas é outro ponto importante, pois caso as matérias-primas não estejam suficientemente homogêneas podem ocorrer regiões do material com composições diferentes. Durante a etapa de homogeneização e mistura deve haver, então, um nível de cuidado significativo na manipulação das matérias-primas, por ser uma etapa propensa à possíveis contaminações (Das et al., 2018).

Uma das formas de garantir uma boa homogeneidade da mistura é levá-la à fusão e resfriar rapidamente o material fundido, obtendo um vidro precursor (Belyaev et al., 2014) (Sun et al., 2023).

Os materiais vítreos são materiais que estão em um estado de desordem estrutural elevado, termodinamicamente metaestável, e por isso tendem a se cristalizar para reduzir seu estado energético e chegar ao equilíbrio termodinâmico (Feng et al., 2016) (Sengupta et al., 2022).

A transformação do estado mais energético para um estado de menor energia é representada graficamente pela técnica de DSC como um evento exotérmico, por vezes intenso, como demonstrado no exemplo da Figura 8 e que corresponde a picos de cristalização T_c (Karpukhina et al., 2014).

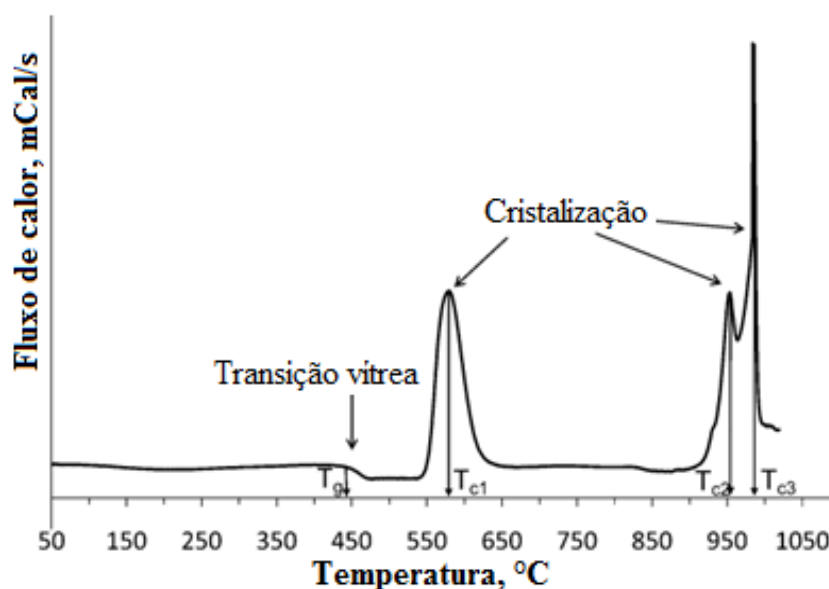


Figura 8: DSC de vidro mostrando a T_g e três picos de cristalização T_{c1} , T_{c2} e T_{c3} . Adaptado de (Karpukhina et al., 2014).

Partindo de um vidro como material precursor de vitrocerâmicos, é possível pontuar dois momentos distintos característicos de uma cristalização controlada. Em um primeiro momento ocorre o fenômeno chamado nucleação, seguindo para um segundo momento com o crescimento destes núcleos formando estruturas organizadas, os cristais (Shi et al., 2019) (Duan et al., 2020) (Thakur et al., 2023) (Sun et al., 2023).

Em uma cristalização, durante o tratamento térmico, é necessário que se faça uma terceira condição de processo ao término da etapa de cristalização, o recozimento, que tem a única finalidade de aliviar as tensões residuais. Estas etapas estão representadas e são mostradas em função do tempo e da temperatura na Figura 9 (Vomacka, 1996) (Markiewicz et al., 2023).

O fenômeno da cristalização acontece de forma controlada quando há condições de alta frequência de nucleação, de maneira homogênea em todo o corpo amostral, e com a uniformidade no tamanho dos cristais em crescimento (Vomacka, 1996) (Goharian et al., 2015).

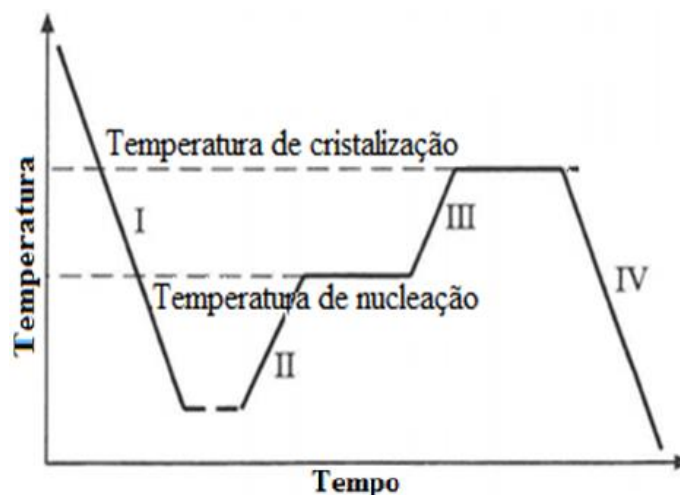


Figura 9: Vidro precursor, nucleação, cristalização e recozimento Adaptado de (Vomacka, 1996).

O crescimento de grão pode ser conduzido por tratamento térmico simples, onde o fenômeno ocorre pelo crescimento de núcleos atérmicos ou estáveis na T_c , ou por tratamento térmico duplo quando se submete o vidro precursor a uma etapa de nucleação, um pouco abaixo da temperatura de cristalização (Goharian et al., 2015) (Ahmad et al., 2020).

Para obter vitrocerâmicos com tamanho de grão pequeno, a aplicação de tratamentos térmicos com longos tempos de nucleação é requerida para que se possa promover uma alta densidade de núcleos. Vitrocerâmicos com maiores tamanhos de grão são esperados quando se empregam tempos de nucleação curtos, que levam a menores densidades de núcleos. Muitas das propriedades mecânicas, elétricas e ópticas das vitrocerâmicos são influenciadas em grande parte pelo tipo de microestrutura que apresentam (Muñoz, 2020).

A Figura 10 representa a diferença do tipo de crescimento e formação dos grãos em função do tempo. O conhecimento deste fenômeno é útil quando esta diferença pode ser relacionada à variação de outras propriedades de interesse como por exemplo as características elétricas (Goharian et al., 2015) (Sengupta et al., 2022).

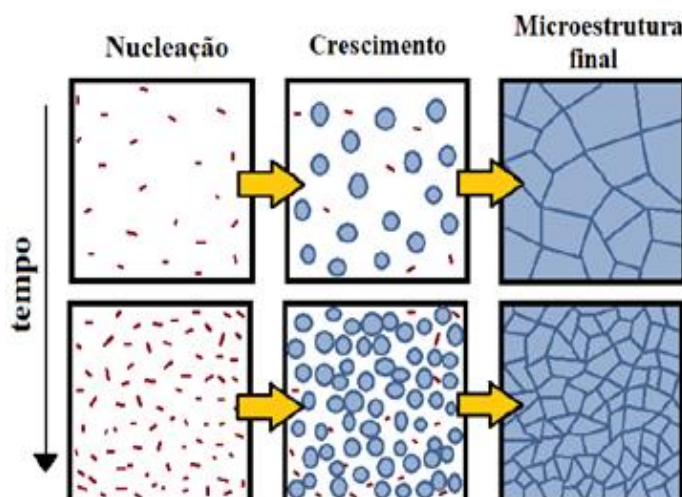


Figura 10: Tempo de nucleação de vidrocerâmicos para uma mesma temperatura Adaptado de (Goharian et al., 2015).

A nucleação pode ser do tipo superficial ou volumétrica e ocorre de duas maneiras: homogênea e heterogênea (Widanarto et al., 2017) (Moriceau et al., 2021) (Cicconi et al., 2022). Homogênea quando o sítio inicial que forma os núcleos é da mesma constituição dos cristais que sobre ele crescem (Feng et al., 2016) (Moriceau et al., 2021). A nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, tais como contornos de fases, interfaces cristal-líquido, inclusões, discordâncias ou partículas de impurezas existentes no material (Nascimento, 2004) (Bradtmüller et al., 2018) (Thakur et al., 2023).

Nesta pesquisa esperava-se obter materiais vítreos e/ou vidrocerâmicos, onde a nucleação fosse do tipo superficial heterogênea devido à probabilidade de ocorrência de falhas estruturais, pouco tempo de nucleação e impurezas inerentes de todas as etapas do processo, porém, foram obtidos materiais cristalinos.

3.4.2. Vidrocerâmicos baseadas em Si, Bi e Li

Vidrocerâmicos são materiais ideais para aplicações em fotônica, principalmente devido à facilidade de manipulação de suas propriedades químicas e físicas (Aquino et al., 2013) (Tran et al., 2021).

As composições dos vidros podem ser formuladas dependendo do tipo de utilização desejada, por exemplo, vidrocerâmicos à base de fluoretos são empregados como amplificadores ópticos em telecomunicação ou na fabricação de lasers (Fathi et

al., 2005) (Bilandžić et al., 2017) (Soleymani Zarabad & Rezvani, 2017) (Luo et al., 2020) (Li et al., 2021).

Materiais vitrocerâmicos contendo calcogenetos são a base para a fabricação de dispositivos operando na região do infravermelho médio, os quais podem ser usados, por exemplo, como lentes de câmeras de visão noturna (Cao et al., 2021) (Fu et al., 2022) (Bavafa & Rezvani, 2023).

Na família dos vitrocerâmicos óxidos existem duas classes principais de materiais com aplicações distintas: vitrocerâmicos à base de sílica (SiO_2) e vitrocerâmicos à base de óxidos de metais mais densos tais como, Sb, Bi, Pb, W, Ga, Ge, Te etc. (Yilin et al., 2021) (Souza et al., 2021) (Zou et al., 2022).

A classe dos vidros à base de sílica são os mais importantes comercialmente e incluem aplicações que vão desde a preparação de vidros para laboratório até a utilização como fibras ópticas ou redes de Bragg (Zhang et al., 1999) (Lancry et al., 2012) (Saliminia et al., 2014) (Cicconi et al., 2017) (Takefuji & Kawabata, 2020) (Lu et al., 2023) (Ghosh & Mandal, 2023).

A classe dos vitrocerâmicos à base de óxidos de metais pesados vem emergindo como um importante elo que permite diversas aplicações especiais, principalmente no campo da fotônica (Bregadiolli et al., 2012) (Yilin et al., 2021) (Tekin et al., 2022) (Kassab et al., 2022) (Ticha & Tichy, 2022).

Outro exemplo da aplicação de materiais vítreos é como material para eletrodos e painéis de tela de plasma de camada dielétrica capaz de reduzir a ocorrência de amarelecimento em painéis de telas de plasma de alta qualidade de imagem usando materiais obtidos pelo processamento de vitrocerâmicos baseados nos componentes óxidos Bi_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , ZnO e Al_2O_3 (Neyagawa et al., 2004) (Rajagopal, 2007) (Zhou et al., 2016) (Lin et al., 2019) (Srikanth et al., 2022).

Os vitrocerâmicos podem combinar as propriedades da cerâmica cristalina com as dos vidros, exibindo uma combinação atrativa de propriedades físicas, químicas e mecânicas desejadas, assim encontrando múltiplas aplicações domésticas e tecnológicas (Aquino et al., 2013) (Tran et al., 2021) (Markiewicz et al., 2023).

Um exemplo diferenciado da aplicação de materiais vítreos são algumas cerâmicas vítreas que estão atraindo grande atenção na odontologia protética por causa de suas propriedades mecânicas projetáveis combinadas com translucidez adequada e excelente biocompatibilidade (Kontonasaki et al., 2008) (Souza et al., 2018) (Li et al., 2021) (Sutejo et al., 2023).

Atualmente, as vitrocerâmicos de dissilicato de lítio com base no sistema de materiais $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ têm sido um tipo importante de vitrocerâmicos disponíveis comercialmente para aplicações odontológicas (Moro et al., 2017) (Li et al., 2021) (Yamamoto et al., 2022) (Al-Haj Husain et al., 2022).

Composições com variadas concentrações do sistema $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ e outros óxidos foram estudadas e verificou-se que a formação de vidro ocorre amplamente em sistemas Li_2O com Al_2O_3 , Ga_2O_3 e Bi_2O_3 e em composições mistas (Nassau et al., 1979) (Fan et al., 2010) (Elqahtani et al., 2021) (Sutejo et al., 2023) (Naranjo-Riaño et al., 2023).

Embora os raios iônicos variem amplamente, há um aumento constante na condutividade dos vidros com a concentração de Li, essencialmente independente da natureza do outro cátion, que segue uma relação de aproximadamente 10^{-11} (Glass & Nassau, 1980) (Elqahtani et al., 2021) (Naranjo-Riaño et al., 2023).

A variação da condutividade iônica com a temperatura foi considerada um complemento útil em estudos feitos usando análise térmica diferencial, DTA, havendo evidências para a ocorrência de novas fases cristalinas metaestáveis (Glass & Nassau, 1980) (Zhang et al., 2019) (Nieto-Muñoz et al., 2020) (Naranjo-Riaño et al., 2023).

3.4.3. Tratamentos térmicos vs. condutividade em vitrocerâmicos

Quando os vitrocerâmicos baseados em fases metaestáveis são aquecidos a uma temperatura alta o suficiente, as reações de estado sólido inevitavelmente ocorrem, e o resultado é o desenvolvimento de fases cristalinas estáveis ou a montagem de fases (Zhou et al., 2016) (Tong et al., 2019) (Thakur et al., 2021) (Ning et al., 2022) (Deng et al., 2023).

É interessante examinar os tipos de reações e as condições nas quais elas comumente acontecem. Uma ferramenta importante para este tipo de investigação são os diagramas de fase (Okura et al., 2009) (Nuernberg et al., 2019) (Montedo et al., 2021).

Diagramas de fase podem determinar a viabilidade da coexistência de espécies de cristais em vitrocerâmicos. Eles não podem fornecer, no entanto, informações sobre questões como nucleação, crescimento de grãos ou outros fenômenos cinéticos (Nascimento, 2004) (Wolfram Höland, 2019) (Cicconi et al., 2022).

Os diferentes tratamentos térmicos conferem diferentes propriedades aos materiais e, juntamente com as variáveis composicionais, podem ser trabalhados de forma a conduzir as propriedades desejadas a níveis de interesse para determinadas aplicações (Bahgat et al., 2013) (Ujii et al., 2014) (Kumar et al., 2022) (Wally et al., 2022).

Os tratamentos térmicos simples são realizados em temperaturas determinadas conforme os estudos bibliográficos e exploratórios, podendo permanecer por períodos também determinados conforme o objetivo do desenvolvimento do material (Shaltout, 1999) (Gundale et al., 2016) (Cengizler et al., 2021) (Das et al., 2022).

Em relação aos tratamentos duplos, têm-se o tempo de nucleação como variável, e a temperatura e tempo de crescimento constantes (Gundale et al., 2016) (Naranjo-Riaño et al., 2023).

Devido à complexidade dos materiais vítreos é necessário estabelecer alguns limites quanto às propriedades desejadas a fim de torná-las tangíveis (Moro et al., 2017) (Thakur et al., 2023).

Um exemplo de limitação seria quanto às composições, que em determinadas situações exigem temperaturas de fusão muito elevadas e intangíveis pelos equipamentos disponíveis pelo pesquisador ou pela indústria que porventura possa adotar esta composição (Brauman, 1995) (Yu et al., 2018) (Gandi et al., 2022) (Wang et al., 2022) (Wang, et al., 2023).

A composição pode ser escolhida de forma que uma propriedade, como a condutividade elétrica, por exemplo, venha atender a valores desejados, mas mantendo todas as outras propriedades que já estejam fixas (Bahgat et al., 2013) (Gundale et al., 2016) (Yu et al., 2018) (Yang et al., 2023).

Um dos limitantes da condutividade iônica nos materiais policristalinos é o contorno de grão já que os portadores de carga usualmente requerem uma maior energia de ativação para se deslocarem através da região intergranular do que no interior do grão, e isso não é uma exceção para os materiais vitrocerâmicos. A segregação de fases secundárias, presença de fase vítrea residual ou o aumento da espessura do contorno de grão são alguns dos fatores que aumentam a resistência elétrica nestes materiais (Muñoz, 2020).

Em pesquisas sobre as características de condução de vidros binários de germanato de lítio na série $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$, $5 \leq x \leq 30$ mostrou-se que a condutividade de íons de lítio aumenta com o aumento na concentração de Li_2O ,

enquanto a energia de ativação para o movimento iônico não muda muito de um percentual molar de 5 a 10 % de Li_2O , diminuindo com percentuais molares maiores de 10 a 30 % de Li_2O (Dabas et al., 2020)

(Muñoz, 2020) cita o uso de tratamentos simples e duplos aplicados a materiais vítreos do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ para a obtenção de vitrocerâmicos condutores por íon lítio de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ com $x=0,5$.

Outros trabalhos com germanatos também se mostraram promissores quanto às propriedades de condutividade e outras (Kuchler et al., 1991) (Rada et al., 2013) (Dabas et al., 2020) (Persina, 2021) (Li et al., 2023).

Em seu trabalho, (Muñoz, 2020) obteve valores de condutividade iônica de até $7,60 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ em temperatura ambiente para vitrocerâmicos com maior tamanho de grão obtida por tratamento térmico simples.

No trabalho de (Johnson et al., 2011) o uso de um tratamento térmico duplo com várias etapas de processamento até a obtenção de um corpo de prova nas condições adequadas para os ensaios de caracterização elétrica mostrou que a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e a condutividade total aumenta significativamente, com valores obtidos de $3,98 \times 10^{-6}$ para $2,77 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, constatando também um aumento na condutividade do grão de $4,60 \times 10^{-6}$ para $1,09 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ quando a temperatura de sinterização é aumentada.

Com base nos vários estudos feitos, foram utilizados para a condução dos trabalhos desta pesquisa o processamento por tratamento simples com o intuito de se obter uma microestrutura com tamanhos de grãos maiores, além do uso de tratamentos térmicos para aliviar tensões residuais e controlar o crescimento de fase. Assim, possibilitando o estudo do efeito sobre as propriedades dos materiais obtidos, com ênfase às características elétricas.

3.5. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASE

Um diagrama de fase é uma apresentação compacta da equação de estado conhecida ou postulada de um sistema químico fechado. A equação de estado é uma relação entre as variáveis de estado tais como pressão, temperatura, composição do sistema, equilíbrio macroscópico, suas fases e proporções de fase (MacHale, 1998) (Ashour et al., 2000) (Su et al., 2017) (Burns & Burns, 2023) (Iwai & Yoneshige, 2023) (Nagaya et al., 2023).

O diagrama de equilíbrio de fase foi utilizado como parte de um mapa na perspectiva da observação e análise de dados concentrados em uma única ferramenta de estudo.

A necessidade de se estudar composições dentro deste diagrama ganha maior importância quando se busca conhecer novos arranjos cristalinos, propriedades e aplicações (Rani et al., 2015) (Nuernberg et al., 2019) (Ahmad et al., 2020) (Pawaria et al., 2023).

O estudo de composições dentro do diagrama de fase do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ é visto neste trabalho de pesquisa como sendo uma abordagem com potencial de ineditismo porque não foram encontrados até o momento trabalhos com este sistema, nem tampouco um diagrama de equilíbrio ternário contemplando os óxidos estudados.

3.5.1. Diagrama de equilíbrio de fase de um componente

O comportamento de todos os elementos químicos individuais pode ser apresentado no formato de um componente, esquematicamente apresentado na Figura 11.

Polimorfismo e a transformação de fase condensada de compostos também podem ser exibidos no formato de um componente se uma unidade ou fórmula estequiométrica consistente for apropriada para todas as fases (Hart et al., 2004) (Wu et al., 2018) (Hell et al., 2022) (Burns & Burns, 2023).

A regra de fase requer que apenas uma única fase homogênea possa existir em um intervalo de temperatura e pressão para que uma descrição de componente seja apropriada (MacHale, 1998) (Wu et al., 2018) (Burns & Burns, 2023) (Iwai & Yoneshige, 2023).

A introdução de átomos muito grandes ou muito pequenos em uma estrutura base está conectada a uma distorção elástica. Isso requer um gasto de energia durante a inserção de um outro átomo (Shaltout, 1999) (Bahgat et al., 2013) (Wally et al., 2022).

Caso o átomo inserido saia no processo de fusão, a energia de distorção da rede é liberada, ficando acima da energia vibracional do átomo, proporcionando um ganho total de energia livre disponível para somar à energia de ativação (Predel et al., 2004) (Iwai & Yoneshige, 2023).

Para o caso do presente estudo há a inserção tanto de átomos grandes, no caso do bismuto, quanto de átomos pequenos, no caso do lítio, ocasionando a distorção da rede cristalina para ambos os casos e possibilitando a obtenção da energia livre necessária. O resultado disso é uma redução na temperatura de fusão das misturas para patamares termicamente mais econômicos (Onderka et al., 2017) (Elqahtani et al., 2021).

Quando há a redução do ponto de fusão de ambos os componentes de um sistema em determinada concentração, obtém-se a configuração mais simples de equilíbrio de fusão como a que está representada no exemplo da Figura 12.

Na intersecção onde três fases estão presentes é traçada uma linha até as concentrações equivalentes para cada uma dessas três fases. Este equilíbrio trifásico é conhecido como equilíbrio eutético (Liao et al., 2021) (W. Wang, Jin, et al., 2023).

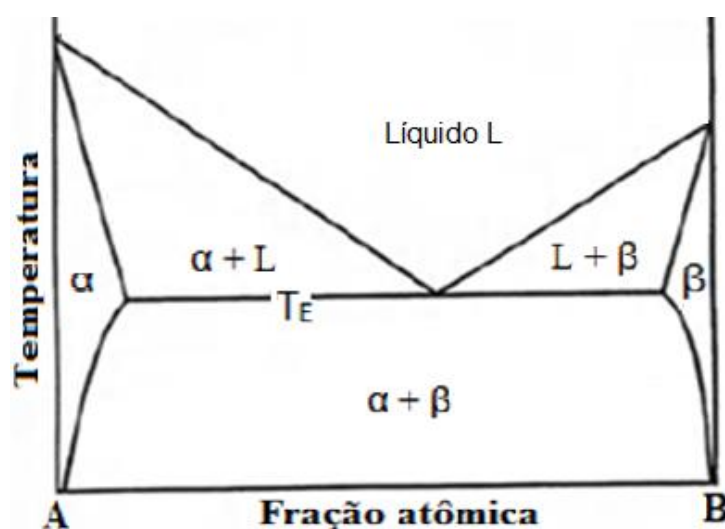


Figura 12: Representação esquemática do equilíbrio de fase em um sistema eutético simples Adaptado de (Machale, 1998).

Na análise do gráfico, tudo que está abaixo da T_E é material sólido. Em regiões de baixa concentração do composto B tem-se somente a fase α sólida e de forma inversamente proporcional têm-se a fase β sólida (Predel et al., 2004) (Wally et al., 2022).

3.5.3. Diagrama de equilíbrio de fase ternário

Diferente das composições em sistemas binários, as composições das fases líquidas e sólidas em sistemas ternários não são obtidas somente em função da temperatura (Hart et al., 2004) (Satya et al., 2019) (Pershina, 2021) (Zhou et al., 2023).

Os diagramas de equilíbrio de fase em um sistema ternário são representados por um gráfico em três dimensões, onde a composição é medida ao longo dos lados do triângulo equilátero, sendo que os cantos representam os constituintes da composição puros, e a temperatura é medida verticalmente em relação à base desse triângulo, conforme apresentado no exemplo da Figura 13 (Toledo, 2009) (Pershina, 2021).

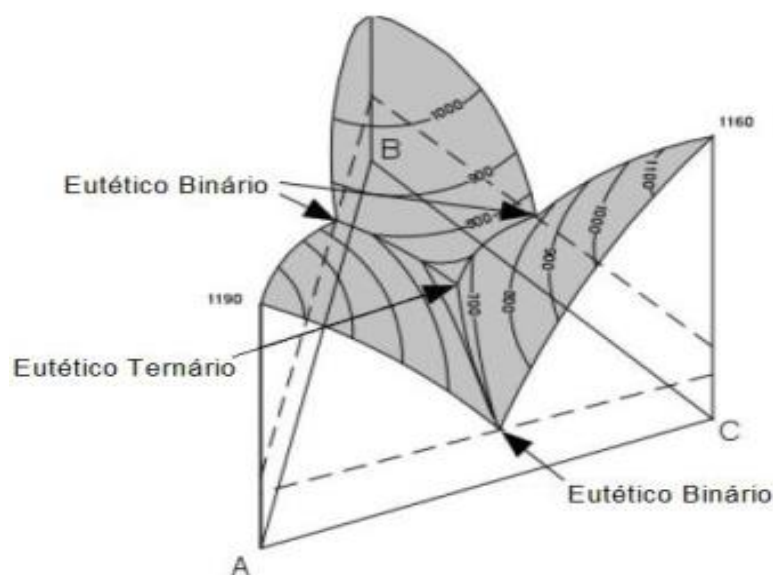


Figura 13: Diagrama de equilíbrio de fase ternário
Adaptado de (Toledo, 2009).

Devido à complexidade da análise dos gráficos tridimensionais, os diagramas ternários são frequentemente representados por diagramas bidimensionais na forma de um triângulo equilátero (Toledo, 2009) (Zhao et al., 2020), conforme apresentado

na Figura 14. Observa-se que as curvas limites e as isotermas são representadas sobre esse triângulo.

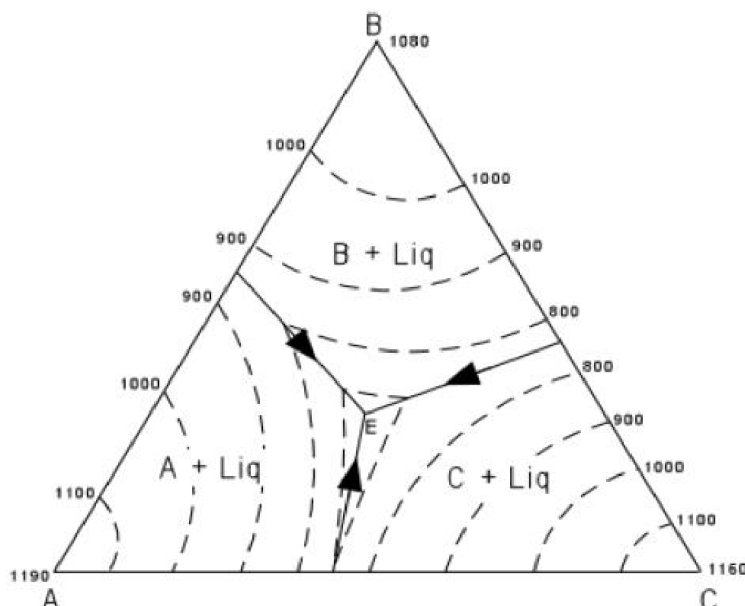


Figura 14: Representação de um diagrama de equilíbrio de fases ternário bidimensional Adaptado de (Toledo, 2009).

Existe uma série de materiais vítreos com propriedades elétricas interessantes para aplicações em áreas como a geração e armazenamento de energia, eletroeletrônicos, entre outros (Sekhar et al., 2020) (Maeder, 2013) (Yadav et al., 2017).

Portanto, selecionar matérias-primas e estudá-las de forma sinérgica é uma tarefa cada vez mais difícil à medida que se aumenta o número de matérias-primas em uma mesma composição (Hasyim et al., 2017) (Zhao et al., 2020).

Algumas escolhas podem ser feitas por critérios de disponibilidade, outras por preço, outras por características técnicas. Assim optou-se pelo uso do SiO_2 como formador de rede por ser amplamente difundido para este fim e devido também a sua estabilidade química e disponibilidade na natureza, juntamente com o Li_2O como modificador de rede, possibilitando o alcance de viscosidades acessíveis a processos industriais e permitindo menores temperaturas de trabalho (Maeder, 2013) (Zhou et al., 2023).

Neste trabalho foi feita a análise de diagramas binários dos óxidos em estudo disponíveis na literatura, pois não foi encontrado um diagrama ternário que contemplasse os três óxidos.

Com base nas temperaturas de trabalho apresentadas nos diagramas binários dos sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ das Figuras 15, 16 e 17, vê-se relações composicionais que favorecem a formação de fase líquida obtidas com temperaturas de fusão em torno de 1000 °C e abaixo.

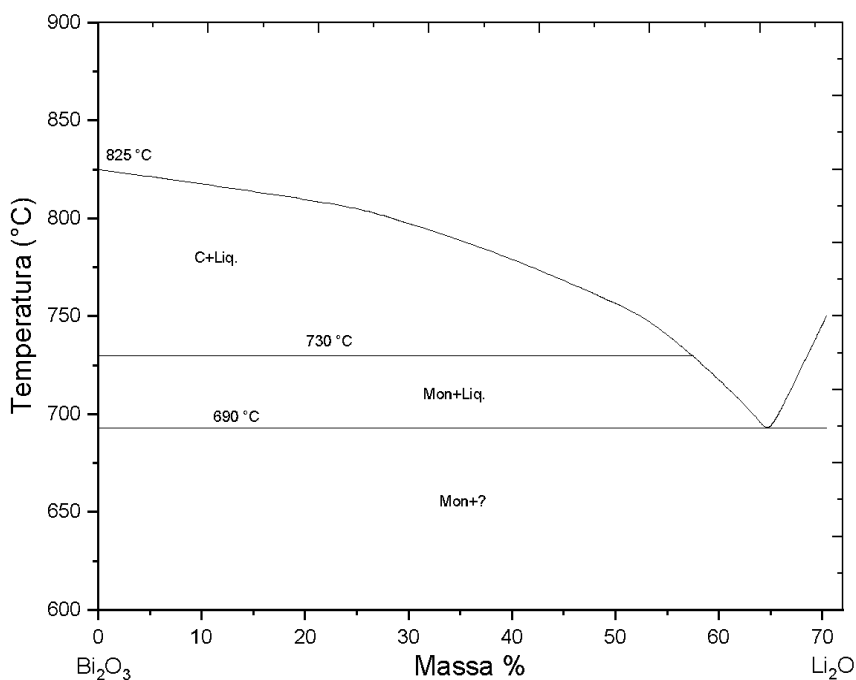


Figura 15: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$
Fonte: Nist, 2006.

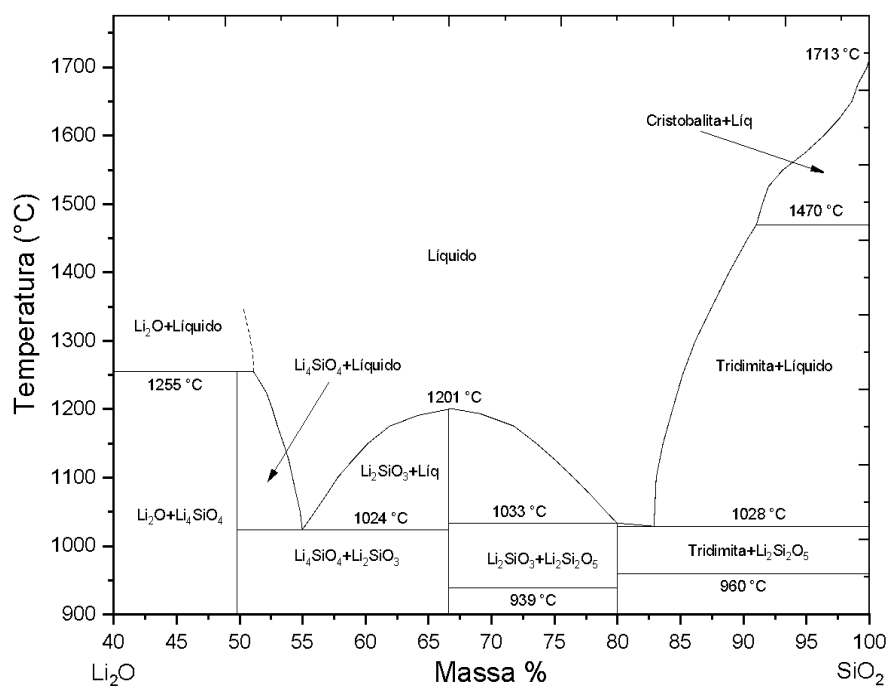


Figura 16: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$
Fonte: Nist, 2006.

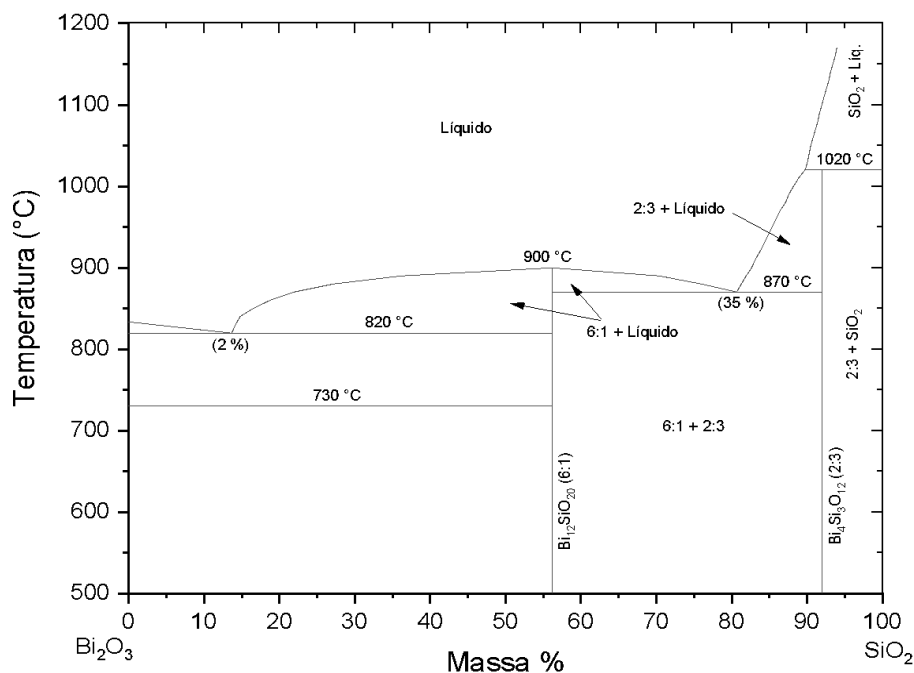


Figura 17: Diagrama bidimensional de equilíbrio de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
 Fonte: Nist, 2006.

Com base na análise dos diagramas binários foi determinada uma temperatura para início dos ensaios exploratórios, fixada em 1250 °C, um pouco acima da temperatura de fusão de um grande intervalo composicional no diagrama $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e bem acima nos demais diagramas.

3.6. CARACTERIZAÇÕES

3.6.1. Análises térmicas

A análise térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura quando a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (Wagner, 2017). O uso desta técnica foi útil ao estudo pois foi o ponto de partida para os trabalhos experimentais.

O entendimento do comportamento das composições trabalhadas frente aos tratamentos térmicos utilizados definidos pelo estudo dos diagramas de equilíbrio de fase foi uma das ferramentas que proporcionaram a determinação das características encontradas para estas composições dentro de um diagrama ternário baseado nos óxidos de Si, Bi e Li.

A calorimetria exploratória diferencial permite determinar a quantidade de calor que absorve ou libera uma determinada substância quando é mantida a uma temperatura constante durante um tempo determinado ou quando é aquecida ou resfriada a uma velocidade constante em um determinado intervalo de temperatura (Starink & Gregson, 1995) (Madhuri et al., 2023).

O uso desta técnica tem por finalidade obter as temperaturas características dos materiais vítreos precursores, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão da fase cristalina (T_m), assim como o parâmetro de estabilidade térmica (Schmelzer & Gutzow, 2011) (Schmelzer & Gutzow, 2011) (Varshneya & Mauro, 2019) (Bradtmüller et al., 2018).

De acordo com (Nascimento, 2004) quanto maior é essa diferença entre T_c e T_g menor é a velocidade crítica de resfriamento, por tanto, maior é a janela de temperatura de trabalho para a conformação de um material vítreo. Nesse sentido, um aumento desse parâmetro também indica um aumento da estabilidade térmica de um material vítreo frente à cristalização (Hart et al., 2004) (Wu et al., 2018) (Yang et al., 2023).

Os dados fornecidos pelo ensaio de análise térmica também permitem planejar as condições de temperatura e tempo dos tratamentos térmicos de cristalização para a obtenção dos vitrocerâmicos assim como o recozimento do vidro precursor para aliviar as tensões após o processo de síntese (Rani et al., 2015) (Elgahami et al., 2019). Os parâmetros de estabilidade térmica revelam a condição de estabilidade do material vítreo tratado termicamente.

A cinética de cristalização das composições deve ser estudada usando as equações de Kissinger e Ozawa, além do modelo de Avrami, que permite entender o tipo de cristalização ocorrida (Hatakeyama & Hatakeyama, 2005) (Fatmi et al., 2011) (Supaphol & Spruiell, 2021).

Estudos cinéticos de cristalização de silicatos de bismuto no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ foram feitos por (Rani et al., 2015) utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o entendimento dos fenômenos ocorridos a partir de tratamentos térmicos puderam ser observados usando modelos cinéticos como o de Kissinger e Ozawa (Wagner, 2017) (Elgahami et al., 2019) (Supaphol & Spruiell, 2021) (Qiao et al., 2023).

A cinética de cristalização de materiais amorfos foi intensamente estudada usando o modelo clássico de Jonshson Mehl (Price, 1990) (Burbelko et al., 2005) (Dimitra & Konstantinos, 2021).

3.6.1.1. Modelo de Avrami

No modelo cinético de Avrami, a fração cristalizada x é representada em função do tempo ' t ' de acordo com a equação:

$$x = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (\text{eq.2})$$

onde n é o expoente de Avrami, que reflete o crescimento e a dimensionalidade do cristal. K é definido como a constante de taxa de reação efetiva e é representado como:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{RT}\right) \quad (\text{eq.3})$$

onde K_0 é o fator de frequência e ΔE_p é a energia de ativação para cristalização (Koralay et al., 2005) (Wang et al., 2019) (Supaphol & Spruiell, 2021) (Dimitra & Konstantinos, 2021) (Svoboda, 2021) (Kulpina et al., 2023).

A Tabela 1 mostra os mecanismos de cristalização associados ao índice de Avrami (Matusita & Sakka, 1980).

Tabela 1: Valores de n para diferentes mecanismos de cristalização

Mecanismo de Cristalização	n
Nucleação volumétrica (bulk)	
<i>Crescimento em três dimensões</i>	4
<i>Crescimento em duas dimensões</i>	3
<i>Crescimento em uma dimensão</i>	2
Nucleação superficial	1

Fonte: Adaptado de (Matusita, 1980).

Assim, para a obtenção do expoente de Avrami é necessário a determinação da energia de ativação, a partir de um estudo cinético dos fenômenos ocorridos.

3.6.1.2. Modelo de Kissinger e Ozawa

Para avaliar a energia de ativação para cada pico cristalino (Kissinger, 1957) propôs uma dependência linear entre $\ln\left(\frac{b}{T_p^2}\right)$ e $\frac{10^3}{T_p}$ representada como:

$$\ln \ln \left(\frac{b}{T_p^2} \right) = \text{constante} - \frac{\Delta E_p}{RT_p} \quad (\text{eq.4})$$

onde T_p é a temperatura de pico cristalina e b é a taxa de aquecimento (em °Cmin⁻¹). A fórmula de Kissinger também é válida para o pico de transição vítrea não isotérmica e tem a forma:

$$\ln \left(\frac{b}{T_g^2} \right) = \text{constante} - \frac{\Delta E_g}{RT_g} \quad (\text{eq.5})$$

onde ΔE_g é a energia de ativação da temperatura de transição vítrea (Fatmi et al., 2011) (Supaphol & Spruiell, 2021) (Pawaria et al., 2023).

Além disso, a energia de ativação da cristalização também pode ser determinada a partir da variação do pico de temperatura cristalina T_p com a taxa de aquecimento usando a razão como:

$$\ln(b) = \text{constante} - \frac{\Delta E_p}{RT_p} \quad (\text{eq.6})$$

Esta relação é conhecida como equação de Matusita Ozawa (Rani et al., 2015) (Supaphol & Spruiell, 2021).

3.6.1.3. Dilatometria ótica

Alguns estudos indicam reações colaterais entre materiais ativos e eletrólitos sólidos durante a sinterização em temperaturas elevadas, levando a uma redução significativa do desempenho eletroquímico (Gellert et al., 2018). Com base nestes estudos, a temperatura de sinterização é considerada uma abordagem importante para a realização de procedimentos que envolvem este tipo de processo.

Cerâmicas normalmente não se destinam a ser utilizados como componentes fundidos solidificados e monolíticos, mas como pós sinterizados. Entre os sistemas formadores de vidro conhecidos como por exemplo $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ que oferece composições com condutividade iônica ($\sigma \sim 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) e temperaturas de amolecimento e sinterização relativamente baixas, respectivamente (Waetzig et al., 2021).

No presente estudo foi utilizado a técnica de dilatometria ótica para levantar informações quanto ao comportamento dimensional das composições baseadas no sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

3.6.2. Estrutura

É importante constatar que o entendimento sobre a estrutura dos materiais obtidos com as diferentes composições e procedimentos experimentais aplicados se deve à necessidade de relacionar o arranjo estrutural destes elementos às variáveis de resposta do estudo. Para isso devem ser utilizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

3.6.2.1. Morfologia

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) deve ser utilizada para determinação da morfologia e da estrutura formada a nível microestrutural, com ênfase para o sensor por elétron retro espalhado, do inglês BSE (*back scattering electron*).

A técnica por elétron retro espalhado (BSE) permite identificar regiões com variação da densidade do material, no caso, da própria fase observada, que fornece uma relação do arranjo de uma determinada fase em meio a outras, facilitando sua distinção (Salman et al., 2017).

Nos trabalhos feitos por (Liang et al., 2017) e (Savvova et al., 2018) foi possível identificar o tipo de morfologia e a distribuição das fases com o uso do MEV juntamente com a técnica de BSE.

A estereoscopia é outra técnica que foi utilizada para análise macroscópica dos materiais obtidos para determinar as características macro da morfologia (Sakalis et al., 2013) (Schorsch et al., 2015).

3.6.2.2. *Difração de Raios X*

A técnica de difração de raios X (DRX) fornece informações relativas aos arranjos estruturais dos materiais tais como o tipo de fase cristalina, parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito, que podem ser obtidas por esta técnica (Xu et al., 2021) (Xu et al., 2021) (Yuan et al., 2022) (Liu et al., 2023).

A difração de raios X consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre um material. Interações construtivas provenientes da radiação incidente ocorrem quando há espaçamentos regulares em estruturas atômicas organizadas, ou, cristalinas (Zachariasen, 1945) (Xu et al., 2021) (Yuan et al., 2022) (Liu et al., 2023).

A identificação das fases cristalinas se dá por comparação com bases de dados como o JCPDS ou ICDD.

Com o uso da técnica de difração de raios X buscou-se identificar as fases responsáveis pela condutividade elétrica das composições estudadas.

3.6.3. *Análise de composição por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP OES)*

Com a finalidade de se determinar quantitativamente a fração de Li e Si na composição final das cerâmicas obtidas e relacionar a estequiometria obtida com a estequiometria teórica, foi feito o ensaio de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP OES).

A ICP OES é uma técnica que possibilita a quantificação de elementos baseando-se na detecção da radiação eletromagnética visível e ultravioleta.

Os átomos emitem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições (Gorgulla et al., 2015) (Santos et al., 2020) (Oreste et al., 2021) (Stricker et al., 2022).

A ionização dos elementos é uma destas condições, o elemento de interesse é analisado submetendo o material a um processo de ionização por plasma indutivo de argônio (Moore, 1989) (Santos et al., 2020) (Oreste et al., 2021).

3.6.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é uma propriedade de grande interesse à pesquisa. Esta variável foi estudada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (Yakuphanoglu et al., 2007) (Pajkossy & Jurczakowski, 2017) (Gandi et al., 2018) (Kumar et al., 2022) (Ranque et al., 2023) (Kwatek et al., 2023).

O uso da técnica permitiu o levantamento de dados para a construção de gráficos como os de Bode e Nyquist e, por conseguinte, a determinação da condutividade elétrica total do material.

Outra informação extraída desta técnica após a compilação dos dados foi a energia de ativação para a condutividade usando um forno acoplado a um potenciostato e realizando medidas em função da temperatura.

Muitos trabalhos utilizaram esta técnica para o levantamento de dados sobre as propriedades elétricas de materiais dos mais variados sistemas (Cruz & Rodrigues, 2007) (Bahgat et al., 2014) (Honma et al., 2015) (Pajkossy & Jurczakowski, 2017) (Kumar et al., 2022) (Wang et al., 2023) (Ranque et al., 2023) (Kwatek et al., 2023).

3.6.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Na eletroquímica fundamental e aplicada e no desenvolvimento da ciência dos materiais, a espectroscopia de impedância eletroquímica EIS é usada como uma técnica eletroanalítica de grande importância em vários aspectos, tendo a função de caracterizar o comportamento elétrico de sistemas nos quais o comportamento geral é determinado por uma série de processos fortemente interligados, cada qual ocorrendo em taxas diferentes (Gomaa et al., 2008) (Gundale et al., 2016) (Luan et al., 2021).

As características dos materiais em termos de comportamento eletroquímico podem ser determinadas usando células eletroquímicas com dois eletrodos iguais conectados às faces do corpo de prova. Aplica-se um estímulo elétrico, tensão ou corrente conhecidos aos eletrodos e a resposta é analisada como tensão e corrente resultantes (Yakuphanoglu et al., 2007) (Barsoukov & Macdonald, 2018) (Montedo et al., 2021).

O objetivo principal do uso da técnica de EI é determinar as propriedades elétricas de um material, suas inter-relações e dependências de variáveis controláveis como temperatura e pressão (Bih et al., 2001) (Jouglard et al., 2018) (Perschina, 2021).

A impedância é dada pela resposta elétrica geral de um material quando estimulado eletricamente. Esta resposta é resultado de inúmeros fenômenos que ocorrem na célula durante o estímulo elétrico, como o transporte de elétrons pelos condutores eletrônicos nas interfaces eletrodo-eletrólito independentemente do sentido do fluxo de cargas ou espécies atômicas originadas de reações de oxidação-redução, além do fluxo de átomos carregados ou aglomerados em meio a defeitos na estrutura do eletrólito (Mansingh et al., 1978) (Zhang et al., 2019) (Kumar et al., 2022).

Fenômenos de natureza morfológica também podem resultar em maior impedimento ao fluxo, anomalias estruturais nos limites de grãos, defeitos pontuais, rugosidade das interfaces de contato e espécies químicas estranhas adsorvidas e incluídas são exemplos comuns (Bih et al., 2008) (Bahgat et al., 2014) (Li et al., 2020) (Liu et al., 2023).

Com relação ao estímulo elétrico, a taxa de fluxo das partículas é a variável de resposta corrente, dependente da resistência ôhmica total dos fenômenos ocorridos durante a execução da técnica (Wasiucionek et al., 1994) (Honma et al., 2015) (Barsoukov & Macdonald, 2018) (Xu et al., 2021).

A Figura 18 mostra um sistema vitrocerâmico supercondutor baseado no íon Na conhecido como NASICON, do inglês *Na Super Ionic Conductor*, obtido por nucleação do vidro precursor na T_g durante 48 h e posterior crescimento de cristais em 571 °C por 30 min, onde o espectro de impedância à temperatura ambiente de um vitrocerâmico é plotado no plano complexo chamado de gráfico de Nyquist.

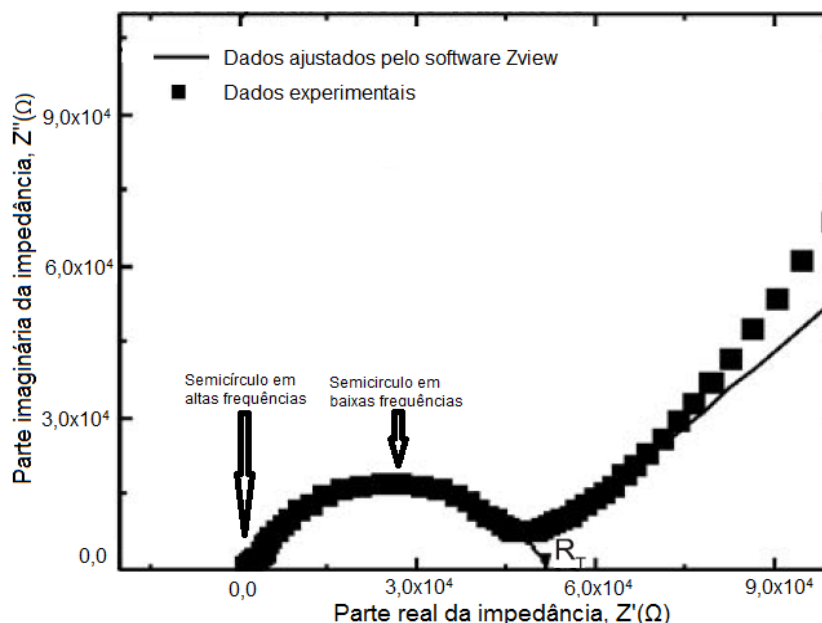


Figura 18: Espectro de Impedância à temperatura ambiente de um material vitrocerâmico Adaptado de (Bih et al., 2008).

O formato dos arcos formados sugere a presença de dois fenômenos com constantes de tempo diferentes, no caso da parte do gráfico a altas frequências o semicírculo menor é atribuído ao processo de condução através do grão, e a baixas frequências corresponde à condução nos contornos de grão, para o qual a estrutura do grão é mais resistiva (Cruz & Rodrigues, 2007) (Thakur et al., 2021) (Chang et al., 2023).

3.6.4.2. Condução iônica em materiais cerâmicos

Para este estudo foram levantadas informações sobre a condutividade total, sendo tratadas como parâmetro de interesse, além das contribuições das condutividades elétricas iônica e eletrônica do material.

A condutividade iônica deve ser vista com maior ênfase na presente pesquisa devido ao uso de composições que possuem ligações iônicas mais prevalentes (Goharian et al., 2015) (Widanarto et al., 2017) (Zhang et al., 2019) (Nieto-Muñoz et al., 2020).

Warburg verificou este fenômeno em materiais vítreos em 1884, sendo o precursor deste tipo de estudo, quando avaliou o transporte de íons Na^+ através de uma lâmpada elétrica e cujo fenômeno impedimétrico leva seu nome com relação ao

elemento de circuito (Lee & Randall, 2013) (Oldenburger et al., 2019) (Moya, 2022) (Elwakil et al., 2022).

O estímulo térmico é capaz de gerar vibrações que fazem com que os átomos mudem de um lugar para o outro, sendo que as chances de que esse processo ocorra aumenta de forma direta e dependente da temperatura. Assim, pode-se dizer que com a movimentação das espécies atômicas tem-se um fluxo J acontecendo (Honma et al., 2015) (Gundale & Deshpande, 2018) (Duan et al., 2020) (Wang et al., 2023).

Para o fluxo pode-se também assumir como sendo a difusão desta espécie, que tem relação com a força motriz e a concentração da espécie segundo a 1ª lei de Fick:

$$J = Ddc/dx, \quad (\text{eq.7})$$

onde D é o coeficiente de difusão em cm^2s^{-1} .

A 2ª lei de Fick aparece quando se considera a conservação da massa e assim obtém-se a equação da difusão:

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2, \quad (\text{eq.8})$$

A Equação 08 traz as considerações referentes às condições iniciais e de contorno, fixando a fonte como constante e em uma dimensão:

$$c(x) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (\text{eq.9})$$

A concentração de superfície vai a 0 em um espaço aproximado de $6\sqrt{Dt}$. Com a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta H_D}{k_B T}\right)} \quad (\text{eq.10})$$

Tem-se a energia de ativação para o fluxo da espécie em difusão ΔH_D relacionada diretamente à temperatura e configura dois fenômenos físicos associados, a energia de ligação do íon e a energia de ativação necessária para a abertura de espaços intersticiais (Varshneya & Mauro, 2019).

A determinação da energia de ativação se torna uma importante ferramenta para o desenvolvimento de materiais com propriedades elétricas interessantes às aplicações diversas quando os fenômenos que envolvem o processo de salto iônico acontecem com a difusão de íons, propiciando o transporte de carga (Ujii et al., 2014) (Yu et al., 2018) (Calahoo & Wondraczek, 2020) (Wang et al., 2023).

O transporte de carga em função do tempo é a corrente I que relaciona o potencial elétrico da força motriz V pela lei de Ohm:

$$I = V/R, \quad (\text{eq.11})$$

com R sendo a resistência elétrica, e conforme a segunda lei de Ohm, é diretamente proporcional ao comprimento L e inversamente proporcional à sua área transversal A , sendo ainda dependente do tipo de material, ou melhor, de sua resistividade característica ρ :

$$R = \frac{\rho \times L}{A} \quad (\text{eq.12})$$

Tem-se assim, a resistência elétrica do material, que é um parâmetro de relação direta e proporcional da condutividade elétrica, normalmente tida como σ e dada em termos de $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ou Scm^{-1} (Bahgat et al., 2013) (Varshneya & Mauro, 2019) (Kumar et al., 2023).

O fluxo de carga é um fenômeno de bastante interesse para o desenvolvimento de materiais aplicados a sensores, baterias, células combustíveis, entre outros (Ben Rhaiem et al., 2009) (Bahgat et al., 2014) (Gandi et al., 2018) (Kumar et al., 2022).

Algumas premissas já conhecidas devem ser apontadas, como por exemplo a mobilidade, para a qual os íons alcalinos são os que apresentam maiores índices de condutividade iônica (Yakuphanoglu et al., 2007) (Honma et al., 2015) (Zhang et al., 2019) (Zhou et al., 2023).

Outra premissa é de que há um aumento exponencial da difusibilidade iônica e da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, seguindo a equação de Arrhenius, e diminuem em função do tamanho iônico e número de valência do material (Moawad et al., 2009) (Ziemath et al., 2017) (Bikkulova et al., 2020) (Alencar et al., 2021).

Uma informação importante é de que a condutividade elétrica diminui de quatro a sete vezes quando há diferentes espécies de álcalis no material (Jayasinghe et al., 1999) (Barczynski & Murawski, 2002) (Johnson et al., 2011) (Ujiie et al., 2014) (Ziemath et al., 2017).

Com base nessas premissas e que de uma forma geral os materiais vítreos apresentam baixa condutividade elétrica, algumas composições podem exibir condução iônica rápida, como as composições com íons de prata, cobre e lítio, por condução catiônica e ainda os íons fluoreto que apresentam rápida condução aniônica (Moawad et al., 2009) (Varshneya & Mauro, 2019) (Bikkulova et al., 2020) (Wang et al., 2022).

Por fim, no estudo feito por (Dabas et al., 2020) foram investigadas composições do sistema $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ usando EIS em uma ampla faixa de frequência (1 Hz - 40 MHz); analisando a condutividade AC em função da temperatura (~100 °C - 200 °C) puderam determinar as características de condução de íons lítio, que mostraram o aumento da condutividade em função do aumento da temperatura, condição também encontrada em outros trabalhos (Gundale & Deshpande, 2018) (Nieto-Muñoz et al., 2020) (Kumar et al., 2023).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do procedimento experimental está estruturado em duas partes; processamento e caracterização, tanto das composições quanto das cerâmicas obtidas, mostrado no fluxograma da Figura 19.

Na etapa de processamento, após a fusão, o fluxograma se divide na direção de dois outros métodos de têmpera, por *splat-cooling* e *quenching*, onde o material obtido na têmpera lenta, por *splat-cooling*, segue diretamente para o corte e polimento, enquanto o material obtido na têmpera rápida, por *quenching*, passa por outros procedimentos até também ser direcionado ao corte e polimento.

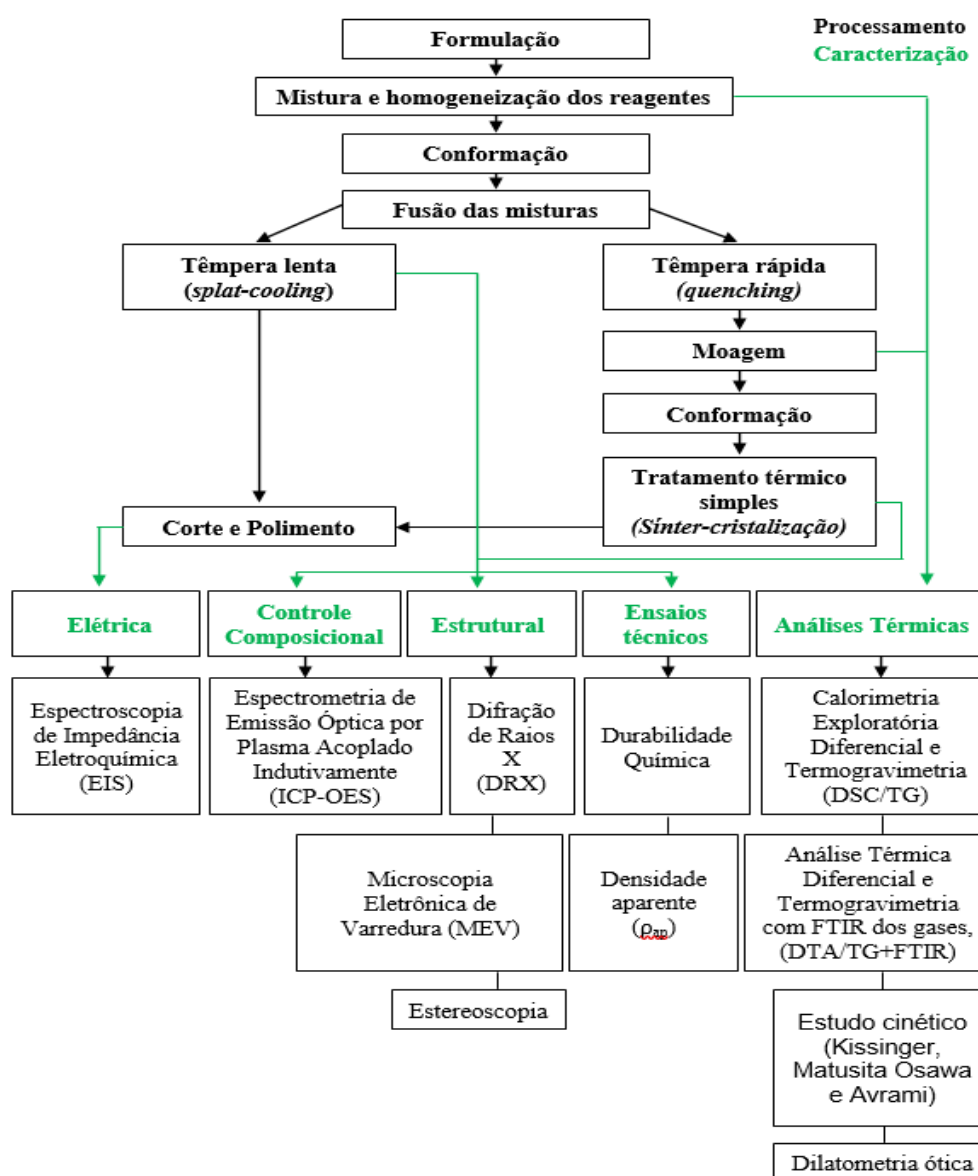


Figura 19: Fluxograma do procedimento experimental
Fonte: (O autor, 2023).

As características estruturais foram determinadas por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura. Na parte final da caracterização, é tratado a condutividade elétrica como propriedade de interesse, determinada pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.1 OBTENÇÃO E ANÁLISE TÉRMICA DAS COMPOSIÇÕES

Os materiais cerâmicos precursores foram obtidos a partir dos reagentes óxido de silício (Neon $\text{SiO}_2 > 99\%$), trióxido de bismuto (Sigma Aldrich $\text{Bi}_2\text{O}_3 > 98\%$) e carbonato de lítio (Exodo Científica $\text{Li}_2\text{CO}_3 > 99\%$), sendo feito o balanço estequiométrico equivalente em óxidos para cada composição desenvolvida usando planejamento experimental e considerando as perdas pela decomposição do carbonato de lítio Li_2CO_3 durante as fusões.

4.1.1. Composição

Conforme demonstrado na representação da figura 20, as composições foram produzidas segundo um planejamento de misturas tipo simplex com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos, além do uso de restrições devido à exclusão de percentuais extremos próximos a 100%.

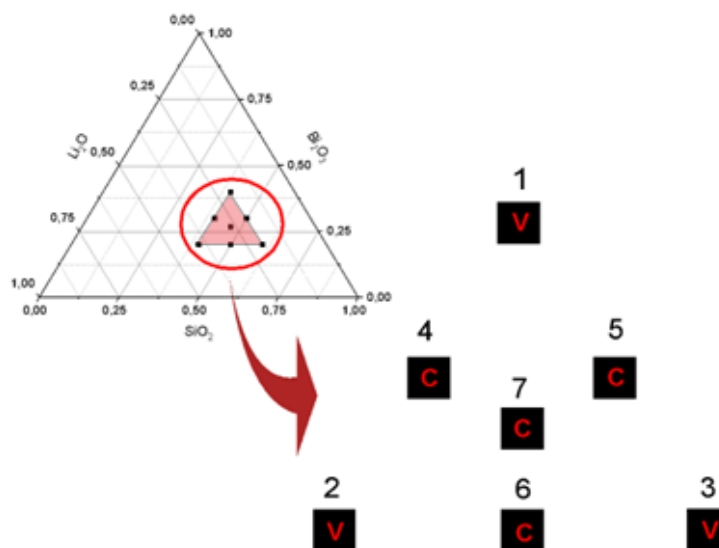


Figura 20: Planejamento de misturas tipo simplex e destaque da região estudada
Fonte: (O autor, 2023).

Foram 7 experimentos, que podem ser vistos distribuídos de forma aleatória no destaque, que representa o planejamento experimental nesta primeira etapa do trabalho. Os valores apresentados se referem aos pontos localizados nos vértices (V) e pontos centrais (C). Os valores referentes aos pontos experimentais que aparecem na Figura 20 estão organizados de forma aleatória na Tabela 2.

Tabela 2: Planejamento de misturas tipo simplex

Exp.	SiO ₂	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃
1V	40,0	20,0	40,0
2 V	40,0	40,0	20,0
3 V	60,0	20,0	20,0
4 C	40,0	30,0	30,0
5 C	50,0	20,0	30,0
6 C	50,0	30,0	20,0
7 C	46,7	26,7	26,7

Fonte: (O autor, 2023).

Os valores apresentados na tabela já estão dispostos em termos de fração molar dos óxidos em estudo.

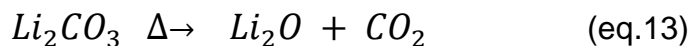
4.1.2. Mistura e homogeneização dos reagentes

As matérias-primas foram pesadas em uma balança analítica (Shimadzu AUY220, $\pm 0,0001$ g) obedecendo os percentuais mássicos em termos de óxidos determinados no planejamento experimental.

Após pesadas, as matérias-primas foram colocadas para misturar e homogeneizar em um moinho excêntrico (Thermoceram TH-1) com jarro de alumina e com volume de 300 mL preenchido com esferas também de alumina com diâmetro médio de 13 mm ocupando em torno de 30 % do volume útil do jarro.

Com a homogeneização das matérias-primas usadas nas composições, foi possível a coleta de amostras homogêneas para serem feitas análises térmicas em um equipamento com sistema de análise térmica simultâneo (Netzsch STA 449 Jupiter) por DSC/TG.

Para compensação das perdas por decomposição do carbonato de lítio usado como fonte de óxido de lítio foi feito o balanço estequiométrico conforme apresentado na equação:



Após homogeneização, as composições foram postas em um cadinho de platina com volume de 50 mL para fusão. Porém, devido à baixa densidade aparente batida do pó, foi necessário compactar o material.

4.1.3. Caracterização das composições

Por caracterização das composições entende-se como sendo somente a caracterização da mistura dos reagentes homogeneizada de forma eficiente para garantir a representatividade amostral, já que para os ensaios feitos nesta etapa são utilizadas alíquotas amostrais muito pequenas. Para o material precursor, o mesmo foi moído até estar passante em malha 325 mesh.

4.1.3.1 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

Os dados fornecidos pelo ensaio de análise térmica permitem planejar as condições de temperatura e tempo dos tratamentos térmicos de cristalização para a obtenção dos materiais assim como para o recozimento do material, caso necessário, aliviando as tensões residuais após seu processamento.

O equipamento utilizado foi um sistema de análise térmica simultânea DSC/TG (Netzsch STA 449 F3 Jupiter) do Instituto de Engenharia e Tecnologia, i-dt, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, sendo empregados cadinhos de platina.

As condições de ensaio das composições obtidas no planejamento experimental foram: atmosfera de ar sintético, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, que é a taxa alcançada pelo forno utilizado na parte experimental, em um intervalo de temperatura entre 25 e 1250 °C, permanecendo em um patamar de 2 h, resfriando até 100 °C na taxa máxima do equipamento.

Já para o estudo cinético de cristalização foram utilizadas cinco taxas de resfriamento, 2,5, 5,0, 10,0, 20,0 e 50,0 °C·min⁻¹ em atmosfera de ar sintético, indo até uma temperatura de máxima 1250 °C obtida do estudo exploratório.

4.1.3.2 *Análise térmica diferencial e termogravimétrica com FTIR dos gases (DTA/TG+FTIR)*

Para realização do ensaio de DTA/TG+FTIR foi utilizado um sistema de análise térmica simultânea DTA/TG (Netzsch STA 449 F3 Jupiter) acoplado a um espectômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Bruker Tensor II) do Instituto de Engenharia e Tecnologia i-dt, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

O ensaio foi realizado usando a composição 2, qual possui o maior teor de carbonato de lítio em relação às demais no intuito de ampliar o teor de gás desprendido da amostra e, assim, facilitar a determinação do mesmo por FTIR e em qual intervalo de temperatura essa decomposição acontece.

Os parâmetros utilizados para a análise térmica foram atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹ até temperatura de máxima de 1000 °C, sendo empregados cadinhos de alumina. Enquanto que os espectros de infravermelho eram processados a uma taxa média de 1,55 espectros·min⁻¹, cada qual com uma varredura de número de onda compreendida entre 400-4000 cm⁻¹.

4.1.3.3 *Estudo cinético*

A cinética de cristalização dada a partir das composições do sistema SiO₂-Li₂O-Bi₂O₃ foi investigada usando uma abordagem de cristalização não isotérmica para o tratamento simples.

A temperatura de pico cristalino T_c e a temperatura de fusão T_m das composições foram determinadas com o uso da calorimetria exploratória diferencial e o estudo cinético foi feito em cinco taxas de resfriamento, permitindo visualização da dependência da T_c com a variação da taxa de resfriamento, sendo possível utilizar estes dados para a determinação da energia de ativação de cristalização.

Os parâmetros de estabilidade térmica revelam a condição de estabilidade do material cerâmico tratado termicamente. A cinética de cristalização dos materiais cerâmicos precursores foi estudada usando as equações de Kissinger e Ozawa, além do modelo de Avrami, que permitiu entender o tipo de cristalização ocorrida.

Outro objetivo deste trabalho, conforme apresentado no fluxograma da Figura 21, foi estudar o comportamento térmico das composições após a fusão, submetendo-os a dois tratamentos térmicos distintos, simples ou duplos. As composições que apresentassem T_g seriam submetidas a um tratamento térmico duplo em diferentes temperaturas, na T_g e em temperatura próxima à T_g , ($T_g - 20$, $T_g - 10$, T_g , $T_g + 10$ e $T_g + 20$), seguindo os trabalhos feitos por (Nieto-Muñoz et al., 2020) para a determinação da máxima taxa de nucleação. Porém, como após a análise térmica (DSC/TG) observou-se que nenhuma composição apresentou T_g , foi feito apenas o tratamento térmico simples.

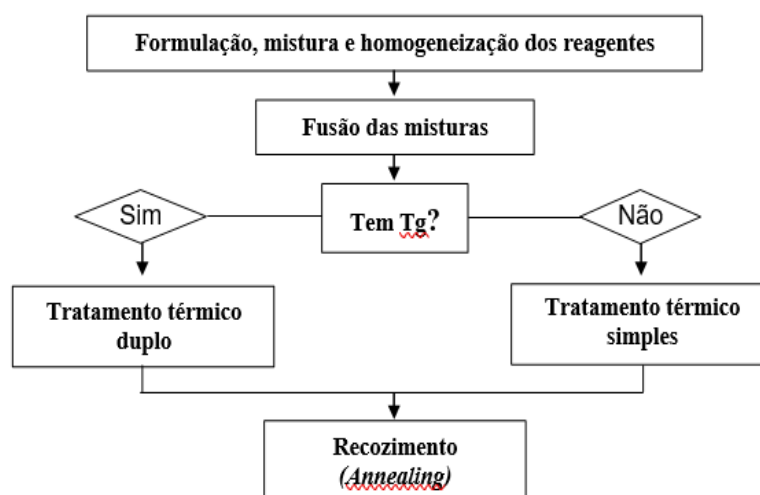


Figura 21: Fluxograma para os tratamentos simples e duplos
Fonte: (O autor, 2023).

As composições utilizadas nos tratamentos foram compactadas no formato de moeda, com diâmetro de 20 mm e espessura de 2 mm. O formato e a dimensão dos corpos de prova submetidos aos tratamentos térmicos foram determinados conforme dimensões dos moldes da prensa utilizada. As dimensões escolhidas permitiram efetuar os ensaios de caracterização elétrica para o material em estudo como um eletrodo de estado sólido.

4.1.4. Diagrama de equilíbrio de fase

Os diagramas de fase utilizados foram os descritos na revisão bibliográfica, apresentados como sistemas binários, e permitiram a construção de um sistema de estudo baseado em um diagrama ternário a partir da combinação dos sistemas binários $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$. Foram utilizados os dados do estudo cinético na taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em ar sintético para a obtenção de temperaturas de fusão e formação de fases. Assim, foi possível visualizar graficamente o comportamento deste sistema.

4.1.5. Conformação dos corpos de prova das misturas

A conformação por prensagem uniaxial foi feita em uma prensa eletro hidráulica (Nannetti SSN EA) usando uma pressão específica de trabalho de 70 MPa sobre uma carga de 25 g da mistura.

Na Figura 22 é possível observar o preenchimento das cavidades do estampo da prensa. Nela, o pó foi compactado ganhando forma cilíndrica.



Figura 22: Prensagem dos corpos de prova
Fonte: (O autor, 2023).

Foram produzidos corpos de prova prensados de formato cilíndrico com dimensões aproximadas de 50 mm de diâmetro e 10 mm de espessura para serem posteriormente colocados em número de dois no cadinho de fusão.

4.1.6. Fusão das misturas

As composições (misturas do planejamento da Tabela 1) foram fundidas em um forno elétrico (Jung 815) e em seguida, o material fundido foi submetido a dois tratamentos, têmpera rápida (*quenching*) e têmpera lenta (*splat-cooling*).

As composições foram fundidas a 1300 °C durante 2 h para a eliminação de voláteis (CO₂) provenientes da decomposição dos reagentes utilizados, como o carbonato de lítio (Li₂CO₃) (Renfrew & McCloskey, 2017), e para garantir a fusão completa das matérias-primas.

A temperatura de fusão dos reagentes isolados é 817 °C, 1438 °C e 1713 °C para os óxidos Bi₂O₃, Li₂O e SiO₂ respectivamente (Gupta & Roy, 2022) (Kessinger et al., 2010) (Ringdalen & Tangstad, 2016). Assim, analisando as temperaturas de fusão dos reagentes de forma isolada, a temperatura utilizada no presente estudo é superior à fusão do reagente isolado Bi₂O₃, porém, devido a sinergia entre os reagentes, a temperatura média para que os demais reagentes isolados também estejam completamente fundidos está abaixo de 1300 °C, qual é uma temperatura muito inferior a temperatura de fusão dos mesmos.

Para a fusão das composições foi acomodado um cadinho de platina dentro de um cadinho de zircônia, Figura 23a, para promover uma redução na taxa de resfriamento do material fundido do momento entre a retirada do forno e a ação de verter o material em molde ou em líquidos refrigerantes.

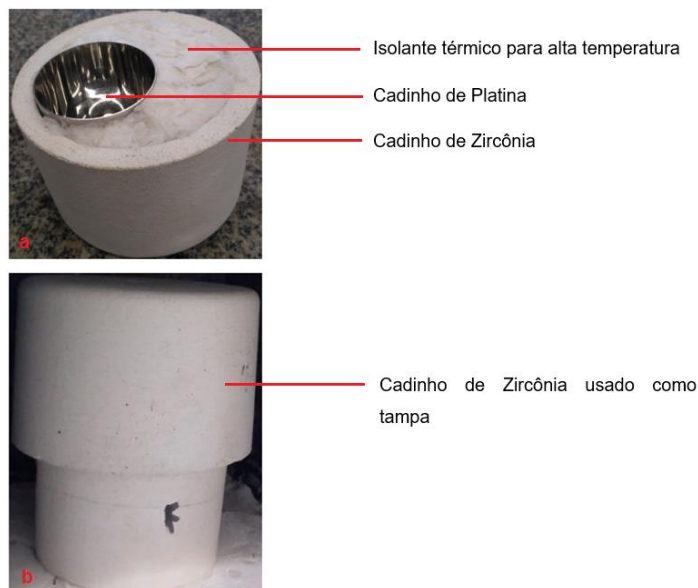


Figura 23: Aparato experimental para fusão das composições, (a) cadinho de platina dentro do cadinho de zircônia; e (b) sistema fechado com tampa
Fonte: (O autor, 2023).

Além do arranjo dos cadinhos, também foi colocada uma cobertura sobre o aparato, Figura 23b, buscando evitar que os voláteis provenientes do material fundido condensassem nas paredes internas do forno.

4.1.7. Tratamento térmico por têmpera

A curva do tratamento térmico utilizada, da fusão até a têmpera, é mostrada na Figura 24, e representa as condições utilizadas para a fusão completa das matérias-primas contidas na mistura, com temperatura de máxima determinada com base nos diagramas de fase binários encontrados na literatura para os sistemas $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (Nist, 2006).

A curva que representa o tratamento térmico simples foi construída após conclusão do estudo exploratório e das caracterizações térmicas e estruturais.

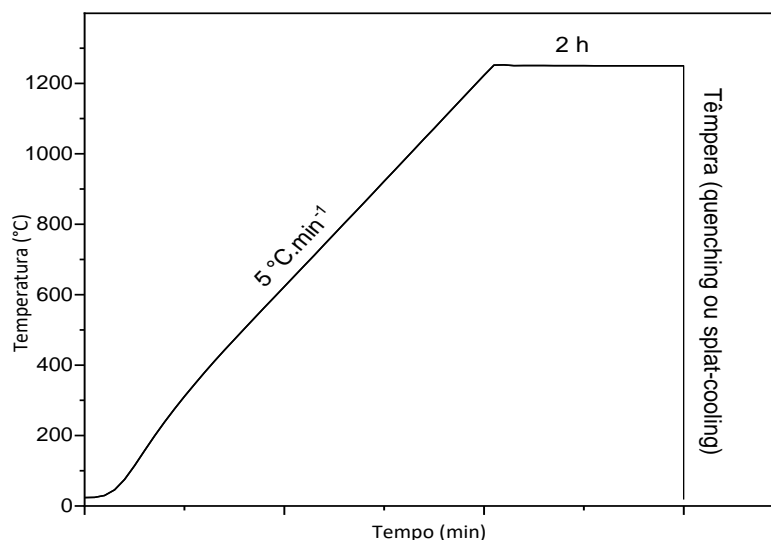


Figura 24: Programa térmico para a obtenção dos materiais cerâmicos precursores
Fonte: (O autor, 2023).

Com a temperatura de patamar definida, o segundo fenômeno que se refere à fusão das misturas deve ser na menor temperatura possível, permitindo não somente a fusão total dos reagentes, mas também uma fluidez adequada de modo que o material tenha viscosidade suficientemente baixa para possibilitar verter em molde ou em líquidos refrigerantes, procedendo com a têmpera lenta ou rápida (Mauro et al., 2009) (Cologna & Sglavo, 2010) (Murata et al., 2023).

O material fundido resultante foi então resfriado pela técnica de têmpera, que consiste no resfriamento rápido da massa líquida (Wang et al., 2023), podendo acontecer vertendo-se o líquido sobre chapas metálicas como o aço inoxidável, por exemplo, sendo esta, uma têmpera considerada lenta (Chang et al., 2023), ou por imersão direta em um líquido refrigerante em temperaturas definidas, conforme o estudo das análises térmicas, sendo esta, uma têmpera considerada rápida (Battezzati et al., 1984).

4.1.7.1 Tratamento térmico por têmpera rápida (quenching)

Este tratamento térmico do material após fusão foi feito vertendo as composições fundidas diretamente em um banho de óleo de troca térmica (Eastman Therminol 55), conforme Figuras 25a e 25b.

O aparato utilizado para este procedimento foi um recipiente cheio com o óleo, tendo dentro do recipiente, em sua base, uma cerâmica de alta alumina, Figura 25b.

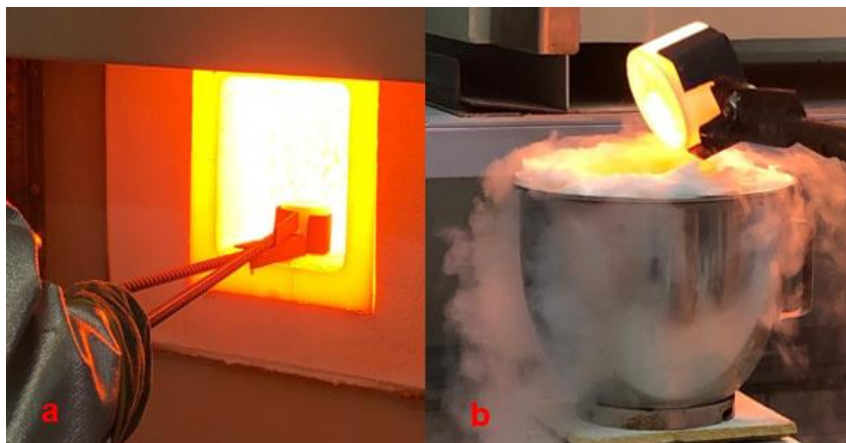


Figura 25: (a) Retirada do material fundido do forno e (b) Material fundido sendo vertido diretamente em óleo de troca térmica
Fonte: (O autor, 2023).

O material fundido foi retirado do forno de fusão a uma temperatura de 1300 °C e vertido diretamente sobre o banho de óleo de troca térmica que estava a uma temperatura de 25 °C.

As amostras das composições obtidas por *quenching* foram lavadas em álcool isopropílico para retirada do óleo de troca térmica e secas por 24 h a 110 °C ($\pm 5,0$ °C) em estufa (Sterilifer Spinlab), seguindo para a etapa de moagem.

4.1.7.1.1 Moagem do material precursor

Esta etapa teve o propósito de reduzir o tamanho de partículas do material para os ensaios de caracterização preliminar das misturas obtidas.

Inicialmente, foram usados pistilo e almofariz de porcelana com volume de 3 litros, para redução primária de tamanho do material. A moagem foi feita por 10 min em um moinho excêntrico (Thermoceram TH-1) com jarro de alumina e com volume de 300 mL preenchido com esferas também de alumina com diâmetro médio de 13 mm ocupando em torno de 30 % do volume útil do jarro e, finalmente, peneiradas.

As composições moídas foram passadas em peneira com abertura de 45 μm (#325 mesh) seguindo para as etapas de caracterização e preparação dos corpos de prova para tratamento térmico simples, sem patamar.

4.1.7.1.2 Conformação do material precursor

O processo de conformação das composições moídas foi feito com o mesmo método adotado para a conformação das composições do estudo inicial. Porém, foi utilizado um molde diferente, com dimensões de 25 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, com pressão de 65 MPa sobre 4 g de material precursor em pó para posterior tratamento térmico em forno a rolos.

4.1.7.1.3 Sinterização e tratamento térmico simples das composições

O processo de sinterização foi utilizado para realização do tratamento térmico simples das composições. Foi necessário desenvolver um sistema de suporte dos corpos de prova para sua sinterização em forno a rolos e que evitasse possíveis volatilizações, conforme mostrado na Figura 26.

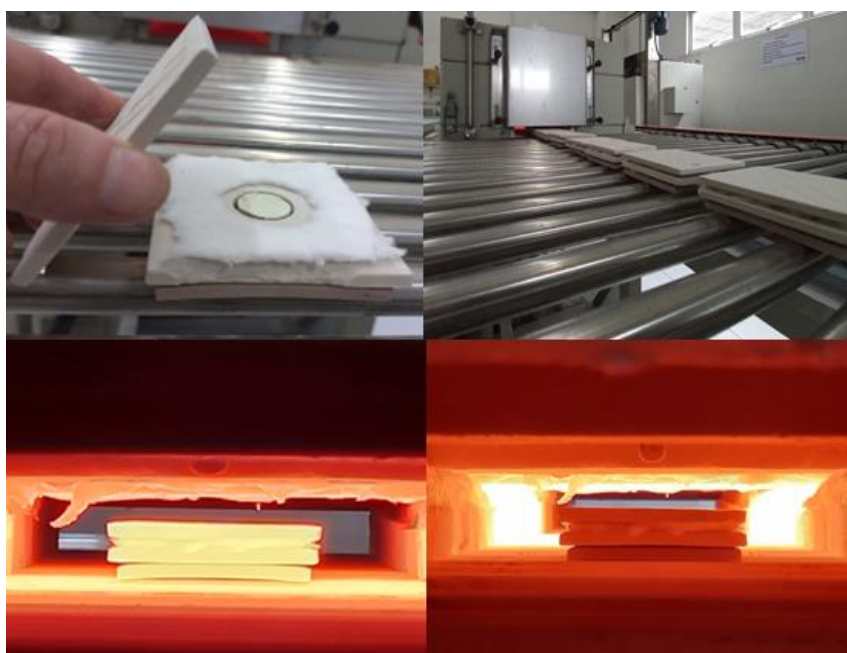


Figura 26: Sistema para sinterização em forno a rolos
Fonte: (O autor, 2023).

Após serem prensados, os corpos de prova cilíndricos foram sinterizados em forno a rolos (Servitech CT094/S150) em um tempo total de ciclo de 120 min em três diferentes temperaturas, 800, 900 e 1000 °C.

4.1.7.2 Tratamento térmico por têmpera lenta (*splat-cooling*)

Para o procedimento de têmpera lenta foi escolhido como material de troca térmica uma chapa metálica de aço inoxidável, por ser um metal com maior resistência à temperatura elevada, sendo usada uma chapa de aço AISI 304 com espessura de 4 mm.

4.1.8 Corte e polimento

Para os ensaios de caracterização elétrica, micro/macroscópica, densidade real e durabilidade química dos materiais cerâmicos obtidos foi necessário adequar o tamanho das amostras conforme os requisitos de cada um destes ensaios.

Como as amostras cerâmicas são frágeis, foi necessário fazer embutimento delas para facilitar o trabalho de corte e polimento. Para isso, foi utilizada resina poliéster de embutimento bi componente de cura à frio (Plastiquímica) de média viscosidade. A amostra embutida ficou curando por 48 h, sendo 24 h à temperatura ambiente e mais 24 h à 110 °C em estufa (Solidsteel SSDc).

Foi utilizada uma máquina de corte (Buehler Isomet 1000) e disco de corte diamantado com diâmetro de 12,7 mm, operando com uma rotação de 975 rpm conforme mostra a Figura 27. No detalhe, é mostrada a amostra fixada na máquina para corte.



Figura 27: Dispositivo para corte das amostras
Fonte: (O autor, 2023).

Os corpos de prova foram polidos para regularização das superfícies. Para isso, foi desenvolvido um acessório para uma máquina de polimento de corpos de prova de metalografia (Fortel LFDV), adaptando este equipamento para execução de

polimento de materiais vítreos. Na Figura 28 é mostrada a imagem do acessório já pronto para uso. Foi possível polir quatro amostras simultâneas de forma controlada, alterando a pressão da peça sobre o abrasivo e a gramatura do abrasivo.



Figura 28: Acessório da máquina de polimento
Fonte: (O autor, 2023).

Neste acessório as amostras foram polidas girando-as sobre seu próprio eixo e sob o ângulo de giro do disco da máquina, proporcionando uma grande aleatoriedade no direcionamento do desgaste.

4.2. TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi feito para cristalização dos materiais cerâmicos precursores e foi programado para uma única etapa, por tratamento simples.

Materiais cerâmicos com grande cristalização foram obtidos pela aplicação de tratamento térmico simples na temperatura de cristalização, conforme a análise térmica por DSC e por difração de raios X (DRX). O tratamento consistiu na permanência do material cerâmico precursor pelos tempos definidos experimentalmente, em condições próximas à temperatura de cristalização.

Os tratamentos térmicos aplicados foram realizados em um forno elétrico à rolos (Servitech CT 094). As composições foram colocadas no forno pré-aquecido na temperatura desejada, onde os corpos de prova foram tratados em um ciclo de 120 min.

Os tratamentos térmicos simples não possuem etapa prévia de nucleação, sendo que a etapa de cristalização ocorreu na mesma temperatura empregada na etapa de crescimento do grão.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES CERÂMICAS TRATADAS POR SPLAT-COOLING E SÍNTER-CRISTALIZAÇÃO

As composições foram analisadas por difração de raios X (DRX) para determinação do grau de cristalização ou de sua natureza amorfa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), estereoscopia, durabilidade química, dilatométrica ótica (DIL), de composição química por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP OES), densidade aparente (D_{ap}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para medir sua condutividade. A análise por DRX nesta fase possibilitou a construção de gráficos mais detalhados, além de indicar possíveis relações com as outras propriedades estudadas.

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

O ensaio de difração de raios X (DRX) foi utilizado para os pós dos materiais cerâmicos obtidos a fim de se identificar as fases cristalinas presentes no material.

Foi utilizado um difratômetro de raios X (Philips X'Pert MPD) com radiação incidente Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA, 2θ de 3 a 80°, passo de 2°/min, com análise realizada à temperatura ambiente.

A identificação de fases foi realizada utilizando a ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Os ensaios foram realizados no laboratório de difratometria de raios X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS.

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado com a finalidade de se conhecer, estudar e correlacionar a microestrutura com outras propriedades encontradas. As características microestruturais dos materiais

cerâmicos obtidos como a morfologia e o tamanho médio de grão puderam ser identificadas com o uso desta técnica.

O ensaio foi feito sobre a superfície de amostras cortadas transversalmente, atacadas por solução ácida (HF 5 %, 10 s) e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering* com tempo de deposição de 3 minutos, sob tensão de 15 kV e 20 kV. Foi utilizado microscópio eletrônico (JEOL JSM 6390) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI, de Criciúma, SC.

Foi utilizado o método de elétrons retro espalhados, do inglês BSE, para visualização da distribuição das regiões com diferentes densidades, onde tons de cinza mais claros são mais densos em relação aos tons escuros, e regiões pretas representam poros.

4.3.3. Estereoscopia

Para este ensaio foi utilizado um estereoscópio (Labotrix C4DM) com foco manual, resolução de imagens de 480-640 pixel, sensibilidade de 2,5 V/lux·s e fonte de luz led branca. O ensaio de estereoscopia foi feito sobre a área de fratura do material tratado termicamente por têmpera em óleo.

4.3.4. Teste de durabilidade química

Este ensaio visa submeter o material a diferentes condições de lixívia, fornecendo assim, parâmetros de durabilidade química. O processo de lixiviação é definido como a remoção de constituintes solúveis de um material sólido (Swain & Rao, 2012) (Makni et al., 2021) (Pilania et al., 2023).

Para mensurar a remoção de material sólido por solubilidade foi adotado o procedimento de lixívia baseado no método utilizado por (Tadeu & Reis, 1999), onde a determinação da durabilidade química dos materiais cerâmicos foi realizada pelo ensaio de lixiviação à 80 °C em água destilada (pH 7), solução ácida (pH 2) e básica (pH 12). Os ensaios foram realizados conforme norma americana MCC 1P (Materials Characterization Center, EUA), que determina a perda de massa elementar normalizada utilizando amostras cerâmicas na forma de pastilhas imersas em soluções aquosas sob temperaturas de 80 °C.

As soluções ácida e básica foram preparadas pela adição de ácido clorídrico e hidróxido de sódio em água destilada, respectivamente, sendo preparados 200 mL de solução com concentração de 0,1 M para cada condição, sendo introduzidas no erlenmeyer com a amostra. Para a condição hidrogeniônica neutra foram adicionados 200 mL de água ultrapura preparada por sua destilação seguida de deionização.

Para uma avaliação em condições mais agressivas, foi feito também o ensaio de durabilidade química conforme norma ISO 6872 que expressa o valor de dissolução em ácido acético, onde as amostras foram embebidas em uma solução 4 % vol. (Zhang et al., 2022).

A amostra seca foi pesada em uma placa de Petri e então colocada em um erlenmeyer de polietileno de 300 mL. A escolha do erlenmeyer de polietileno e não de vidro borosilicato foi feita para evitar reações entre as soluções e o recipiente.

O erlenmeyer com seu conteúdo foi fechado com uma tampa para reduzir a evaporação e colocado em um banho-maria (Dubbnof Tecnal TE0532) a 80 °C sob agitação lenta de 3 rpm por 24 h.

Após o procedimento de lixívia, as amostras foram secas em estufa à 110 °C por 24 h. A perda de massa das amostras foi medida usando uma balança com precisão de 0,1 mg, e os valores de dissolução da amostra em ácido acético foram calculados em termos percentuais.

4.3.5 Dilatometria ótica

Os ensaios de dilatometria ótica foram executados em um dilatômetro (Misura 3,32 HSM-ODHT Expert System Solutions ES), com corpos de prova feitos com o pó prensado em molde que proporciona dimensões de 3 x 2 mm, altura e diâmetro respectivamente.

A temperatura setada para o ensaio foi de 1000 °C a uma taxa de 10 °Cmin⁻¹, com registros feitos até um pouco adiante da temperatura de formação de meia esfera.

4.3.6 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A detecção e quantificação de elementos químicos, principalmente aqueles com alta toxicidade, são aspectos cruciais da análise química. Os métodos

tradicionais para determinação das concentrações dos elementos incluem gravimétrico, volumétrico, colorimétrico, e métodos espectroscópicos. Entre estes, os métodos de plasma indutivamente acoplado (ICP), como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), são conhecidos por sua excepcional exatidão, precisão e limites de detecção em baixas concentrações (Douvris et al., 2023).

Para a presente pesquisa foi utilizado a técnica de ICP-OES em um espectrômetro (Agilent, ICP-OES 720).

As amostras foram diluídas conforme a EPA 3051A, EPA 6010C, SMEWW 3120B e SMEWW 3030E, que dispõem da metodologia de preparo amostral para ICP.

4.3.7 Densidade aparente (ρ_{ap})

Uma das formas de avaliar a densificação dos materiais cerâmicos obtidos pelos métodos utilizados nesta pesquisa foi com base na análise das medidas de densidade aparente. De forma análoga ao método conhecido por picnometria à hélio, esta técnica permitiu obter o volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida causada pela presença de um sólido.

No caso do método adotado, que pode ser chamado de picnometria à nitrogênio, quando o gás nitrogênio preenche a célula de quartzo é possível determinar o volume da amostra pela diferença com o volume da célula, com a vantagem do preenchimento das superfícies irregulares das amostras, e assim, com o volume obtido, foi possível a determinação da densidade aparente.

Foi utilizado um equipamento de adsorção/dessorção (Quanta Chrome 1200E), com uso de uma célula de quartzo de 99,9999 % de pureza, nitrogênio gasoso 5.0 e nitrogênio líquido como fluido refrigerante para controle de estabilidade da temperatura. O processo de adsorção ocorreu a uma pressão de 760 mmHg.

As amostras foram cortadas com dimensões aproximadas de 5 × 5 × 5 mm e impermeabilizadas com impermeabilizante à base de silano/siloxanos.

4.3.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os ensaios de caracterização elétrica foram executados no laboratório do Departamento de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina no campus de Blumenau.

No presente trabalho, as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos obtidos foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em função da variação temperatura.

A espectroscopia de impedância é um método não destrutivo para caracterização das propriedades elétricas de materiais. Essas propriedades também podem ser dependentes da temperatura, o que requer uma unidade de controle de temperatura.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das cerâmicas foram medidas em um intervalo de frequência de 0,01 Hz a 1 MHz com uma tensão AC de 350 mV (rms) usando um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância (Metrohm Autolab PGSTAT204).

O contato elétrico foi realizado revestindo manualmente as faces das amostras com pasta de prata condutora (Joint Metal PC-9070/1) e conectado ao potenciostato utilizando cabos de cobre (< 200 °C, Pan electric PANSIL), com resistência de 0,4 ohms a 25 °C).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada em um intervalo de temperatura de 25 a 200 °C em um forno de circulação de ar (Braunger et al., 2012a) (Maji et al., 2016) (Sandell, 2020).

A condutividade elétrica foi medida através do plano da amostra, segundo os procedimentos de (Instruments, 2016). É a condutividade ao longo da direção perpendicular à superfície da amostra. As amostras foram testadas como um eletrólito sólido, que teve o formato de uma placa redonda com um diâmetro aproximado de 25 mm e 2 mm de espessura.

Depois de polida a amostra foi testada no ensaio de impedância, posicionada entre dois discos de um metal condutor (cobre), como mostrado no exemplo da Figura 29, onde é apresentado um desenho esquemático da montagem dos contatos propostos por (Ziemath et al., 2017).

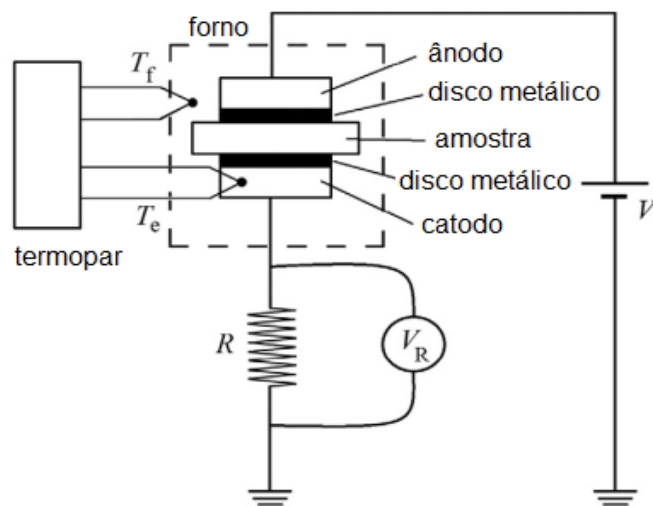


Figura 29: Configuração experimental para medição das correntes pelo método de corrente alternada AC
 Fonte: Adaptado de (Ziemath et al., 2017).

Para cada medição a amostra permaneceu 10 min em cada temperatura para estabilização, para garantir condições de estado estacionário em cada ponto de medição.

Uma vez que os parâmetros elétricos foram determinados, as condutividades da amostra puderam ser calculadas e plotadas em função da temperatura conforme exemplo da Figura 30, onde o diagrama de Nyquist é traçado para uma amostra de ítria estabilizada com zircônia.

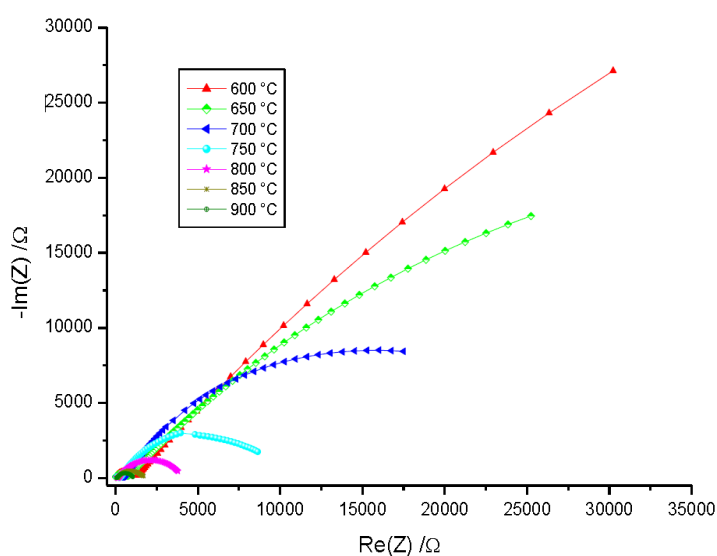


Figura 30: Exemplo de diagrama de Nyquist
 Fonte: (Instruments, 2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa são apresentados os resultados com uma abordagem analítica, buscando estabelecer correlações entre as composições estudadas, o tipo de tratamento térmico aplicado, a microestrutura desenvolvida, e as propriedades físicas e elétricas obtidas.

5.1. ETAPAS DE PROCESSAMENTO

As etapas de processamento realizadas fazem parte do planejamento como um todo, e estão apresentadas no fluxograma do capítulo 4 desta pesquisa, na Figura 19. Neste capítulo são apresentadas e discutidas as propriedades finais de cada composição em função das etapas de processamento, ou seja, composição, mistura e homogeneização dos reagentes, fusão das misturas, tratamento térmico por têmpera, corte e polimento do material precursor, conforme apresentado na Figura 31.

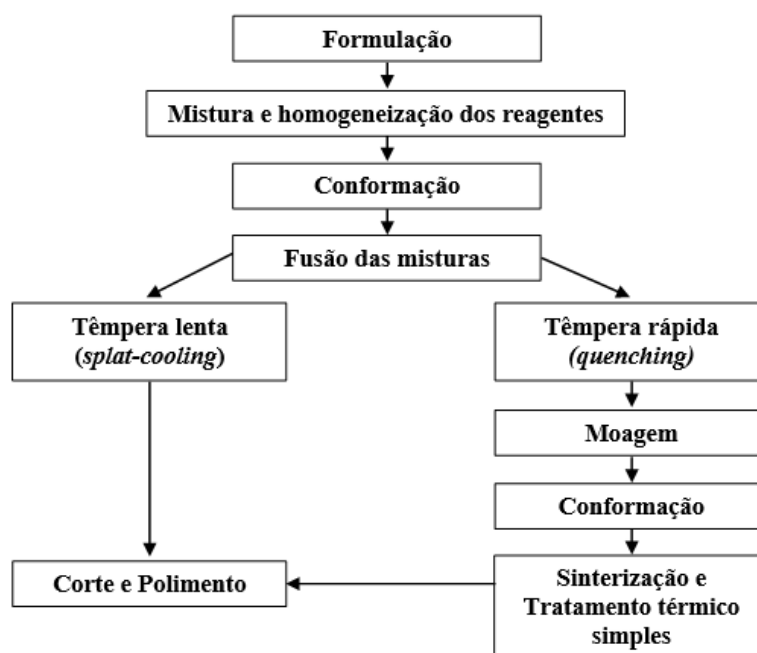


Figura 31: Etapas de processamento
Fonte: (O autor, 2023).

5.1.1. Composição, mistura e homogeneização dos reagentes

Como resultado das composições do planejamento experimental de misturas foram obtidas misturas de pós com densidades aparentes relativamente baixas (Figura 32), o que dificultou o acondicionamento de uma quantidade suficiente de material para condução dos trabalhos das etapas seguintes.

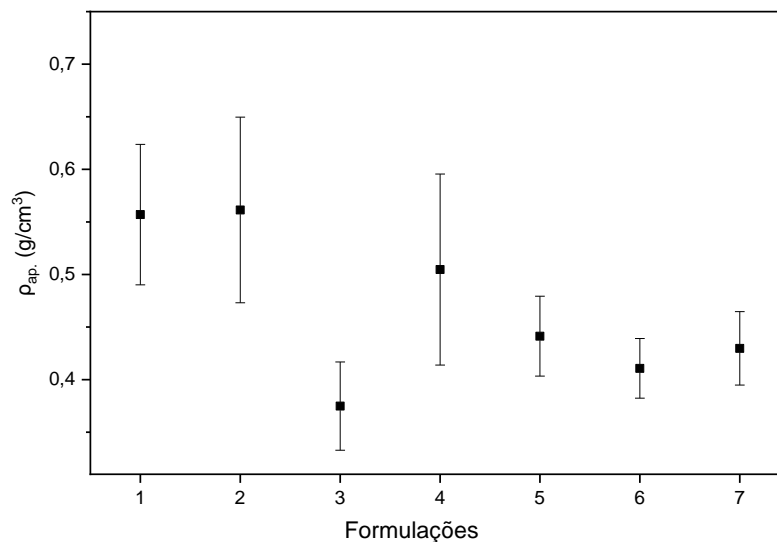


Figura 32: Densidade aparente dos pós das composições
Fonte: (O autor, 2023).

Como havia a disponibilidade de um único cadinho de platina com volume de 50 mL, a produção de material fundido ficou limitada à massa equivalente a este volume e, com isso, pesando as misturas de forma direta, seria possível preencher o volume total do cadinho com no máximo 28 g ($\pm 0,08$), usando a composição mais densa.

Para evitar transbordamentos durante a operação, foi considerado um preenchimento de 80 % do volume total do cadinho, ou seja, 24,4 g. Com esta massa ainda houve uma perda de pelo menos 80 % da massa de carbonato de lítio presente, que corresponde à liberação de CO₂ com a decomposição térmica do mesmo.

Esta dificuldade, a utilização de mistura de pós soltos, foi amenizada aplicando o método de conformação uniaxial, conforme descrito no capítulo seguinte.

5.1.2. Conformação das misturas de pós

Após a execução dos procedimentos de pesagem e homogeneização das matérias-primas foi necessário compactar a mistura para maximizar a quantidade de material a ser obtido por batelada após cada fusão.

Conforme apresentado na Figura 33, foram obtidos corpos de prova cilíndricos do material compactado com massa em torno de 20 g ($\pm 3,1$), e três compactos de cada composição foram colocados no cadinho de platina com 50 mL de volume.



Figura 33: Composições conformadas
Fonte: (O autor, 2023).

Os corpos de prova obtidos apresentaram grande fragilidade, exigindo que fossem manuseados cuidadosamente. Com a conformação do pó das misturas foram obtidas densidades aparentes um pouco maiores quando comparadas com o pó solto, apresentadas na Figura 34.

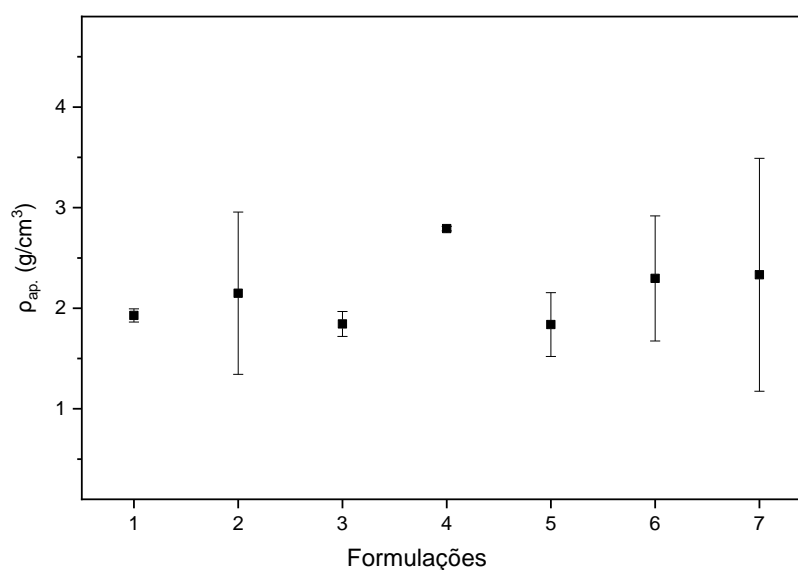


Figura 34: Densidade aparente das composições conformadas
Fonte: (O autor, 2023).

Comparando as densidades do pó das composições com a densidade dos corpos de prova prensados fica evidente o ganho de produtividade com a aplicação desta técnica. Na Figura 35 estão plotados os gráficos comparando as densidades.

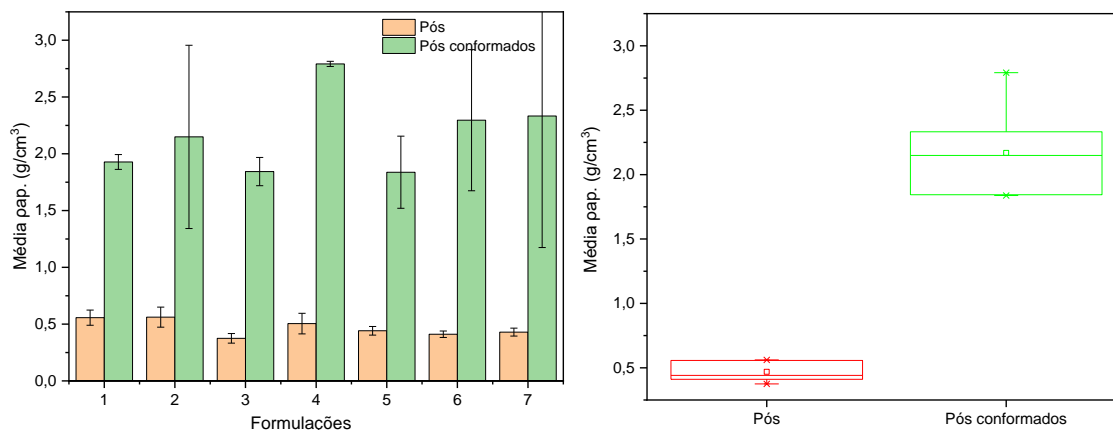


Figura 35: Comparação da densidade aparente dos pós das composições com as composições conformadas
Fonte: (O autor, 2023).

A partir da análise dos dados, com as misturas compactadas, foi visto que seria possível aumentar em torno de 387 % (± 7 %) a massa possível de ser colocada no cadinho de platina usado na etapa seguinte, a fusão.

5.1.3. Fusão das misturas

Como resultado deste tratamento térmico das composições/misturas do planejamento experimental, foram obtidas as cerâmicas fundidas utilizadas nos tratamentos de têmpera e sínter-cristalização.

Uma das observações que podem ser feitas nesta etapa se refere ao aparato montado para reduzir a dispersão de voláteis dentro da câmara do forno de fusão durante o processamento do material.

Percebe-se uma coloração amarelada e regiões sinterizadas na região interna do aparato, em torno do cadinho de platina, como pode ser visto na Figura 36, mostrando a importância deste tipo de cuidado no processamento em altas temperaturas.

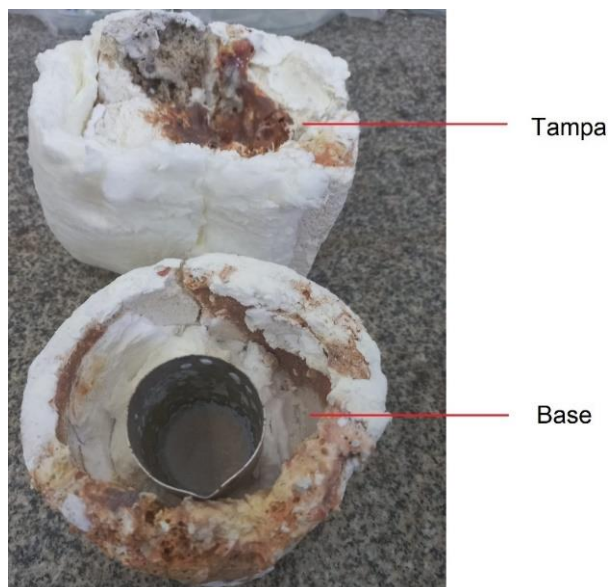


Figura 36: Aparato experimental em torno do cadinho de platina após o uso
Fonte: (O autor, 2023).

Caso não fosse utilizado este tipo de aparato de proteção poderia haver o comprometimento do forno. Outras vantagens podem ser citadas, como a praticidade quanto ao manuseio do aparato e a manutenção da temperatura do material fundido durante a execução dos procedimentos que envolveram a fusão das composições.

5.1.4. Tratamento térmico por têmpera

No processo seguinte à fusão, foram feitos três tipos de tratamentos térmicos, por têmpera rápida (*quenching*), sinterização em forno a rolos, e têmpera lenta (*splat-cooling*).

Com a têmpera rápida foram obtidos materiais com formatos irregulares, em sua maioria nodulares (Figura 37), que precisaram ser lavados em álcool isopropílico para retirada do óleo impregnado na amostra, o que facilitou a secagem para posterior moagem, peneiramento e conformação. Do processo de conformação foram obtidos corpos de prova cilíndricos com dimensões de 6,0 mm ($\pm 1,6$) por 20,0 mm ($\pm 0,24$), altura e diâmetro respectivamente.



Figura 37: Materiais obtidos por tempera rápida (*quenching*)
Fonte: (O autor, 2023).

O material conformado foi então encaminhado para o processo seguinte, a sinterização em forno a rolos. Foram coletadas amostras da superfície de fratura dos materiais da têmpera rápida (*quenching*) para análise macroscópica por estereoscopia.

5.1.5. Sínter-cristalização das composições

O processo de sínter-cristalização foi utilizado para realização do tratamento térmico simples das composições. Foi utilizado um sistema para dar suporte aos corpos de prova durante a sinterização em forno a rolos, sendo possível obter corpos de prova sinterizados por este método. Na Figura 38 são mostrados os corpos de prova já sínter-cristalizados a 900 °C com um patamar de 2 h na zona de queima do forno.

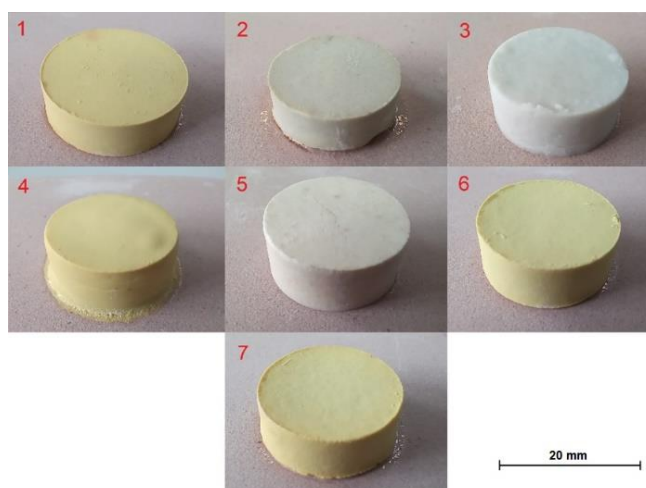


Figura 38: Corpos de prova sínter-cristalizados
Fonte: (O autor, 2023).

Analisando a Figura 38 observa-se em um primeiro momento que as composições 1, 4, 6 e 7 apresentam coloração com tons mais amarelados, sugerindo a presença de um maior teor do óxido de bismuto. As composições 2, 3 e 5 apresentaram coloração esbranquiçada, sendo que a composição 3 mostrou menor quantidade do óxido de bismuto, pelo menos em relação à coloração desenvolvida.

Por não ser o foco desta pesquisa, as propriedades mecânicas não foram avaliadas, mas pode-se dizer que todas as composições apresentaram resistências que nos induz a associar com às de materiais cerâmicos tradicionais.

5.1.6. Corte e polimento

Nesta etapa, com a adequação das dimensões dos corpos de prova às dimensões requeridas para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade aparente ($\rho_{ap.}$), durabilidade química e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram obtidos corpos de prova com dimensões distintas para cada ensaio: MEV (~ 3 mm × 5 mm × 5 mm); $\rho_{ap.}$ (~ 5 mm × 5 mm × 5 mm); Durabilidade química (~ 5 mm × 5 mm × 5 mm).

Para o ensaio de EIS foram confeccionados dois tamanhos de corpos de prova, cilíndricos com diâmetro de ~ 25 mm e espessura de ~ 2 mm, e retangulares com (~ 3 mm × 5 mm × 5 mm). Esta condição de dois tamanhos diferentes para um mesmo ensaio se deu devido aos métodos de obtenção de diferentes grupos amostrais, onde os materiais obtidos por splat cooling por serem frágeis foram cortados conforme as possibilidades, no caso, retangular, não interferindo nos resultados do ensaio uma vez que as dimensões são setadas no software que roda o ensaio.

Observação: Todas as dimensões estão postas com o símbolo de aproximação (~) pois as dimensões principalmente dos ensaios de MEV, $\rho_{ap.}$ e durabilidade química não precisavam de alta precisão em medidas fixadas, e sim, nas medidas executadas.

Após passarem por um processo de embutimento, as amostras puderam ser fixadas à máquina de corte. Na Figura 39 as amostras embutidas e cortadas para o ensaio de EIS são mostradas em grupos, sendo que os grupos sinterizados nas

temperaturas de 800, 900 e 1000 °C em patamar de 2 horas seguiram para o processo de polimento.

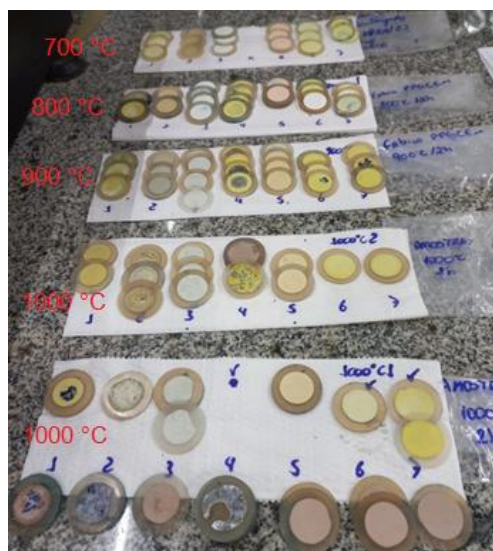


Figura 39: Corpos de prova embutidos e cortados para EIS
Fonte: (O autor, 2023).

5.2 CARACTERIZAÇÕES

A Figura 40 mostra o fluxograma referente às caracterizações das composições após os tratamentos térmicos de têmpera rápida, têmpera lenta e sinterização.

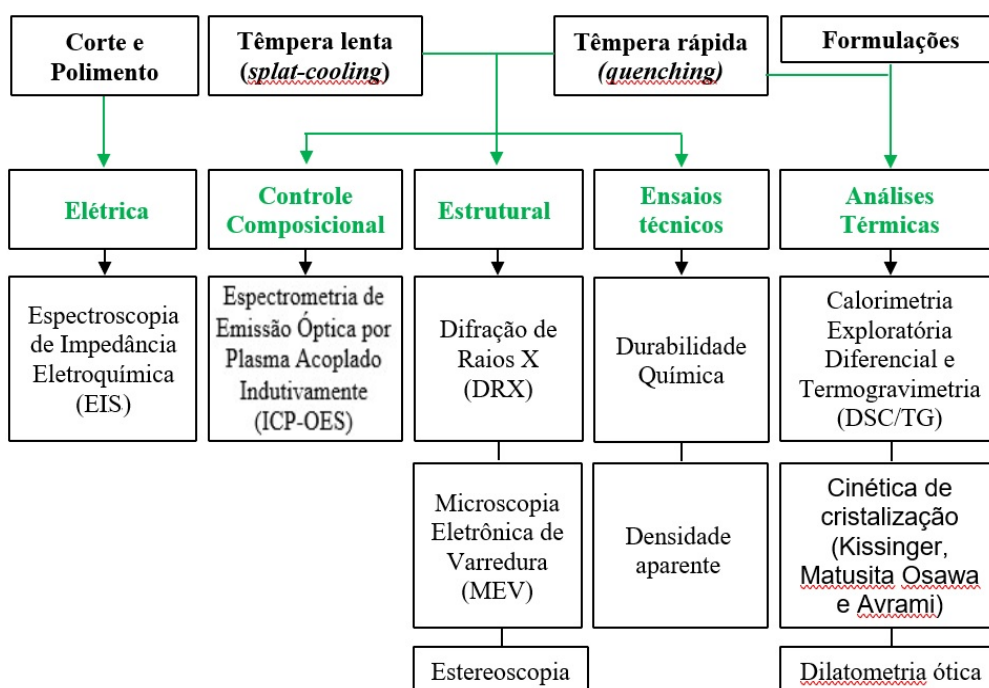


Figura 40: Fluxograma de caracterizações
Fonte: (O autor, 2023).

5.2.1. Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria

A análise térmica simultânea de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), ora designada DSC/TG, foi realizada para todas as composições submetidas aos tratamentos de têmpera rápida e lenta.

A análise térmica DSC/TG das composições foi feita sob atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, em cadinho de platina, em um patamar de 2 h, seguindo para um resfriamento rápido à uma taxa equivalente à taxa de resfriamento natural do equipamento (Figura 41), sendo que a medida foi feita durante o resfriamento, ou seja, após a fusão das amostras.

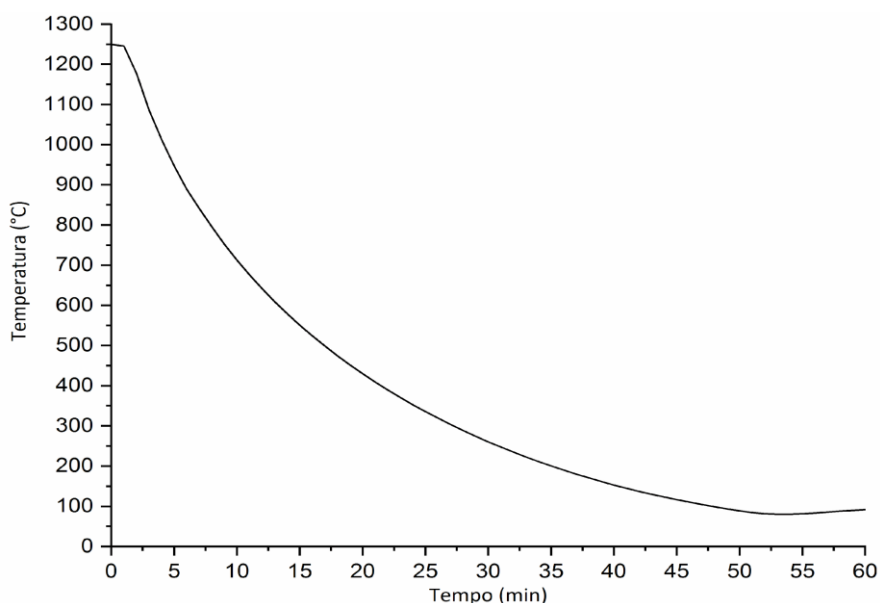


Figura 41: Rampa do resfriamento máximo obtido com o equipamento de DSC/TG
Fonte: (O autor, 2023).

A taxa de resfriamento natural do equipamento de análise térmica utilizado não obedece a uma taxa linear, variando ao longo do tempo. Essa taxa de resfriamento não linear pode fazer com que a intensidade dos eventos seja também variável, ou seja, tem-se eventos com picos mais intensos nas regiões onde a taxa é mais rápida e picos menos intensos nas regiões onde a taxa é mais lenta (Tao et al., 2017).

Nas Figuras 42 e 43 é mostrada a representação gráfica destes ensaios, agrupados por composições e divididos em DSC e TG, respectivamente.

A programação de temperatura mostrada na Figura 42 representa todo ciclo programado, do aquecimento ao resfriamento, enquanto que na Figura 43 é representada somente a curva de aquecimento, pois a perda de massa acontece apenas durante o aquecimento.

Analisando a Figura 42, no aquecimento, são encontrados três eventos endotérmicos, sendo que dois deles aparecem nas mesmas temperaturas em todas as composições, em torno de 500 e 700 °C, enquanto que em temperaturas mais elevadas são encontrados picos endotérmicos em temperaturas diferentes para cada composição.

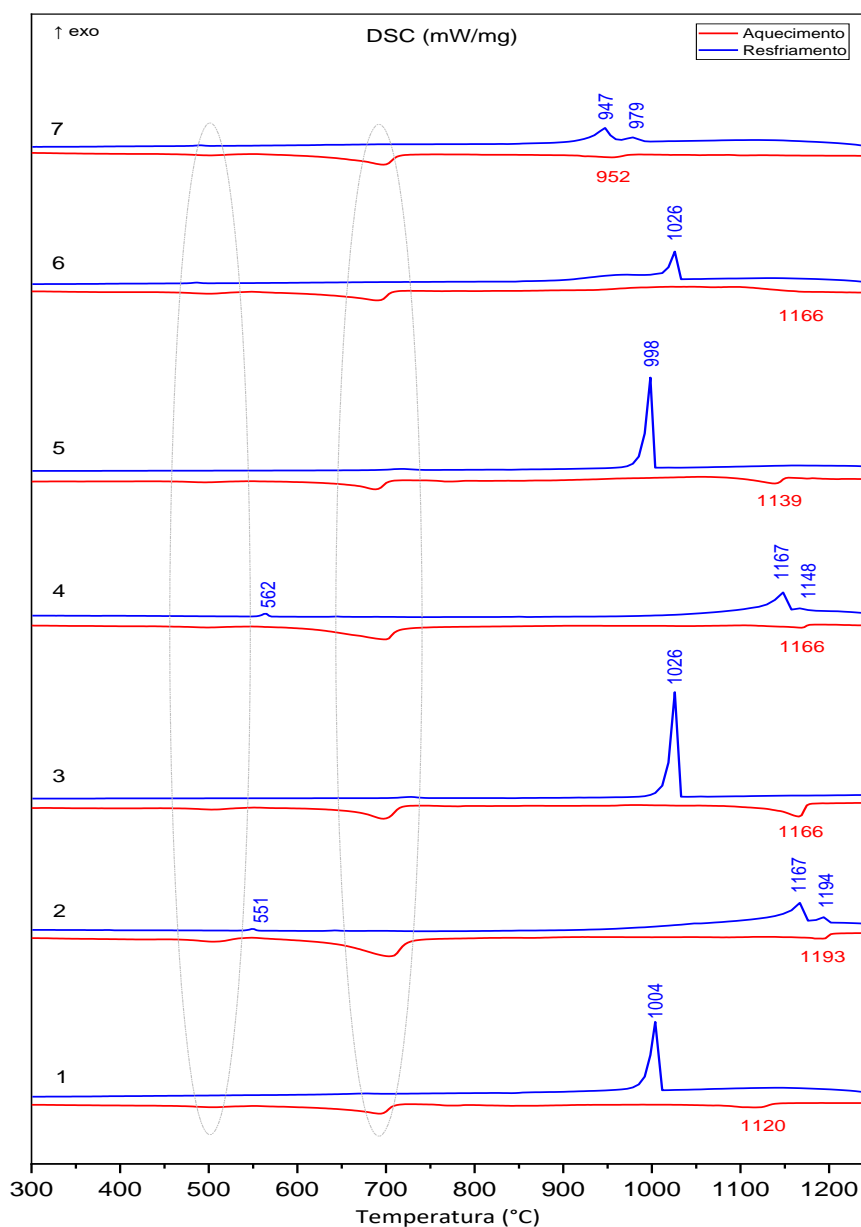


Figura 42: Gráfico de análise térmica por DSC das composições
Fonte: (O autor, 2023).

O evento endotérmico que aparece para todas as composições em torno de 500 °C no aquecimento (Figura 42) está associado à volatilização de bismuto (Onderka et al., 2017) (Verkerk et al., 1982). Sendo que o evento endotérmico que também aparece em todas as curvas iniciando em torno de 600 °C, com pico em torno de 700 °C, está associado ao desprendimento de CO₂ proveniente da decomposição do carbonato de lítio, formando Li₂O (Kessinger et al., 2010) (Zhou et al., 2016) (Das et al., 2023). Esta reação é comprovada ao se analisar o gráfico de DTA/TG+FTIR (Figura 45), onde os gases desprendidos pelo tratamento térmico são analisados por espectroscopia no infravermelho médio.

Comparando-se a análise de DSC com a análise de TG (Figura 43), verifica-se uma perda de massa iniciando em torno de 600 °C, com pico em torno de 700 °C, equivalente à perda de massa teórica calculada para as concentrações de carbonato de lítio nas composições. Estas são mostradas na tabela em destaque no gráfico, e concordam com o ensaio de análise térmica diferencial simultânea com termogravimetria e infravermelho dos gases desprendidos, DTA/TG+FTIR, cuja discussão é tratada na sequência deste capítulo.

Já o evento endotérmico encontrado em diferentes temperaturas para cada uma das composições está relacionado à temperatura de fusão das composições.

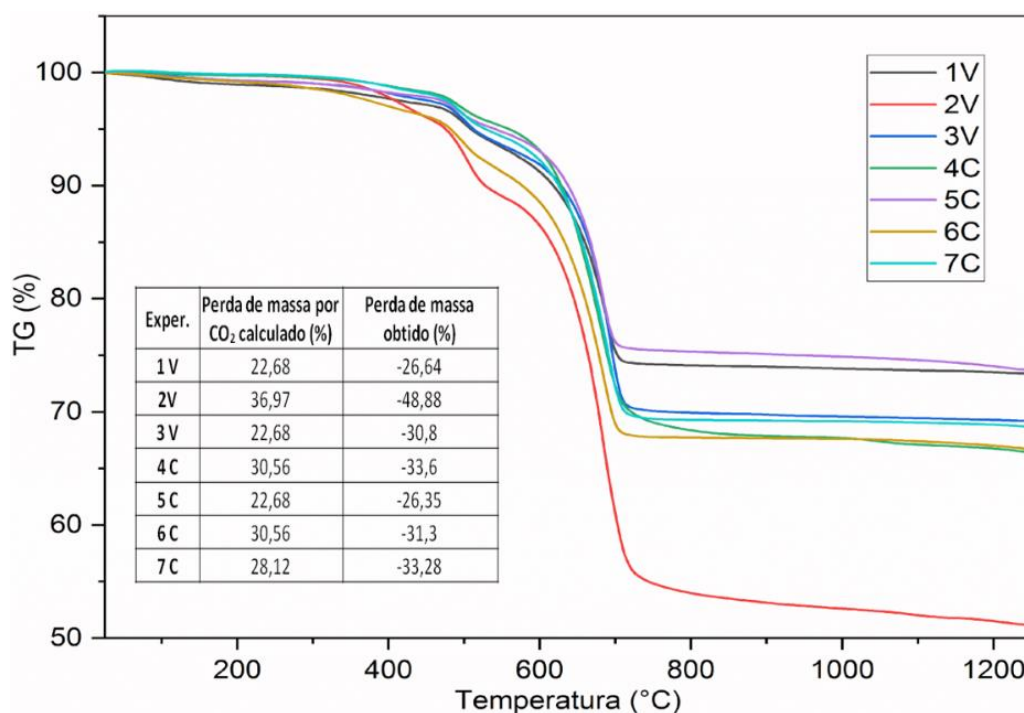
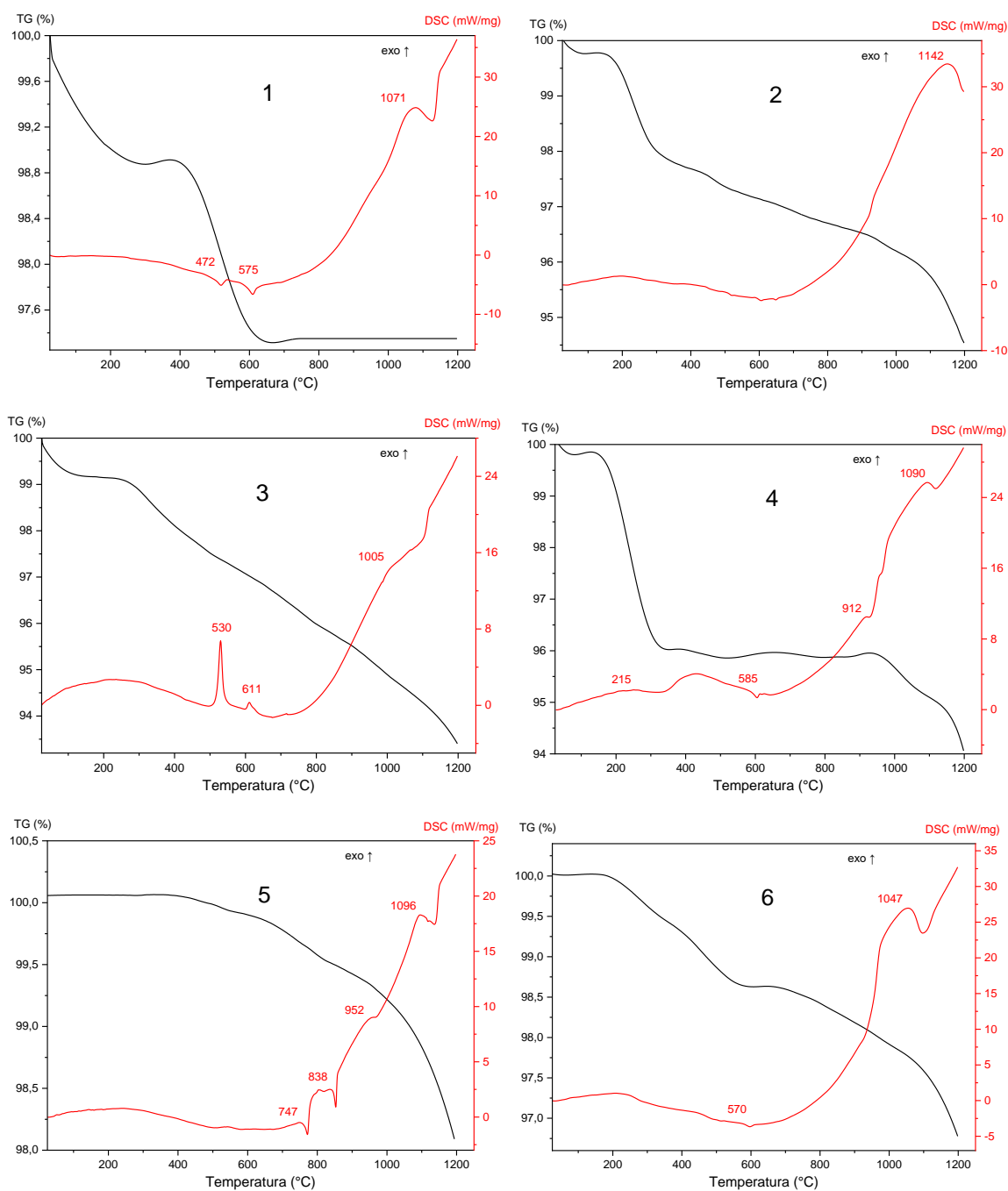


Figura 43: Gráfico de análise térmica por TG das composições

Fonte: (O autor, 2023).

A análise térmica por DSC/TG das composições cerâmicas após a têmpera rápida (*quenching*) foi feita sob as mesmas condições dos ensaios feitos com as composições fundidas, e assim foi possível analisar seu comportamento térmico.

A Figura 44 mostra o gráfico de DSC plotado com as curvas de todas as composições cerâmicas obtidas com a fusão das 7 misturas do planejamento experimental.



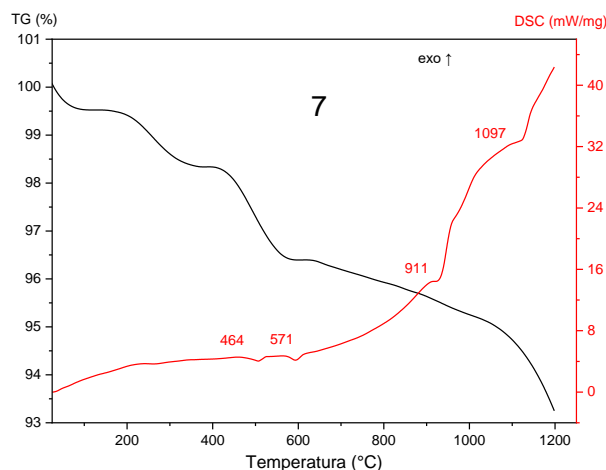


Figura 44: Gráfico de DSC das composições fundidas após têmpera rápida
Fonte: (O autor, 2023).

É possível observar vários eventos ocorrendo, com a presença de picos endo e exotérmicos. Os eventos exotérmicos encontrados na composição 3, em uma primeira análise, podem ser atribuídos à formação de fases cristalinas, em particular, a formação de disilicato de lítio, indicando que a taxa de resfriamento obtida com a têmpera em óleo foi suficiente para manter uma fração de fase vítrea nesta composição (Senk et al., 2023). Outras considerações que podem ser feitas são relacionadas aos picos endotérmicos, que para estas composições podem ser atribuídos às fusões de fases distintas dos materiais.

Ao contrário da composição 3, que apresenta picos exotérmicos, e das demais composições que apresentam ao menos três picos endotérmicos, as composições 2 e 6 apresentaram somente um pico endotérmico acima de 1000 °C relacionado à fusão completa da composição, relacionado ao teor de Li_2O mais elevado nestas composições, pois, em concentrações mais elevadas, os íons Li^+ induzem desordem na estrutura dos materiais vítreos e também levam à formação de novas unidades estruturais (Kumar et al., 2022).

Quanto às TGs, houve uma perda de massa em torno de 4 %, atribuída à presença de carbonatos provenientes da carbonatação de silicatos presentes nas composições, que foram novamente decompostos quando submetidos a um novo aquecimento (Amorim et al., 2016) (Wang et al., 2021).

5.2.2. Análise térmica diferencial e termogravimetria com FTIR dos gases desprendidos (DTA/TG+FTIR)

A análise térmica simultânea diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ora designada por DTA/TG+FTIR, foi realizada apenas para a composição 2 do planejamento. Esta escolha foi feita por se tratar da composição com maior teor de carbonato de lítio e, por conseguinte, apresentou a maior perda de massa no ensaio simultâneo por DSC/TG. Com isso, há uma maior quantidade de voláteis desprendidos da amostra durante o ensaio, resultando em um aumento do sinal analítico.

Na Figura 45 é apresentado o gráfico da análise térmica simultânea DTA/TG com a curva Gram Schmidt, que representa o grau de interferência no interferômetro do infravermelho.

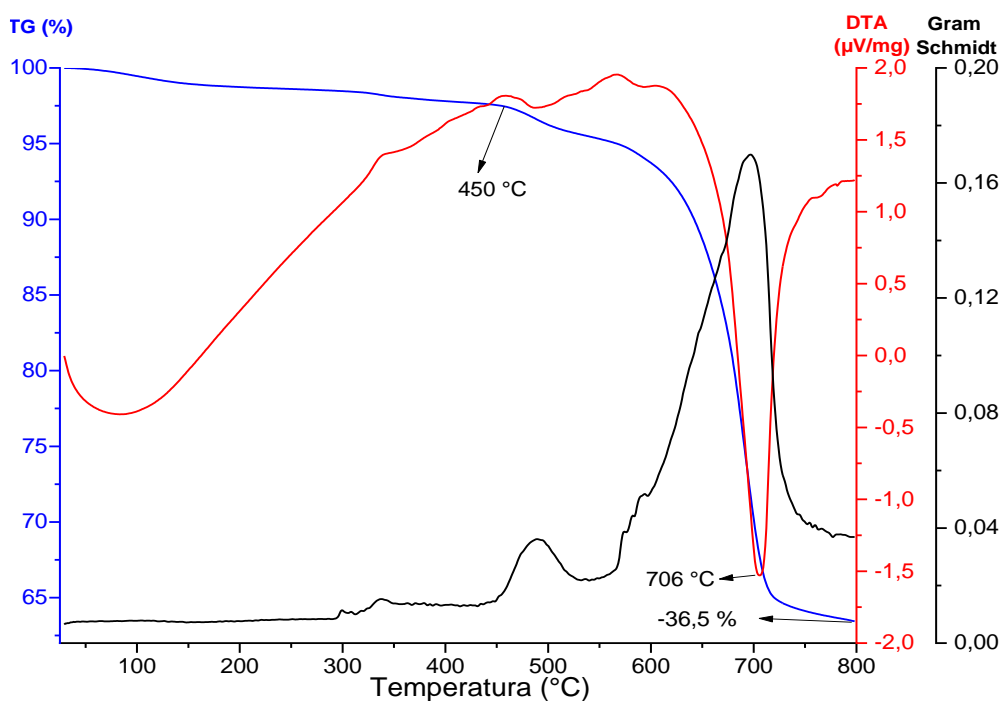


Figura 45: Análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a composição 2
Fonte: (O autor, 2023).

Analisando a Figura 45, na curva da TG tem-se uma perda de massa que iniciou a 450 °C, com uma perda total em torno de 36 %, equivalente ao teor de CO₂ estequiométrico para a composição ensaiada.

O ensaio de DTA/TG+FTIR é representado em um gráfico 3D (Figura 46), onde os picos de interferência no interferômetro são vistos de uma forma mais ampla, em função da temperatura, número de onda e intensidade.

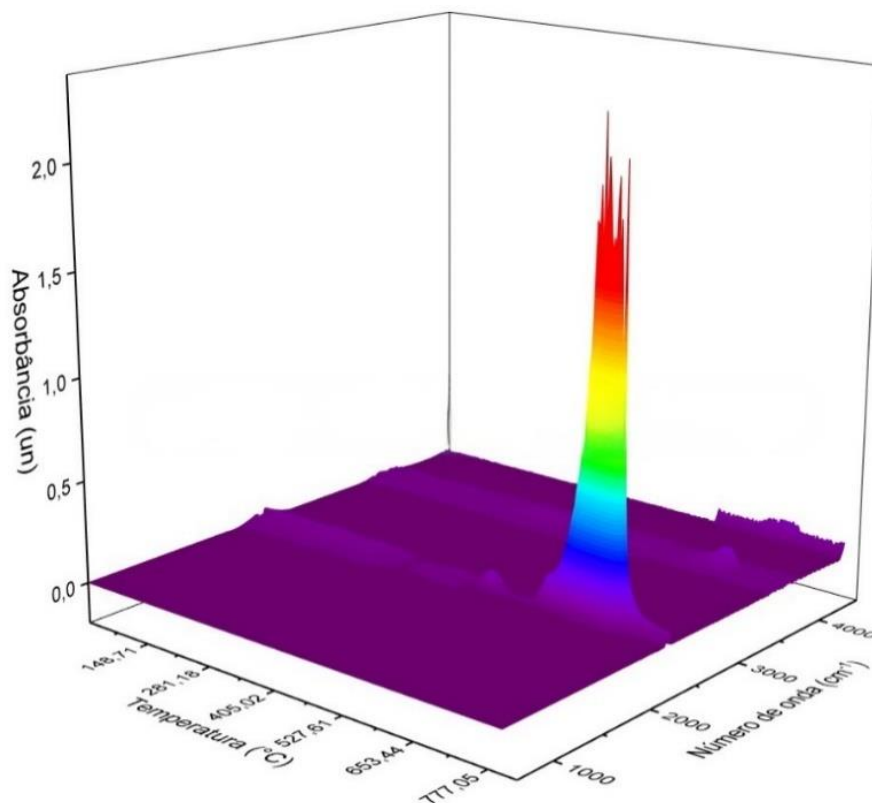


Figura 46: Gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2
 Fonte: (O autor, 2023).

A intensidade na absorbância apresentada no gráfico 3D mostra duas interferências causadas pelo desprendimento de voláteis do tratamento térmico da amostra, uma entre 450 e 550 °C e outra 550 e 750 °C.

Na região relacionada ao primeiro desprendimento de voláteis (450 a 550 °C) foi extraído um espectro 2D a partir do conjunto de espectros que formam o gráfico 3D (Figura 47), e que mostra picos em 2337 cm^{-1} e 687 cm^{-1} . Foi feita uma comparação com a base de dados (Figura 48) e constatou-se a formação de dióxido de carbono, CO_2 .

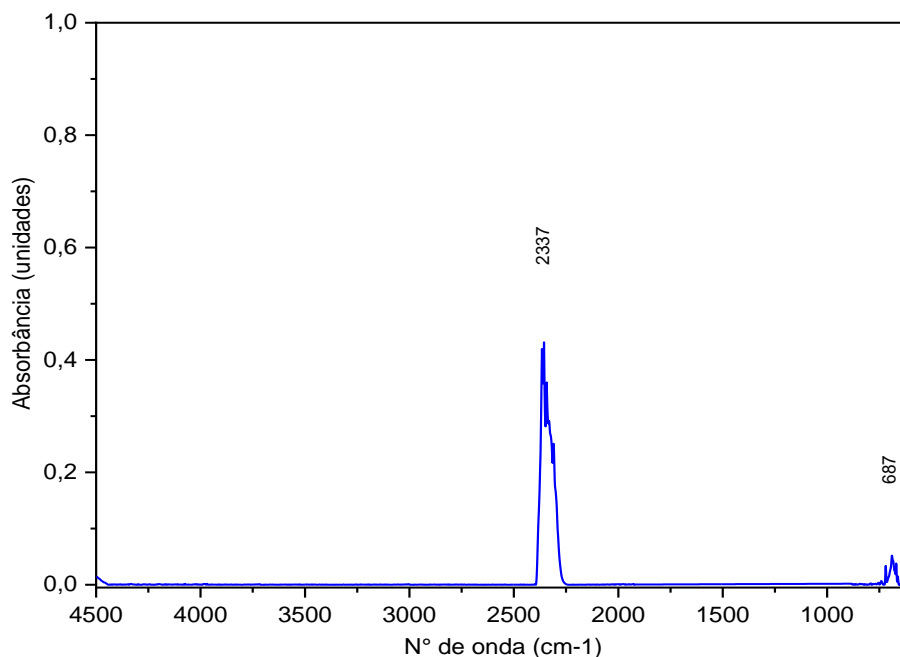


Figura 47: Gráfico 2D extraído à 514 °C do gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2
 Fonte: (O autor, 2023).

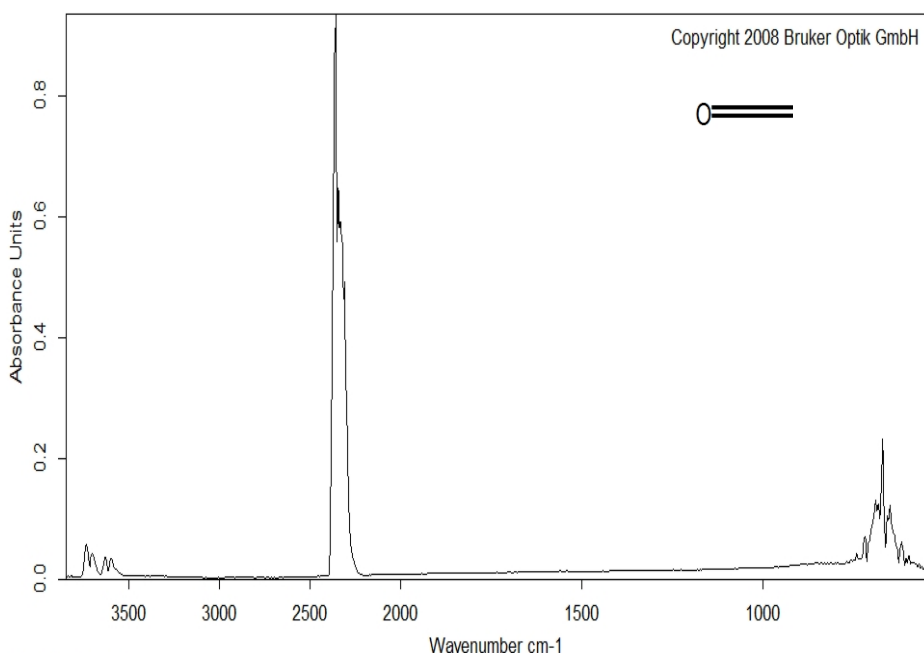


Figura 48: Espectro IR do dióxido de carbono
 Fonte: (Sadler, 2016).

O espectro do composto gasoso dióxido de carbono (CO_2) foi sugerido a partir da base de dados de infravermelho da Sadtler Research Labs (US EPA Contract).

Na região relacionada ao segundo desprendimento de voláteis (550 e 750 °C) foi extraído um espectro 2D a partir do conjunto de espectros que formam o gráfico

3D (Figura 49). Este mostrou um único pico em 2337 cm^{-1} . Com ele, foi feita uma comparação com a base de dados (Figura 50) e constatou-se a presença de monóxido de carbono, CO.

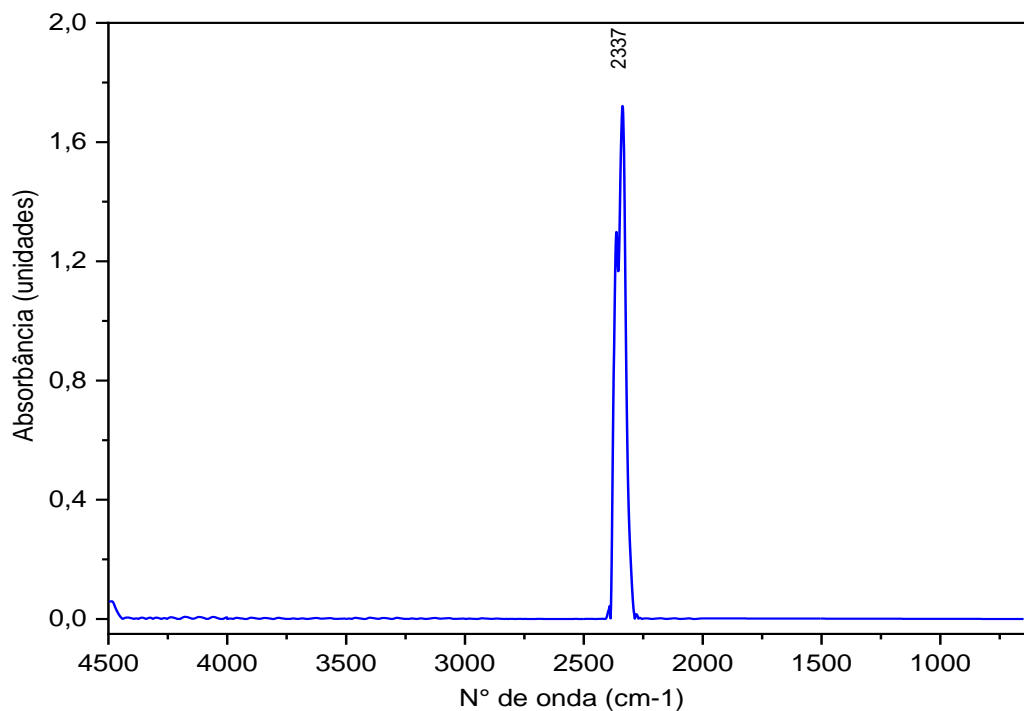


Figura 49: Gráfico 2D extraído à $715\text{ }^{\circ}\text{C}$ do gráfico 3D da análise térmica simultânea DTA/TG+FTIR para a composição 2 (O autor, 2023)

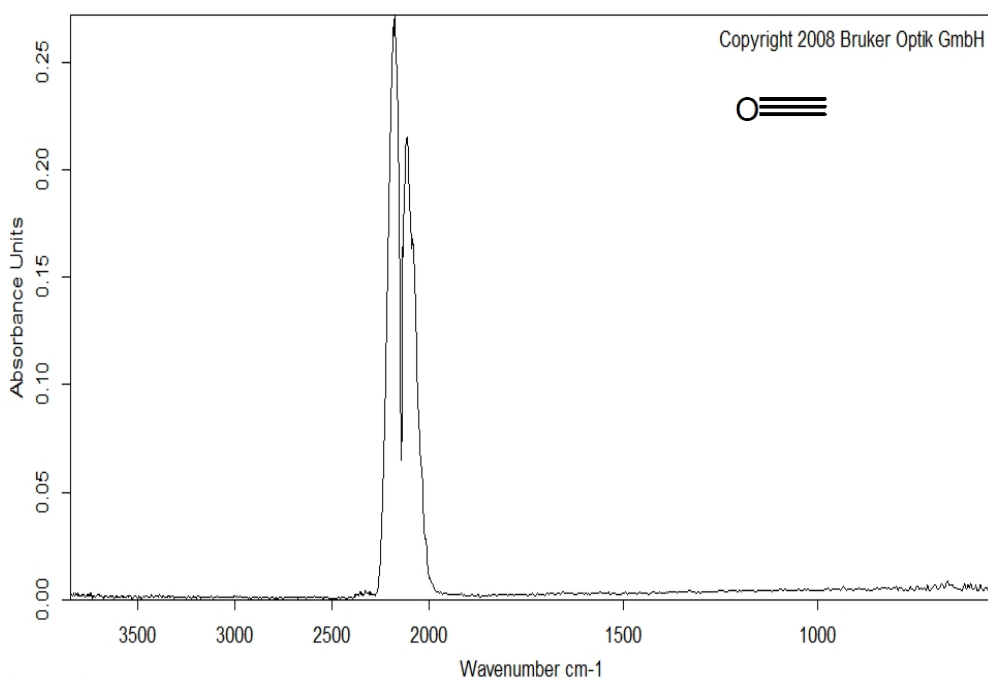


Figura 50: Espectro IR do monóxido de carbono
Fonte: (Sadler, 2016).

O espectro do composto gasoso monóxido de carbono (CO) foi sugerido a partir da base de dados de infravermelho da Sadtler Research Labs (US EPA Contract).

5.2.3. Estudo cinético

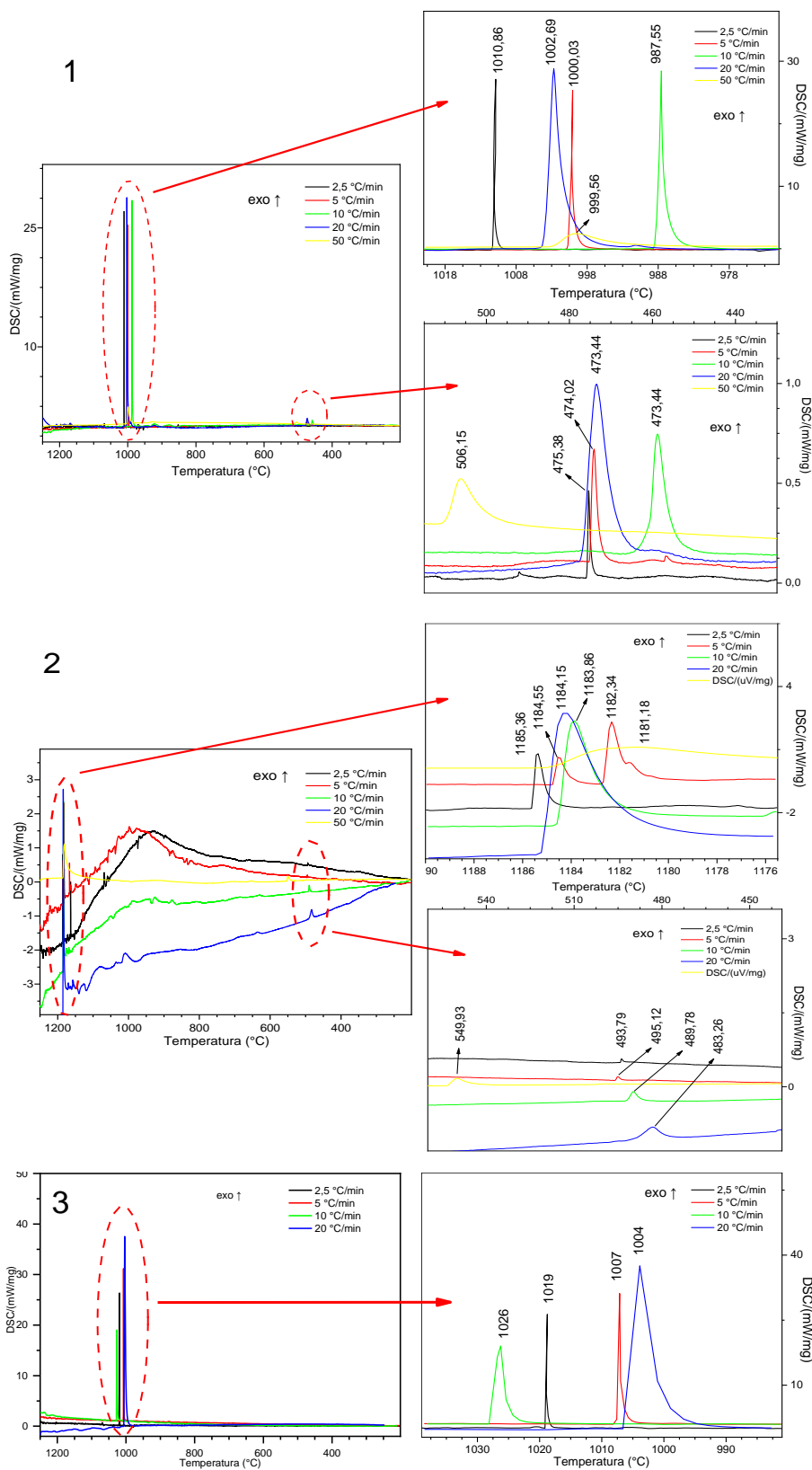
Analisando os picos exotérmicos de cristalização, foram determinadas as temperaturas para o tratamento térmico e também os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a) e o índice de Avrami (η).

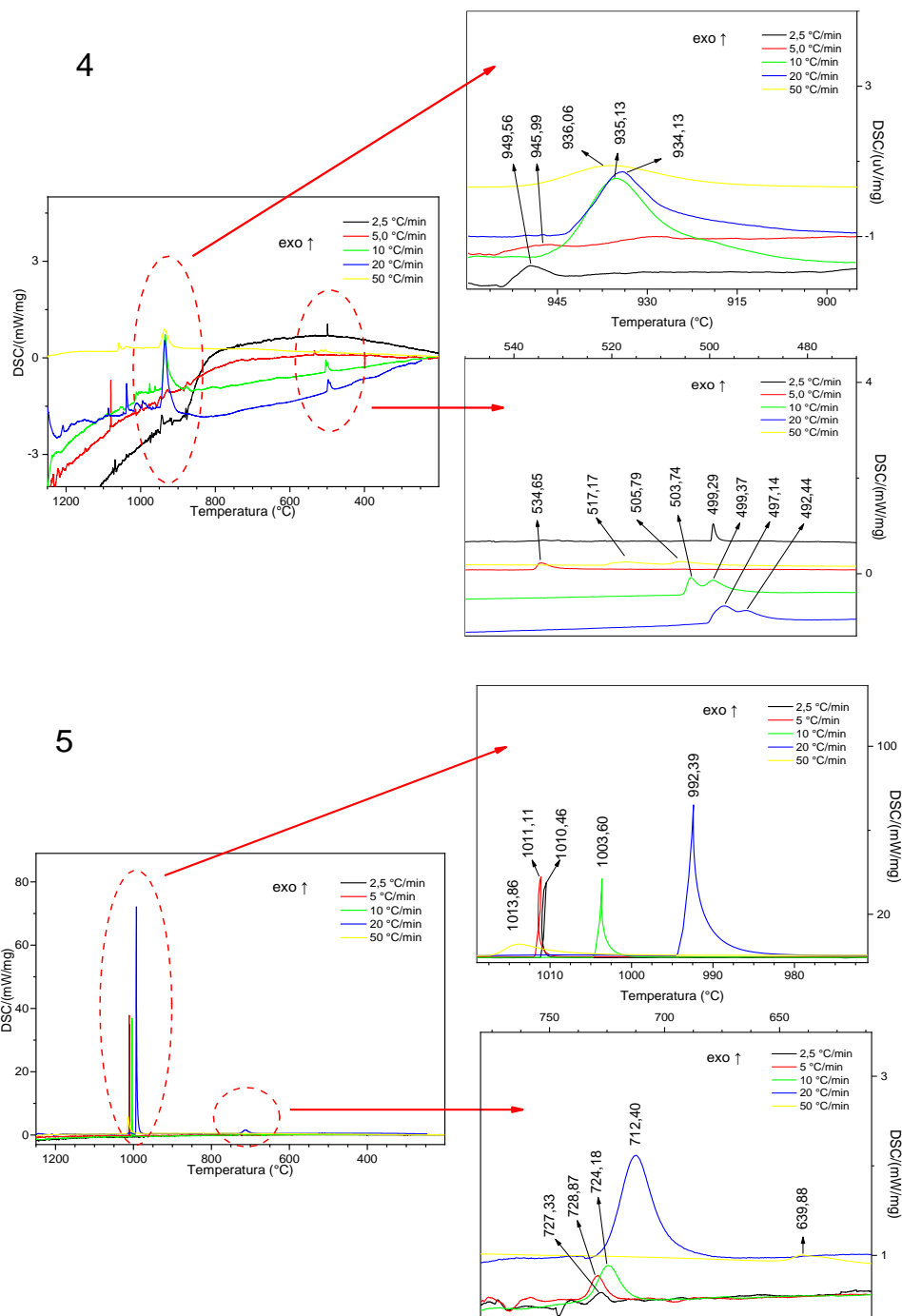
A variação de temperatura nos picos de cristalização com diferentes taxas de aquecimento no DSC pôde ser utilizada para estimar a energia de ativação para cristalização, e também para a determinação do mecanismo de cristalização.

Quando a taxa de reação é máxima, a derivada da equação 14 no tempo é zero, e T é substituída pela temperatura máxima do pico de cristalização (T_p), possibilitando que as energias de ativação e os mecanismos de cristalização fossem determinados a partir do método de Kissinger e do método de Ozawa (Kissinger, 1957) (Fatmi et al., 2011) (Supaphol & Spruiell, 2021).

$$\ln \phi = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{eq.14})$$

As Figuras 51 mostra os termogramas de DSC das composições estudadas em diferentes taxas de aquecimento (ϕ). Os picos de máxima taxa de cristalização T_p obtidos por DSC para as cinco taxas de resfriamento (2,5, 5,0, 10, 20 e 50 °Cmin⁻¹) a partir de 1250 até 200 °C estão mostrados na figura e, como esperado, com o aumento da taxa de resfriamento os picos se deslocam para temperaturas menores na maioria dos casos.





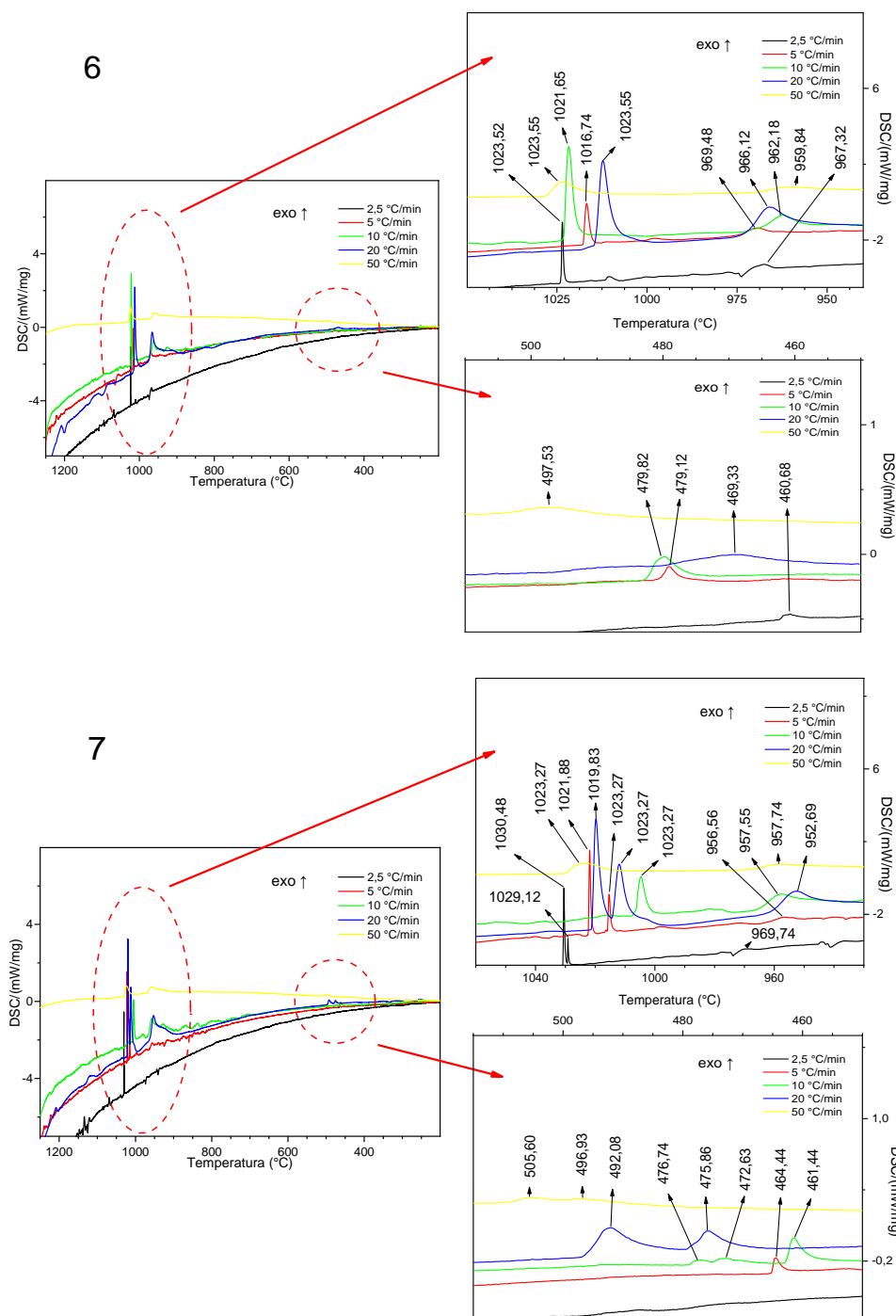


Figura 51: Termogramas DSC das composições 1 a 7 em diferentes taxas de aquecimento
Fonte: (O autor, 2023).

Na Tabela 3 são apresentadas as temperaturas de pico (T_p) para as cristalizações identificadas nos gráficos, além da classificação em T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} nos intervalos de temperatura onde se manifestaram.

Tabela 3: Temperaturas de pico para a cristalização (T_p) para as composições para as taxas de resfriamento ($2,5$ a 50 °Cmin⁻¹)

φ (°Cmin ⁻¹)		1	2	3	4	5	6	7
2,5	T _{p1}	475,38	493,79	1018,61	499,29	727,33	460,68	969,74
	T _{p2}	1010,86	1185,36		943,40	1010,46	967,32	1029,12
	T _{p3}						1023,52	1030,48
5	T _{p1}	474,02	495,12	1006,94	534,65	728,87	479,12	464,44
	T _{p2}	1000,03	999,56		929,22	1011,11	969,48	956,56
	T _{p3}		1182,34				1016,74	1021,88
	T _{p4}		1184,55					1023,27
10	T _{p1}	458,77	489,78	1026,42	503,74	724,18	479,82	461,44
	T _{p2}	987,55	1183,86		499,37	1003,60	962,18	472,63
	T _{p3}				934,13		1021,65	476,74
	T _{p4}							957,55
	T _{p5}							1023,27
20	T _{p1}	473,44	483,26	1003,56	492,44	712,40	469,33	475,86
	T _{p2}	991,82	1184,15		497,14	992,39	966,12	492,08
	T _{p3}	1002,69			935,13		1012,30	952,69
	T _{p4}							1011,82
	T _{p5}							1019,83
50	T _{p1}	506,15	549,93	1025,10	505,79	639,88	497,53	496,93
	T _{p2}	999,56	1181,18		517,17	1013,86	959,84	505,60
	T _{p3}				936,06		1023,55	957,74
	T _{p4}							1023,27

Fonte: (O autor, 2023)

No estudo da cinética de cristalização, o grau de conversão foi substituído pela fração de cristalização em condições experimentais não isotérmicas com o uso de DSC, que mostrou ser um método confiável para a determinação dos parâmetros de estudo (Ahmad et al., 2020).

O valor da energia de ativação para a cristalização E_a , obtido a partir do método de Kissinger, foi deduzido conforme equação 15, que se baseia no deslocamento do máximo do pico de cristalização com a variação da taxa de aquecimento (φ):

$$\ln \varphi = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{eq.15})$$

onde E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T_p é a temperatura máxima do pico de cristalização.

Reescrevendo a equação:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_c}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{eq.16})$$

onde, no caso de uma cristalização, a E_a é apresentada como E_c e é incluída a variável ϕ , que representa a taxa de aquecimento (Pawaria et al., 2023). Assim, foi determinada a E_c pelo coeficiente angular da reta de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$.

Deste modo, aplicando as equações aos dados obtidos das curvas de DSC, tem-se um gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ que fornece a reta de inclinação $-E_a/R$ conforme Figuras 52 à 58, e cujos valores de energia de ativação E_a são mostrados na Tabela 4.

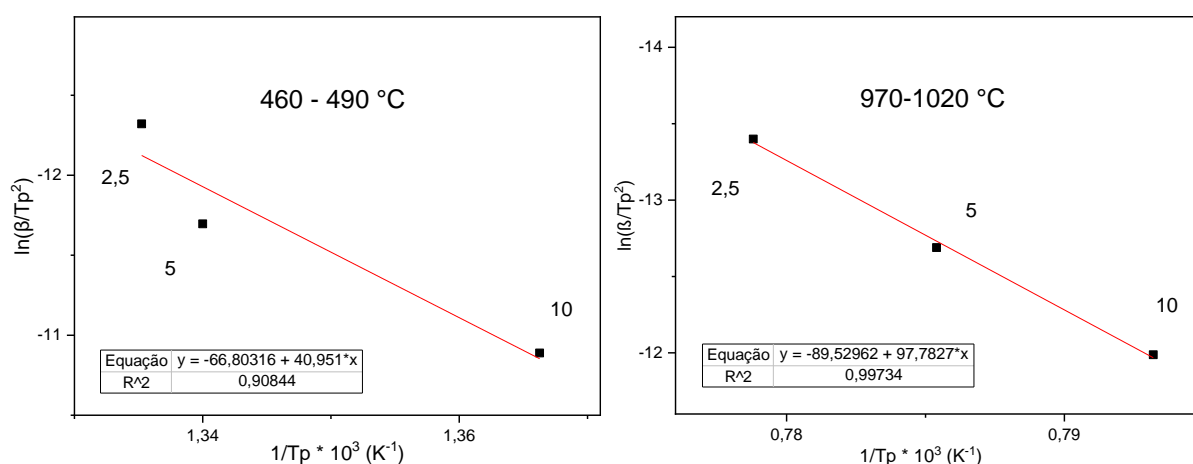


Figura 52: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 1
Fonte: (O autor, 2023).

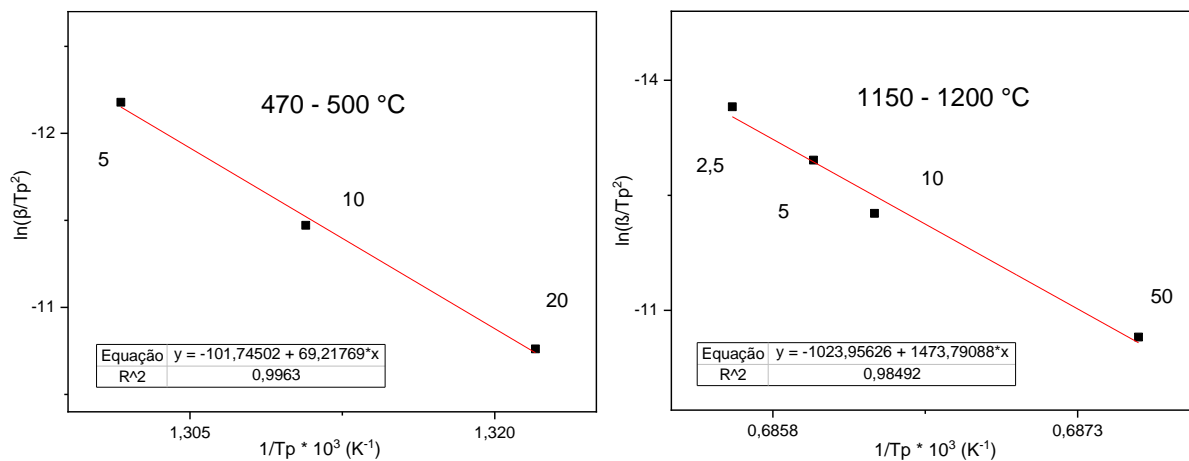


Figura 53: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 2
Fonte: (O autor, 2023).

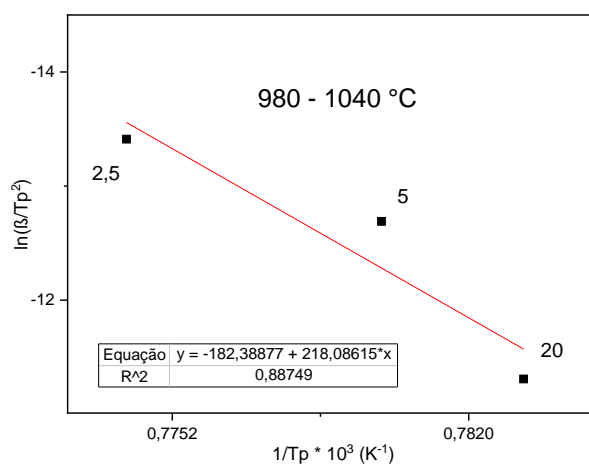


Figura 54: Gráfico utilizando o método de Kissinger para o pico da composição 3
Fonte: (O autor, 2023).

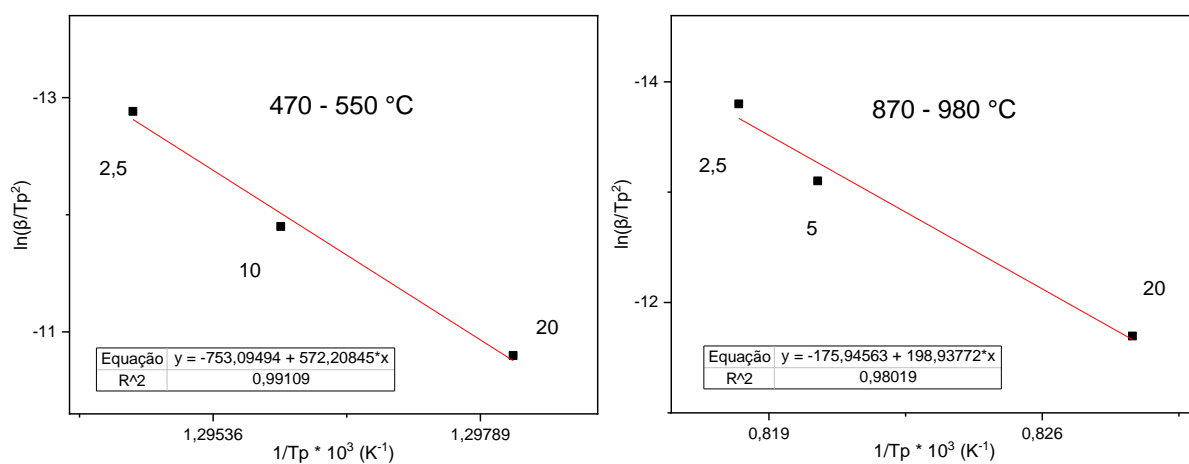


Figura 55: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 4 (O autor, 2023)

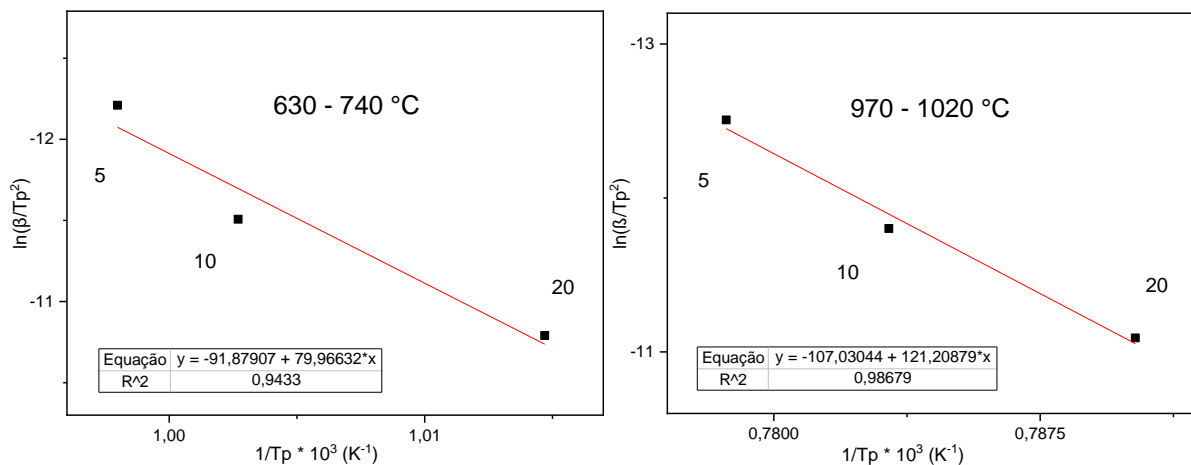


Figura 56: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 5
Fonte: (O autor, 2023).

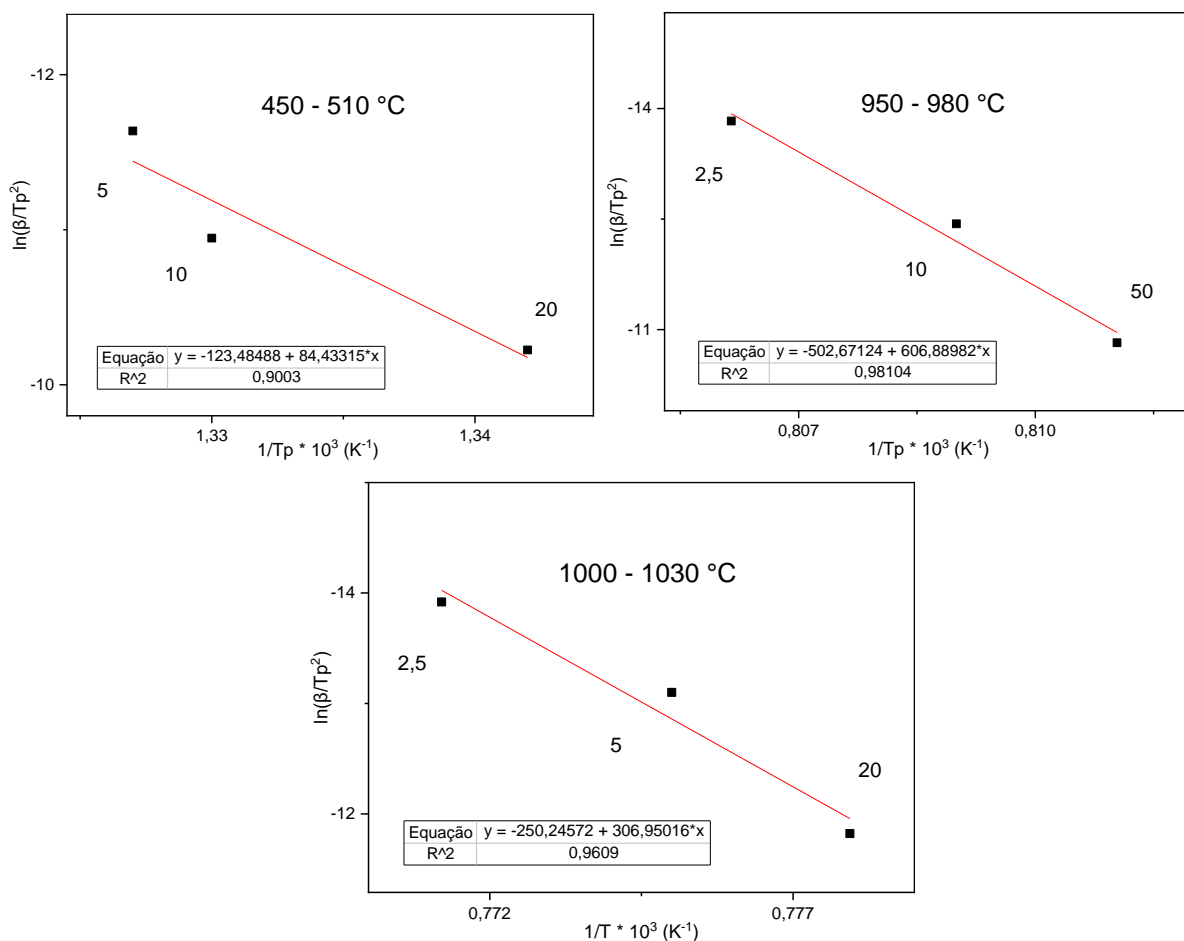


Figura 57: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 6
Fonte: (O autor, 2023).

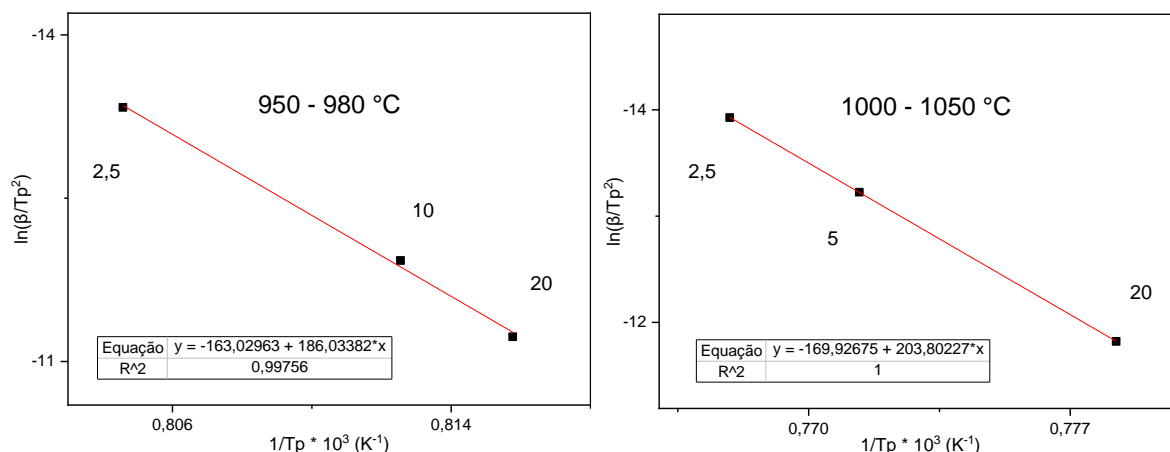


Figura 58: Gráficos utilizando o método de Kissinger para os picos da composição 7
Fonte: (O autor, 2023).

Nos gráficos, os coeficientes de determinação (R^2) oscilaram entre 0,887 (C2) e 1 (C7), mostrando um bom ajuste.

Uma melhor análise dos gráficos pode ser feita com base no valor da inclinação da reta, que serviu para o cálculo da energia de ativação. Os valores de energia de ativação para a cristalização encontrados são referentes à formação de fases cristalinas durante o tratamento térmico (Supaphol & Spruiell, 2021).

Tabela 4: Energias de ativação para as composições cerâmicas determinadas pelo método de Kissinger

Composições	Regiões de pico (°C)	ϕ (b)	E_a (kJmol ⁻¹)
1	970-1020	97,78	0,8130
	460-490	40,95	0,3405
2	1150-1200	1473,79	12,2538
	470-500	69,22	0,5755
3	980-1040	218,09	1,8133
4	870-980	198,94	1,6541
	470-550	572,21	4,7576
5	970-1020	121,21	1,0078
	630-740	79,97	0,6649
6	1000-1030	306,95	2,5521
	950-980	606,89	5,0460
	450-510	84,43	0,7020
7	1000-1050	203,80	1,6945

950-980	186,03	1,5468
---------	--------	--------

Fonte: (O autor, 2023)

A variação de energia de ativação encontrada pelo método de Kissinger foi de 0,57 (C2 470-500 °C) a 12,25 kJmol⁻¹ (C2 1150-1200 °C), com valores maiores para as estruturas cristalinas formadas em temperaturas mais elevadas nas mesmas composições, mostrando uma maior dificuldade na formação da estrutura cristalina para temperaturas mais altas.

Todos os valores de energia de ativação encontrados são baixos se comparados com outros trabalhos (Qiao et al., 2023) (Kulpina et al., 2023) (Plekhovich et al., 2022), mostrando a facilidade com que estas reações de cristalizações acontecem.

O modelo proposto por Ozawa, similar ao de Kissinger, é definido pela equação:

$$\ln \varphi = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{eq.17})$$

em que E_c também é determinado pelo coeficiente angular da reta de $\ln(\varphi)$ versus $1/T_p$.

Com base no modelo proposto por Ozawa foram plotados os gráficos com a representação das retas conforme Figuras 59 a 65, e os valores de energia de ativação obtidos para o pico de cristalização estudado E_c são mostrados na Tabela 5.

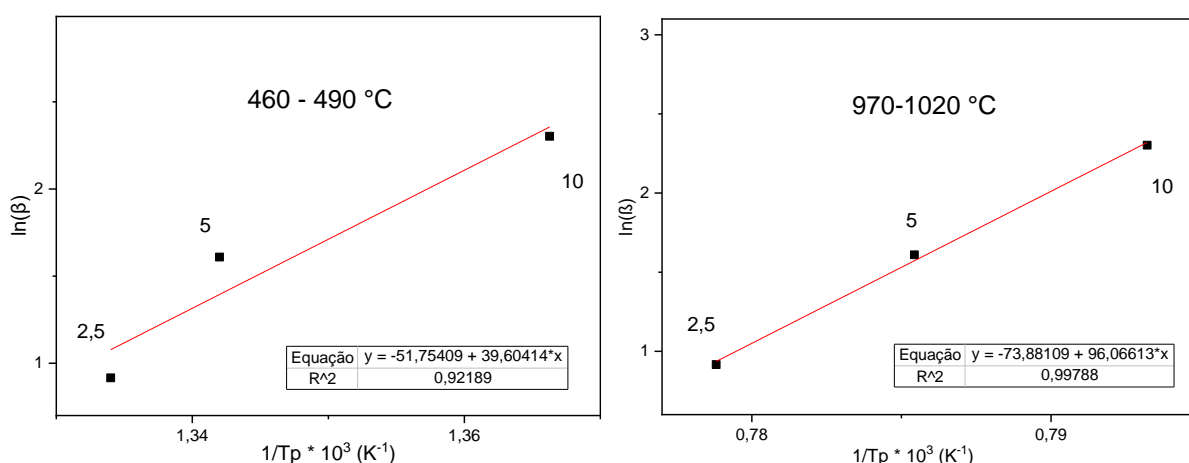


Figura 59: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 1
Fonte: (O autor, 2023).

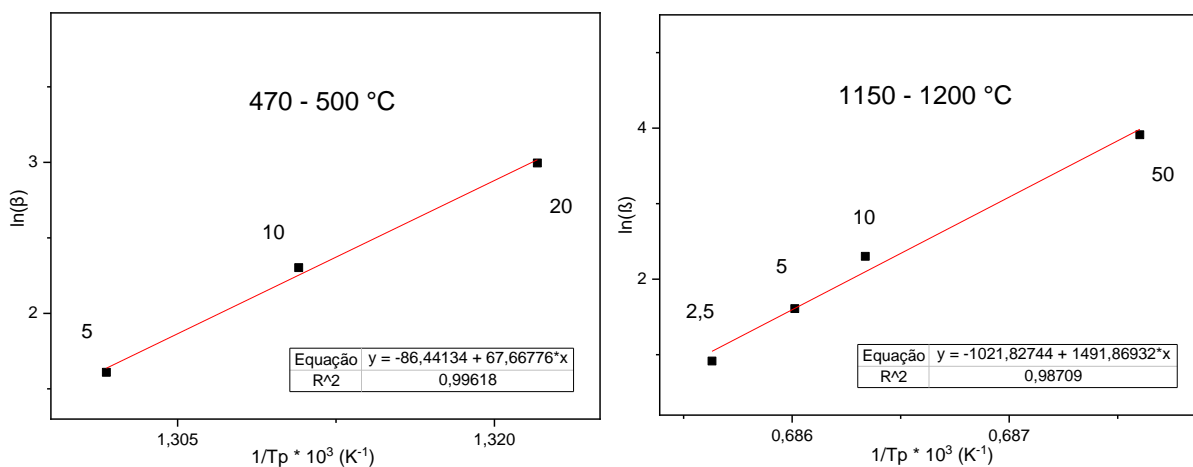


Figura 60: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 2
Fonte: (O autor, 2023).

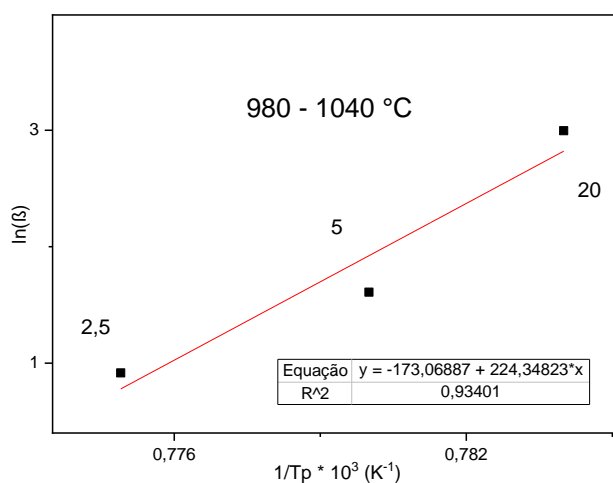


Figura 61: Gráfico utilizando o método de Osawa para os picos da composição 3
Fonte: (O autor, 2023).

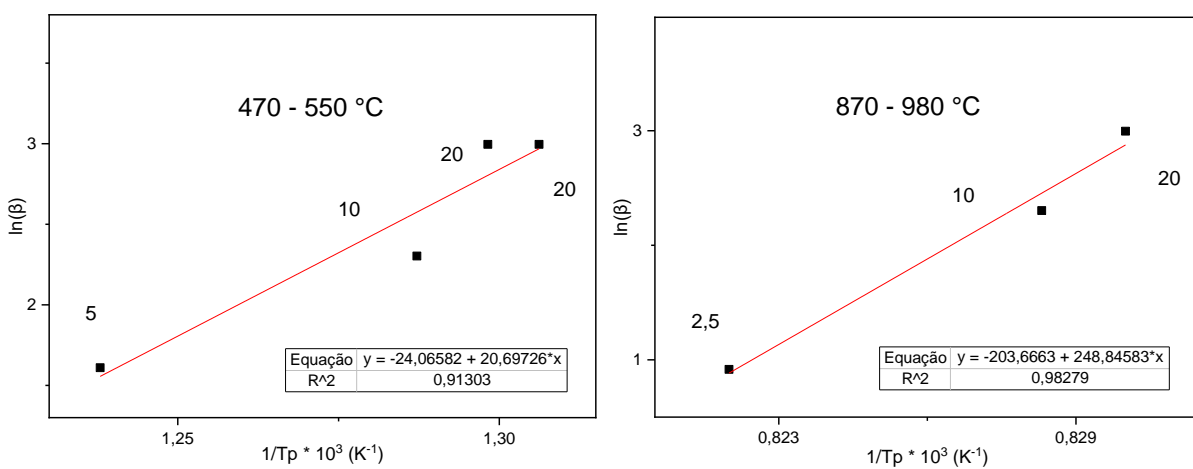


Figura 62: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 4
Fonte: (O autor, 2023).

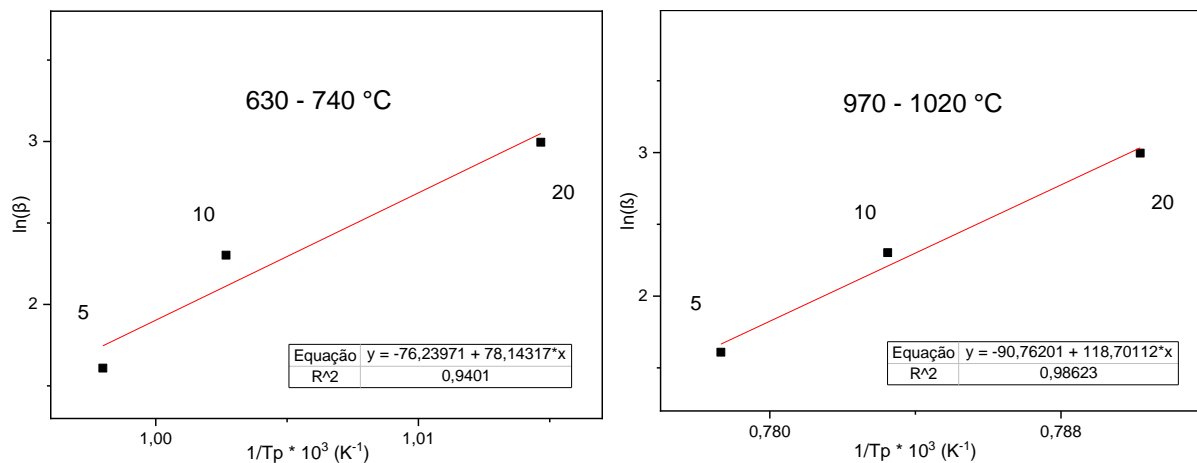


Figura 63: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 5
Fonte: (O autor, 2023).

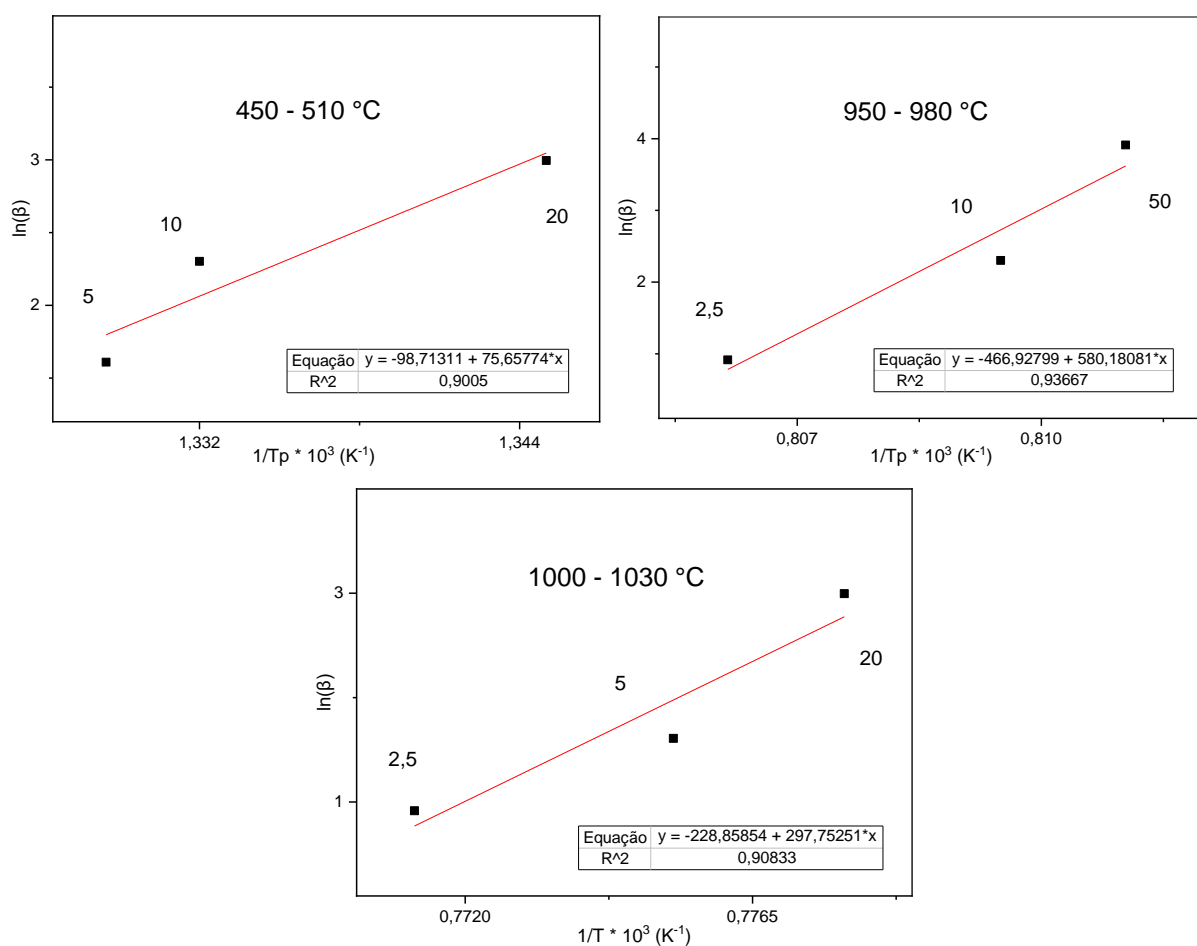


Figura 64: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 6
Fonte: (O autor, 2023)

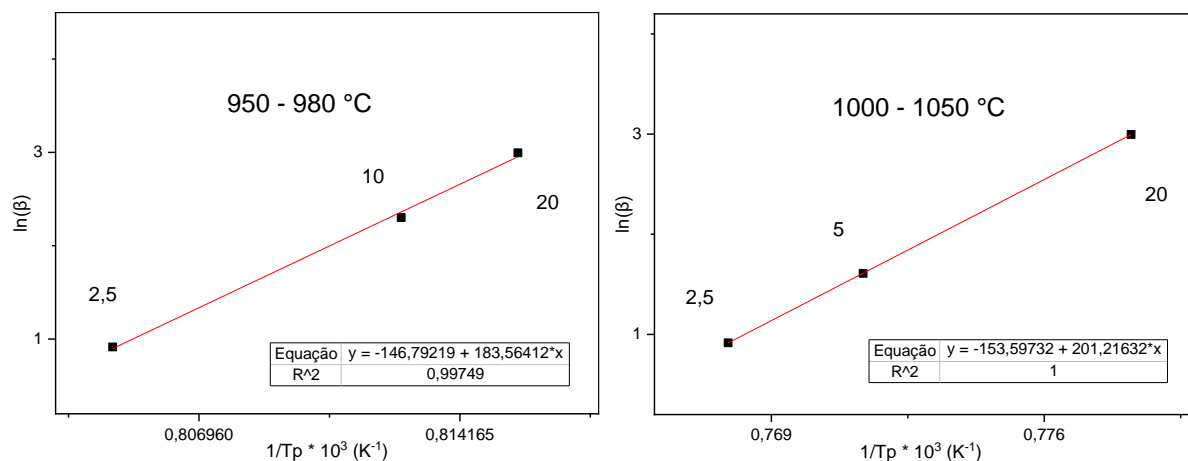


Figura 65: Gráficos utilizando o método de Osawa para os picos da composição 7
Fonte: (O autor, 2023).

Nos gráficos, os coeficientes de determinação (R^2) variaram entre 0,90 (C5) e 1 (C7), mostrando um bom ajuste. Uma melhor análise dos gráficos pode ser feita com base no valor da inclinação da reta, que serviu para o cálculo da energia de ativação.

Os valores de energia de ativação (Tabela 5) para a cristalização encontrados são referentes à formação de fases cristalinas durante o tratamento térmico (Supaphol & Spruiell, 2021).

Tabela 5: Energias de ativação para as composições cerâmicas determinadas pelo método de Ozawa

Composições	Regiões de pico (°C)	ϕ (b)	E_a (kJmol ⁻¹)
1	970-1020	96,07	0,7987
	460-490	39,60	0,3293
2	1150-1200	1491,87	12,4041
	470-500	67,67	0,5626
3	980-1040	224,35	1,8653
4	870-980	248,85	2,0690
	470-550	20,70	0,1721
5	970-1020	118,70	0,9869
	630-740	78,14	0,6497
6	1000-1030	580,18	4,8239
	950-980	75,66	0,6291
	450-510	297,75	2,4757
7	1000-1050	201,22	1,6730

950-980	183,56	1,5262
950-980	96,07	0,7987

Fonte: (O autor, 2023)

A variação de energia de ativação encontrada pelo método de Kissinger foi de 0,17 (C4 470-550 °C) a 12,40 kJmol⁻¹ (C2 1150-1200 °C), com valores maiores para as estruturas cristalinas formadas em temperaturas mais elevadas nas mesmas composições, mostrando uma maior dificuldade na formação de estruturas cristalinas para temperaturas mais altas.

Todos os valores de energia de ativação encontrados são baixos se comparados com outros trabalhos (Qiao et al., 2023) (Kulpina et al., 2023) (Plekhovich et al., 2022), mostrando a facilidade com que estas cristalizações acontecem, indicando reações de primeira e segunda ordem para a maioria, e por difusão tridimensional no caso da cristalização em altas temperaturas da composição 2 (Qiao et al., 2023).

Comparando as energias de ativação pelos dois métodos (Tabela 6), observa-se que as energias são próximas para a maioria dos valores encontrados, mostrando que os ajustes foram adequados e validando os resultados do estudo cinético.

Tabela 6: Comparação entre as energias de ativação entre os métodos de Kissinger e Osawa

Composições	Regiões de pico (°C)	Kissinger	Osawa
		E _a (kJmol ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)
1	970-1020	0,813	0,799
	460-490	0,340	0,329
2	1150-1200	12,254	12,404
	470-500	0,576	0,563
3	980-1040	1,813	1,865
4	870-980	1,654	2,069
	470-550	4,758	0,172
5	970-1020	1,008	0,987
	630-740	0,665	0,650
6	1000-1030	2,552	4,824

	950-980	5,046	0,629
	450-510	0,702	2,476
7	1000-1050	1,695	1,673
	950-980	1,547	1,526

Fonte: (Autor, 2023)

Complementando o estudo cinético, foi determinada a fração cristalizada de forma a promover o entendimento sobre o mecanismo de cristalização por meio do índice de Avrami, que utiliza esta informação em sua equação.

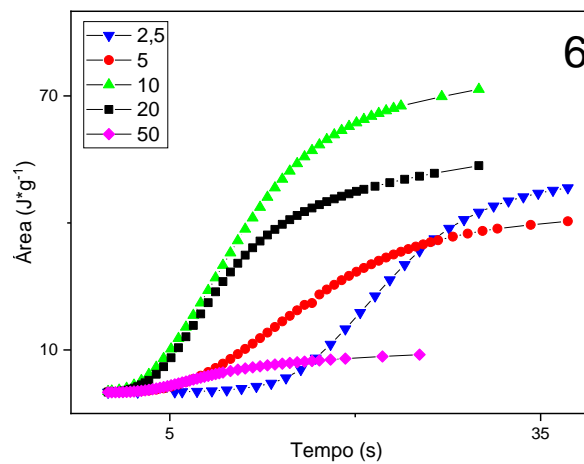
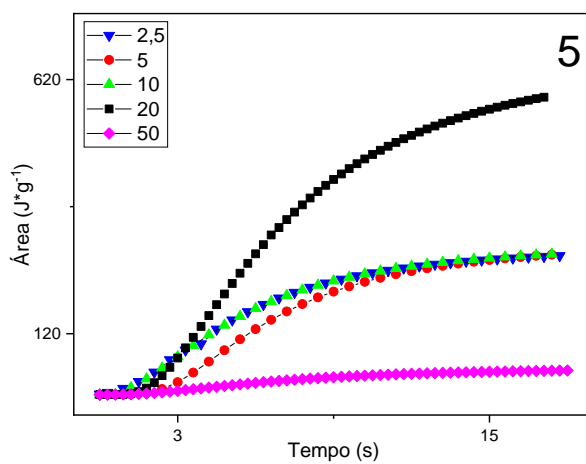
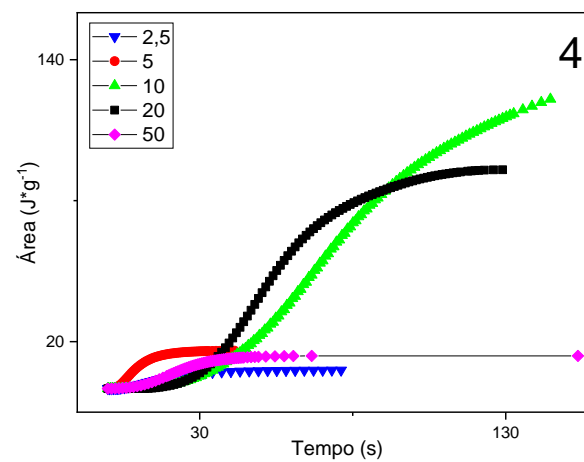
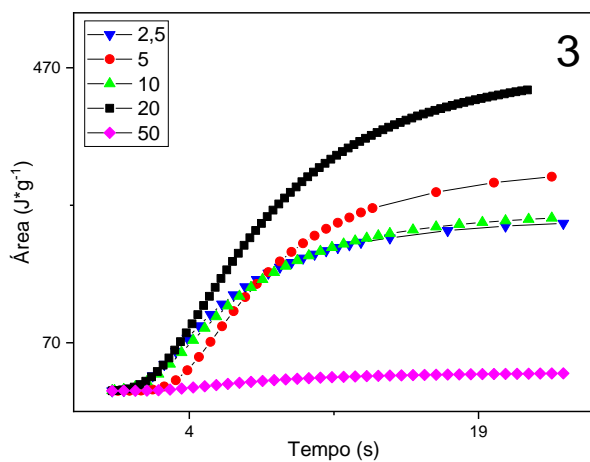
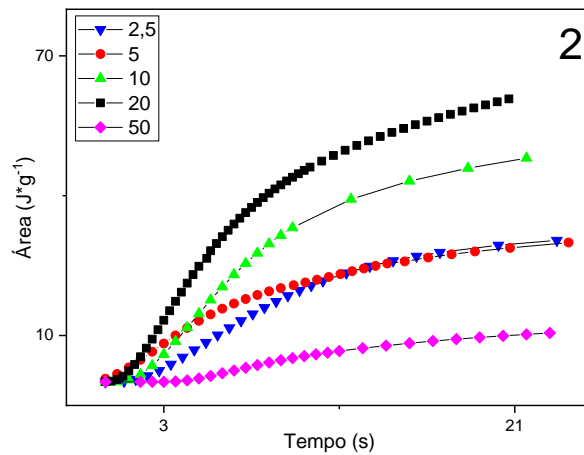
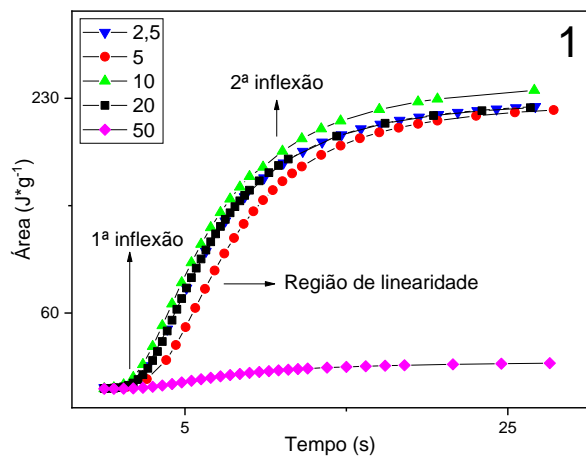
O processo de cristalização ocorre quando a temperatura do sistema é mantida abaixo da temperatura na qual começam a crescer as fases cristalinas (Nascimento, 2004).

Na Figura 66 estão plotados os gráficos com a fração de cristalização (Jg^{-1}) em função do tempo (s) para as composições fundidas submetidas a cinco taxas de aquecimento cada.

O gráfico da fração cristalizada em função do tempo tem um formato sigmoidal característico tal qual o encontrado para os experimentos, e reflete a mudança de fase em sistemas super-resfriados (Karpukhina et al., 2014) (Senk et al., 2023).

No início da formação de uma fase cristalina a taxa de crescimento dos cristais é lenta, sendo a região da primeira inflexão da curva no início do gráfico, e que se deve ao processo de incubação (ou germinação), em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga.

As duas regiões de inflexão e a região de linearidade estão apontadas no primeiro gráfico como forma de exemplificar tais regiões, cuja análise se aplica aos demais gráficos.



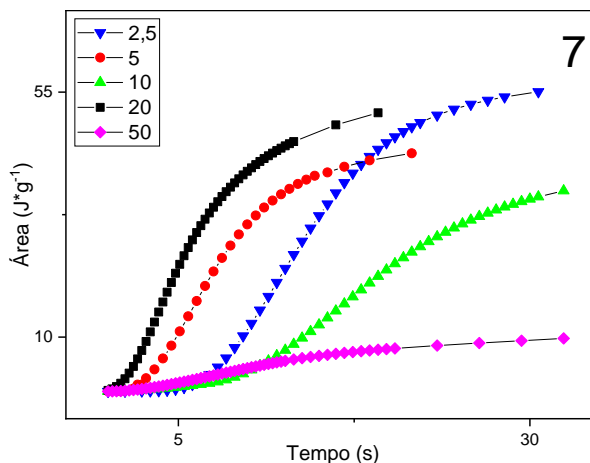
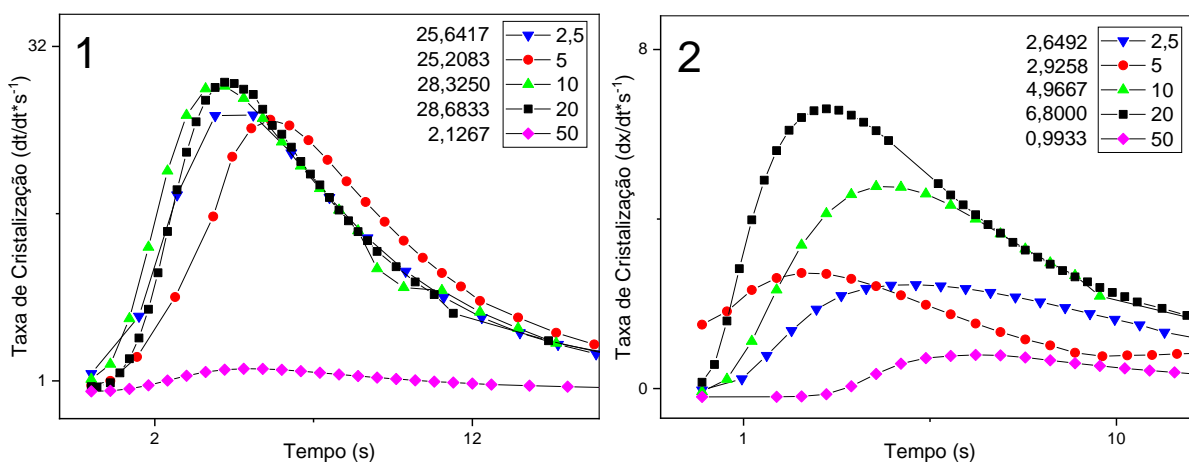


Figura 66: Fração de cristalização (Jg^{-1}) em função do tempo (s) para as composições cerâmicas
Fonte: (O autor, 2023).

Na segunda etapa do processo de cristalização, entre a primeira inflexão e a segunda inflexão da curva, há uma região de linearidade, onde o número máximo de núcleos é atingido, aumentando significativamente a taxa de transformação, sendo que a variação desta taxa é notada devido à mudança na inclinação da curva.

A partir da região da segunda inflexão ocorre a saturação do crescimento de cristais, devido à ocupação dos mesmos em quase todo volume do material, resultando assim na diminuição da taxa de transformação.

Na Figura 67 estão plotados os gráficos com a taxa de cristalização ($dx/dt \cdot s^{-1}$) em função do tempo (s) para as composições fundidas submetidas a cinco taxas de aquecimento cada.



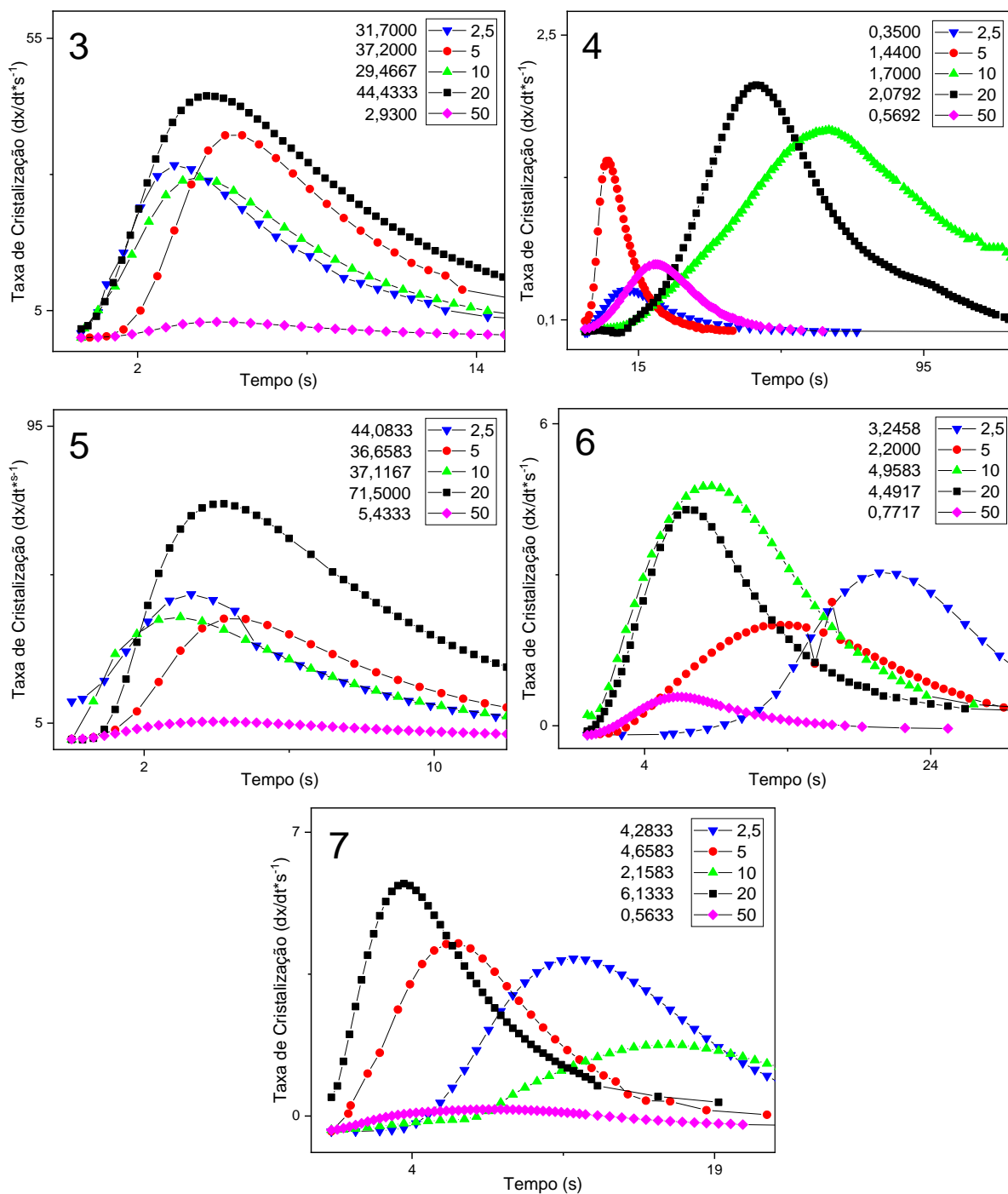


Figura 67: Gráficos com a taxa de cristalização ($dx/dt \cdot s^{-1}$) em função do tempo (s) para as composições cerâmicas

Fonte: (O autor, 2023).

Os gráficos da taxa de cristalização foram úteis para determinar o valor da taxa máxima de cristalização $(dx/dt)_P$ para o maior pico, que serviu para complementar a equação do último parâmetro necessário para a determinação do índice de Avrami.

A Tabela 7 mostra os parâmetros usados para determinação dos resultados de η obtidos.

Tabela 7: Coeficientes de Avrami para as composições cerâmicas fundidas (η)

	Taxa de resfriamento	Taxa de cristalização	Energia de ativação média	Temperatura de pico de cristalização	Índice de Avrami
	$^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	$(dx/dt \cdot 10^{-2}\text{s}^{-1})$	kJmol^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	n
	ϕ	$(dx/dt)_P$	E_a	T_P^2	
C1	2,5	0,256	0,813	1010,86	3,33
	5	0,252		1000,03	3,25
	10	0,283		987,55	3,61
	20	0,287		1002,69	3,70
	50	0,021		999,56	0,27
				\tilde{n}_1	2,83
C2	2,5	0,026	12,254	1185,36	2,59
	5	0,029		1184,55	2,86
	10	0,050		1183,86	4,86
	20	0,068		1184,15	6,64
	50	0,010		1181,18	0,97
				\tilde{n}_2	3,58
C3	2,5	0,317	1,813	1018,61	1,86
	5	0,372		1006,94	2,16
	10	0,295		1026,42	1,74
	20	0,444		1003,56	2,57
	50	0,029		1025,1	0,17
				\tilde{n}_3	1,70
C4	2,5	0,004	1,654	943,4	2,12
	5	0,014		929,22	8,61
	10	0,017		934,13	10,20
	20	0,021		935,13	12,48
	50	0,006		936,06	3,41
				\tilde{n}_4	7,36
C5	2,5	0,441	1,008	1010,46	4,62
	5	0,367		1011,11	3,84

	10	0,371		1003,6	3,87
	20	0,715		992,39	7,38
	50	0,054		1013,86	0,57
					\bar{n}_5 4,05
C6	2,5	0,032	2,552	1023,52	1,36
	5	0,022		1016,74	0,91
	10	0,050		1021,65	2,07
	20	0,045		1012,3	1,86
	50	0,008		1023,55	0,32
					\bar{n}_6 1,30
C7	2,5	0,043	1,695	1030,48	2,71
	5	0,047		1023,27	2,93
	10	0,022		1023,27	1,36
	20	0,061		1019,83	3,85
	50	0,006		1023,27	0,35
					\bar{n}_7 2,24

Fonte: (Autor, 2023)

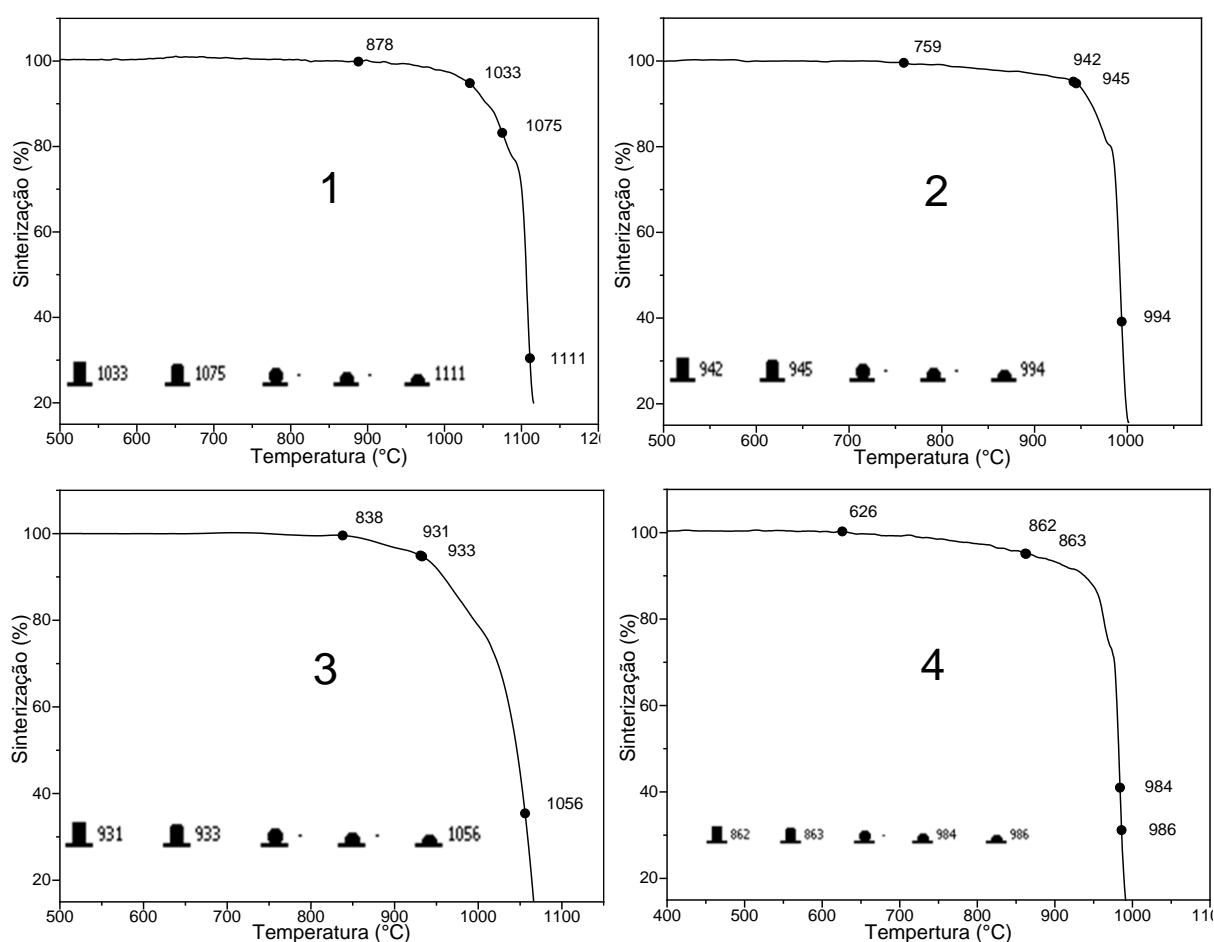
Os valores de n encontrados indicam que a nucleação e o crescimento dos cristais ocorrem por mais de um mecanismo. Assim, os resultados obtidos pelos modelos estão de acordo e apontam para uma nucleação volumétrica (*bulk*), com crescimento de cristais ocorrendo de forma unidimensional para as composições 3 e 7, bidimensional para a composição 1 e tridimensional para as composições 2, 4 e 5. Já a composição 6 apresentou um mecanismo de crescimento de cristais do tipo superficial.

5.2.4. Dilatometria óptica

A dilatometria óptica foi usada como complementação aos outros ensaios de caracterização e para tentar correlacionar os distintos comportamentos dilatométricos ocorridos durante a queima com as propriedades características das composições, determinadas nestes ensaios. A dilatometria óptica permite avaliar a cinética de densificação das composições durante o aquecimento.

A Figura 68 mostra os gráficos com as curvas de dilatométrica óptica das amostras, indicando estágios de sinterização em função da temperatura. A composição com a temperatura mais baixa no estágio inicial do processo de sinterização foi a composição 4 a 626 °C, estendendo-se até 899 °C na composição 6, que apresentou a temperatura mais alta neste estágio.

A baixa temperatura do estágio inicial de sinterização da composição 4 está relacionada aos maiores teores dos óxidos modificadores de rede, como de lítio e bismuto (Shi et al., 2018) (Kulpina et al., 2023) (Onderka et al., 2017), enquanto que a maior temperatura neste estágio para a composição 6 está relacionada também aos teores destes dois óxidos, porém com a maior proporção do óxido de bismuto dentre todas as composições, além de uma menor quantidade do óxido de silício como um formador de rede (Maeder, 2013) (Onderka et al., 2017) (Kulpina et al., 2023) (Cicconi et al., 2022).



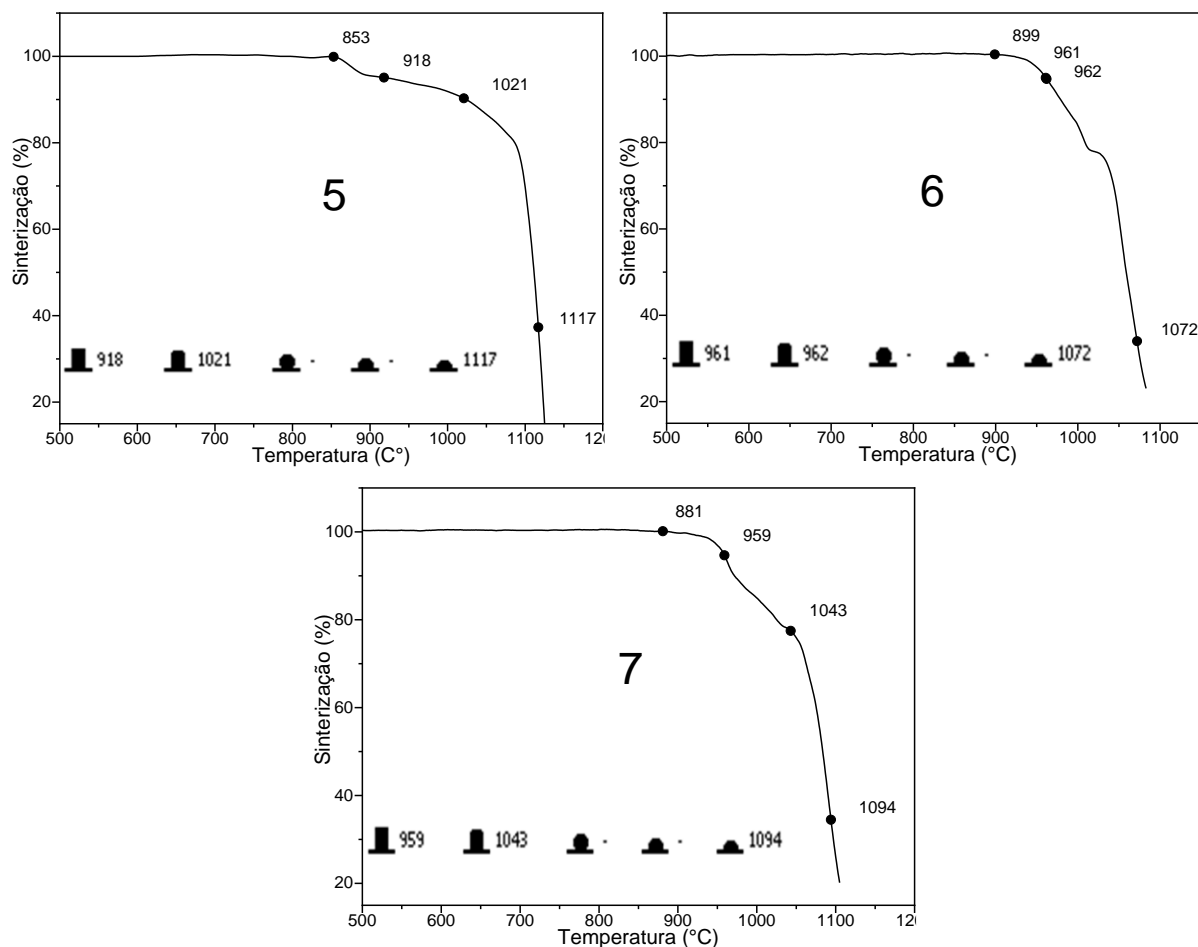


Figura 68: Dilatometria óptica das composições cerâmicas
 Fonte: (O autor, 2023).

Em termos gerais, todas as composições entram em um estágio de sinterização de forma mais acelerada em temperaturas acima de 900 °C, temperatura esta que foi adotada para a sinterização dos corpos de prova usados posteriormente nas demais caracterizações, sendo que a sinterização foi feita em mais outras duas temperaturas, 800 e 1000 °C.

As curvas de sinterização estão plotadas de forma agrupada na Figura 69 para uma avaliação comparativa entre as mesmas. É possível observar diferenças não somente nas temperaturas características bem como na forma destas curvas.

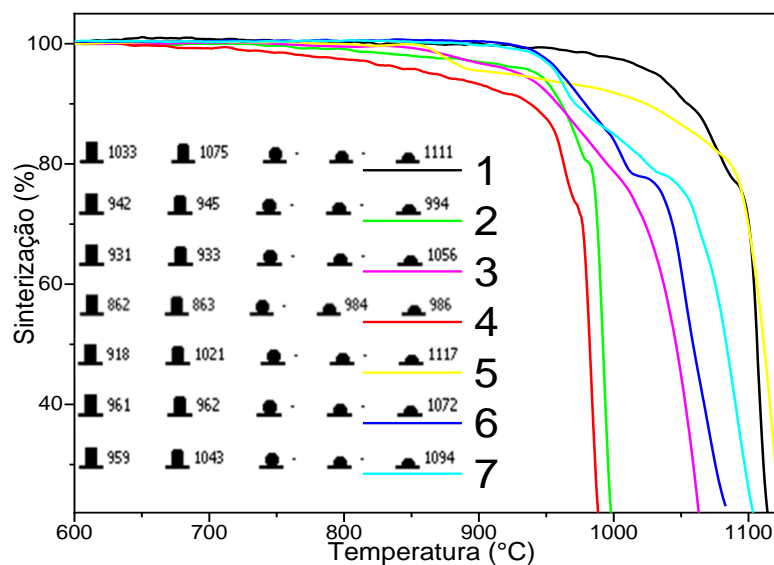


Figura 69: Dilatometria óptica das composições cerâmicas, gráfico agrupado
 Fonte: (O autor, 2023).

Analisando a Figura 69 é possível observar que a temperatura de máxima taxa de sinterização, representada pela temperatura de meia esfera no ensaio de dilatometria, está entre 986 e 1117 °C para as composições investigadas, sendo que este intervalo representa uma região de difícil controle de processamento.

Os valores de temperatura encontrados no ensaio de dilatometria guiou o trabalho em seu estágio inicial na direção de experimentos exploratórios com temperaturas abaixo da máxima obtida entre os experimentos do planejamento, permitindo a obtenção de corpos de prova com boa rigidez e densificação, permitindo ainda, a escolha da temperatura de sinterização utilizada neste trabalho pelo maior número de corpos de prova em todas as formulações, que foi de 900 °C. Esta relação é discutida no capítulo seguinte com base na comparação com as densidades aparentes obtidas.

5.2.5. Densidade Aparente (ρ_{ap})

Para este trabalho foi possível determinar a densidade das amostras com boa precisão utilizando o método de adsorção de nitrogênio para determinação do volume da amostra.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de densidade aparente das amostras obtidas pelos dois processos a que foram tratadas nesta pesquisa, *sínter-cristalização* e *splat-cooling*. A coluna de Δ densificação se refere à variação percentual entre os

dois processamentos, da sinter-cristalização para o *splat-cooling* onde, de uma forma geral, é possível perceber valores maiores no processamento por *splat-cooling*.

Tabela 8: Densidade aparente das composições cerâmicas para os métodos de sinter-cristalização e *splat-cooling*

Exp.	Sinter-cristalização		<i>Splat-cooling</i>		Δ Densificação (%)
	Média $\rho_{ap.}$ (g/cm ³)	s	Média $\rho_{ap.}$ (g/cm ³)	s	
1	1,907	0,0410	2,534	0,0242	24,74
2	1,564	0,0605	1,787	0,0114	12,48
3	1,797	0,0280	1,853	0,0060	3,02
4	1,393	0,0060	2,261	0,0376	38,39
5	1,926	0,0376	2,164	0,0605	11,00
6	1,791	0,0114	1,987	0,0280	9,86
7	1,657	0,0242	2,058	0,0410	19,48

Fonte: (Autor, 2023).

De forma análoga ao método conhecido por picnometria à hélio, esta técnica permitiu obter o volume de um sólido pela redução do volume de gás em uma câmara de medida causada pela presença de um sólido.

No caso do método adotado, que pode ser chamado de picnometria à nitrogênio, quando o gás nitrogênio preencheu as superfícies irregulares das amostras, o volume obtido permitiu a determinação da densidade aparente.

Analisando os valores obtidos, observa-se que todas as densidades encontradas no processamento por *splat-cooling* foram maiores em relação ao processo por sinter-cristalização, conforme já esperado neste trabalho, já que este tipo de processamento se caracteriza por ser uma têmpera, e assim, há um congelamento da estrutura rápida redução da temperatura e conseqüente solidificação de uma massa líquida. O gráfico da Figura 70 mostra os dados agrupados comparativamente para facilitar a análise.

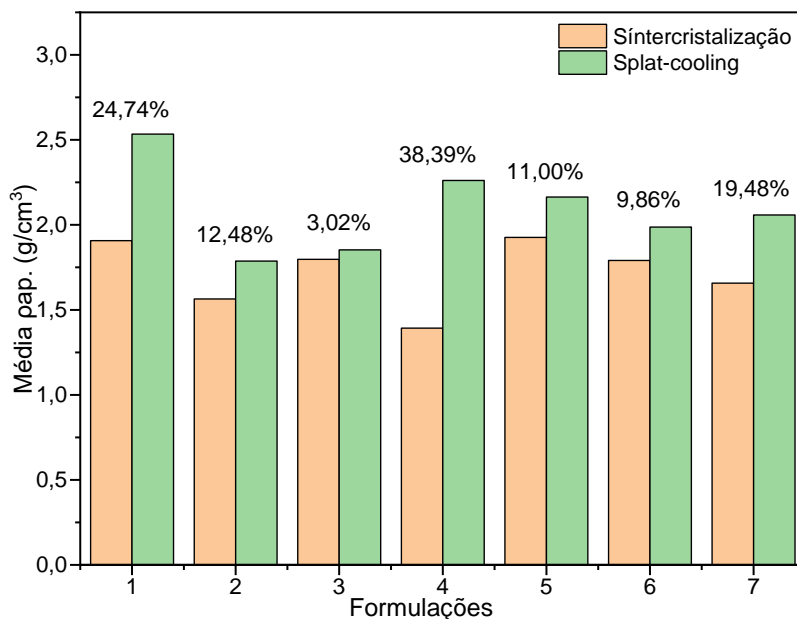


Figura 70: Comparação densidades aparentes das composições cerâmicas, com destaque à densificação relativa.
Fonte: (O autor, 2023).

O processo de densificação é influenciado pelo processo de cristalização em materiais cerâmicos sínter-cristalizados a partir do pó (Elqahtani et al., 2021), com redução da taxa de densificação e, conseqüentemente, levando à obtenção de corpos de prova menos densos (Moriceau et al., 2021). No caso das composições trabalhadas nesta pesquisa, as composições 1 e 4 apresentaram um ganho significativo de densidade com o processamento via *splat-cooling* em relação ao processamento por sínter-cristalização, relacionado às concentrações mais altas de Bi_2O_3 que é um óxido muito mais denso que os demais, enquanto que as menores variações nas densificações com o processamento via *splat-cooling* em relação ao processamento por sínter-cristalização foram encontradas nas composições 3, 5 e 6, e estão relacionadas aos maiores teores de SiO_2 que proporcionou um maior grau de cristalização, evidenciado nos difratogramas discutidos em capítulo subsequentes.

A análise de variância (ANOVA) para a densidade aparente das misturas tratadas por sínter-cristalização é mostrada na Tabela 9. Os três modelos de ajuste, linear, quadrático, e cúbico especial são significativos a 95% ($p < 0,05$). Porém, o modelo quadrático é o mais adequado, por apresentar maior valor de F e um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,99$.

Tabela 9: Análise de variância para a densidade aparente das misturas tratadas por sínter-cristalização

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	0,339	2	0,169	0,345	18	0,019	8,85	0,002	0,50
Quadrático	0,338	3	0,113	0,007	15	0,0005	239,6	<0,001	0,99
Cúbico	0,002	1	0,002	0,005	14	0,0004	5,24	0,038	0,99
Total	0,684	20	0,034						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise é mostrado na Figura 71(a). Pelo Pareto, o óxido de bismuto (Bi_2O_3) é o componente das misturas que mais afeta a densidade aparente, seguido da sílica (SiO_2) e do óxido de lítio (Li_2O). O efeito dos óxidos sobre a densidade aparente é mostrado na superfície de resposta da Figura 71(b). As maiores densidades aparentes na sínter-cristalização são obtidas para os maiores percentuais de Bi_2O_3 e sua mistura com sílica. As menores densidades são obtidas para a adição de Li_2O e sua mistura com Bi_2O_3 . Os resultados obtidos são condizentes com a variação da massa molar dos óxidos utilizados no planejamento, dos quais, o Bi_2O_3 é o que tem a maior massa (465,96 g/mol), seguido da sílica SiO_2 (60,08 g/mol) e do óxido de lítio Li_2O (29,88 g/mol) (West, 2014).

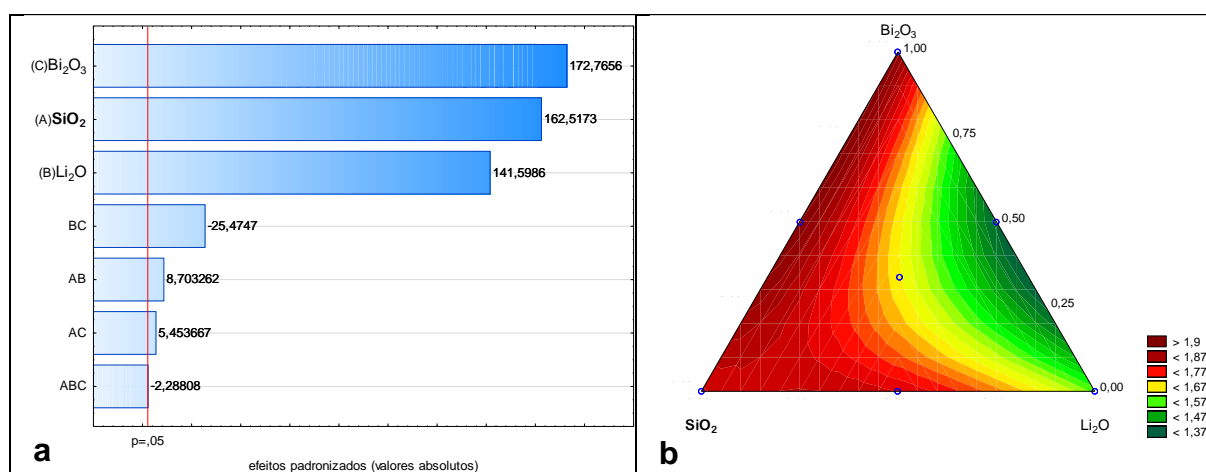


Figura 71: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a densidade aparente das misturas tratadas por sínter-cristalização.

Fonte: (O autor, 2023).

A análise de variância (ANOVA) para a densidade aparente das misturas tratadas por 'splat-cooling' é mostrada na Tabela 10. Os três modelos de ajuste, linear, quadrático, e cúbico especial são significativos a 95 % ($p < 0,05$). Neste caso o modelo cúbico especial é o mais adequado, por apresentar maior valor de F e um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,99$.

Tabela 10: Análise de variância para a densidade aparente das misturas tratadas por 'splat-cooling'

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	1,088	2	0,544	0,092	18	0,0051	106,0	<0,001	0,92
Quadrático	0,059	3	0,020	0,034	15	0,0022	8,74	0,001	0,97
Cúbico	0,022	1	0,022	0,011	14	0,0008	28,08	<0,001	0,99
Total	1,181	20	0,059						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise é mostrado na Figura 72(a). Os resultados são os mesmos que os obtidos para o processo de sínter-cristalização, o óxido de bismuto (Bi_2O_3) é o componente que mais afeta a densidade aparente, seguido da sílica (SiO_2) e do óxido de lítio (Li_2O). O efeito dos óxidos sobre a densidade aparente para o processo 'splat-cooling' é mostrado na superfície de resposta da Figura 72(b). Neste caso, assim como no caso anterior é nítido o efeito do Bi_2O_3 isoladamente no aumento da densidade aparente das misturas, com as menores densidades obtidas para o Li_2O e o SiO_2 , seguindo a mesma linha de justificativa postulada aos resultados obtidos por sínter-cristalização.

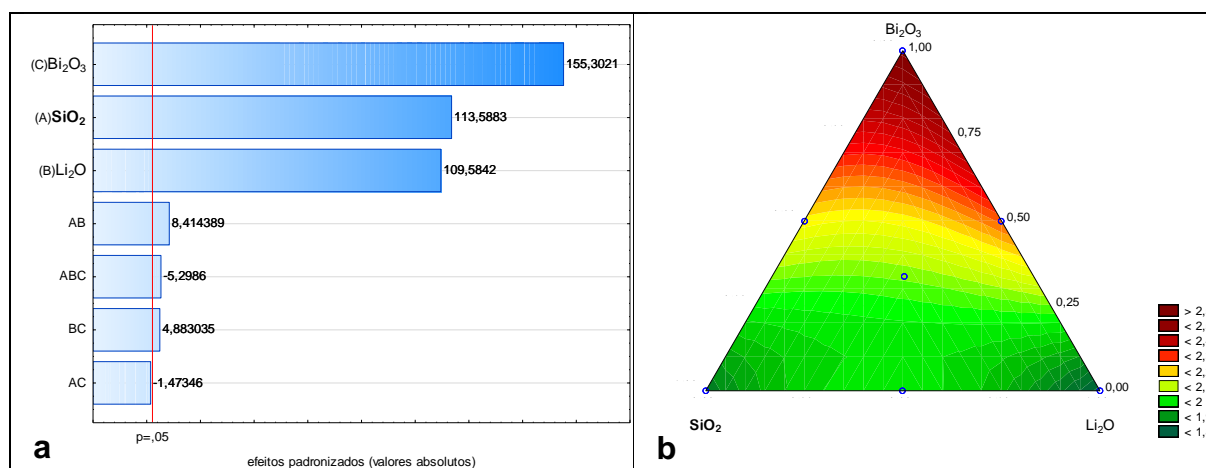


Figura 72: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a densidade aparente das misturas tratadas por 'splat-cooling'.

5.2.6. Durabilidade química

O comportamento de materiais quando submetidos a diferentes condições ambientais pode ser um fator capaz de interferir nas propriedades de interesse do

mesmo. Neste sentido, o ensaio de durabilidade química vem agregar informações quanto à perda de massa em processos de lixívia sob diferentes condições.

Os valores de perda de massa nas condições de cada ensaio estão apresentados na Tabela 11 e representam a perda de massa das amostras submetidas ao processo de sínter-cristalização (Scr) e *splat-cooling* (Sc).

Tabela 11: Variação de massa percentual Δm (%)

Comp.	NaOH				HCl			
	Scr		Sc		Scr		Sc	
	Δm (%)	s	Δm (%)	s	Δm (%)	s	Δm (%)	s
1	41,65	3,01	31,77	2,03	26,42	6,52	22,29	5,48
2	53,80	9,72	43,53	7,69	80,71	14,30	66,16	17,29
3	16,52	2,66	12,41	3,16	20,38	4,56	17,87	5,59
4	56,59	10,08	44,18	8,11	36,60	8,79	29,78	4,81
5	20,64	0,38	18,62	1,41	7,34	1,66	6,94	1,99
6	33,37	2,43	29,71	2,13	27,98	2,32	23,80	3,28
7	38,05	13,78	32,12	5,69	29,69	7,70	25,45	4,69

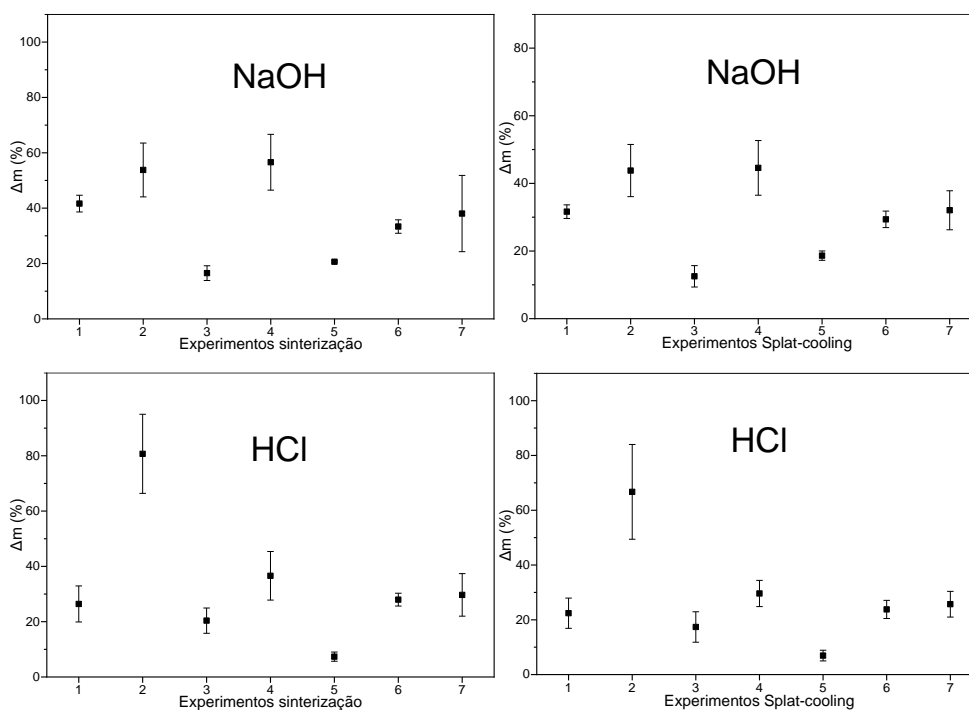
Comp.	CH ₃ COOH				H ₂ O			
	Scr		Sc		Scr		Sc	
	Δm (%)	s	Δm (%)	s	Δm (%)	s	Δm (%)	s
1	48,43	6,08	41,32	7,08	47,76	4,94	41,65	7,89
2	47,31	12,73	40,18	10,63	44,83	7,81	35,38	11,71
3	20,77	12,91	14,79	13,91	36,59	7,62	22,93	5,52
4	34,36	11,09	27,64	7,19	39,04	13,00	26,44	9,63
5	11,62	13,64	9,28	5,63	13,79	9,66	8,92	10,661
6	26,49	3,64	17,91	1,54	68,98	13,87	56,85	8,97
7	24,32	8,35	20,27	10,44	34,99	4,85	29,39	5,75

Fonte: (Autor, 2023)

Diferentemente de outros trabalhos que envolveram procedimentos de lixívia, onde os objetivos eram identificar o tipo de material lixiviado, para posterior classificação do quão inerte o material seria, ou mesmo em trabalhos semelhantes a esta tese, onde a quantidade de lixiviado era de interesse com vistas à contenção de

materiais perigosos em uma matriz (Swain & Rao, 2012) (Makni et al., 2021) (Pilania et al., 2023), o interesse da presente pesquisa quanto ao uso deste método foi de determinar a durabilidade química por lixívia no intuito de investigar a performance dos materiais estudados frente a condições ambientais adversas.

Na Figura 73 estão representados graficamente os comportamentos de lixiviação das composições cerâmicas após os dois métodos de tratamento térmico utilizados nesta pesquisa, determinados pela perda de massa após lixívia.



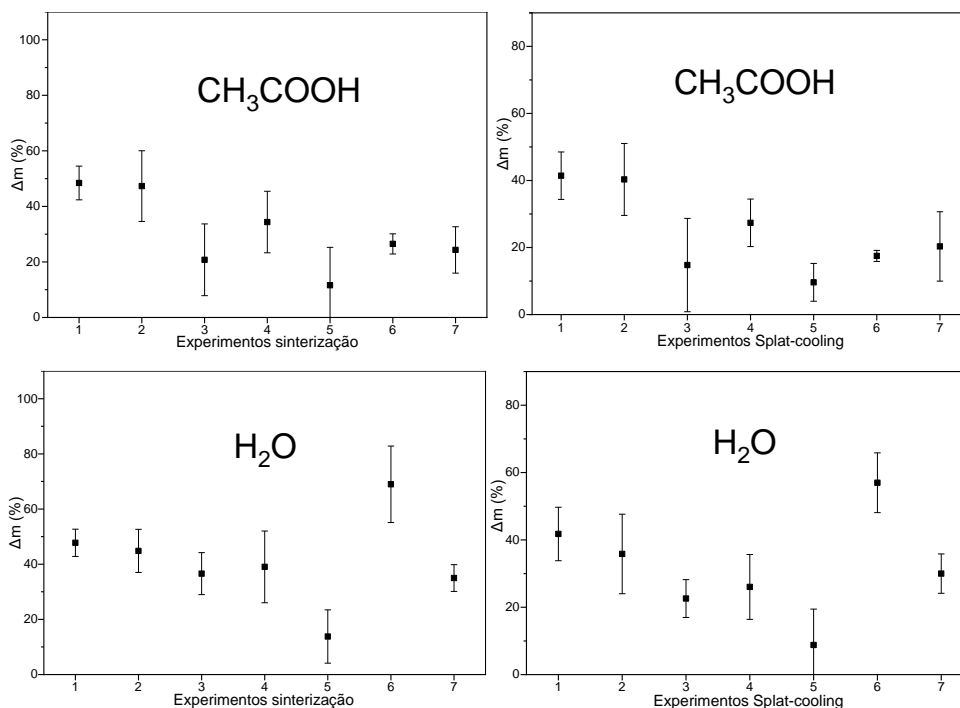


Figura 73: Variação de massa percentual Δm (%) das composições cerâmicas, gráfico agrupado
Fonte: (O autor, 2023).

Foram encontrados valores de perda de massa expressivos para todas as composições estudadas e em todos os processos de lixivia a que foram submetidas, com a menor variação para o processo de sínter-cristalização para a composição 5 (7,34% em HCl e 11,62% em CH₃COOH), indicando esta composição como sendo a mais resistente quando submetida à ambientes aquosos ácidos, seguida pela composição 3 (20,38% em HCl e 20,77% em CH₃COOH), podendo estar relacionado às frações vítreas presentes nestas composições, enquanto que para o processamento por *splat-cooling* os valores encontrados foram ligeiramente menores na grande maioria das composições, porém esta diferença não é significativa quando se leva em consideração o desvio padrão.

A variação de massa das amostras em ambiente alcalino (NaOH) foi de 12,41% no (Sc3) a 56,59% no (Scr4), que reflete a baixa durabilidade química das composições trabalhadas quando submetidas a ambientes aquosos alcalinos.

A análise de variância (ANOVA) para a durabilidade química em NaOH das composições tratadas por sínter-cristalização e *splat-cooling* são mostradas nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. O modelo de ajuste linear é significativo a 95 % ($p < 0,05$) nos dois processos, sendo o modelo mais adequado por apresentar o maior valor de F e um determinação de $R^2 = 0,81$ para a sínter-cristalização e $R^2 = 0,84$ para o 'splat-cooling'.

Tabela 12: Análise de variância para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por sinter-cristalização

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	3491	2	1745,5	836,2	16	52,3	33,4	<0,001	0,81
Quadrático	353,7	3	117,9	482,5	13	37,1	3,18	0,060	0,89
Cúbico	2,52	1	2,52	480,0	12	40,0	0,063	0,810	0,89
Total	4327,2	18	240,4						

Fonte: (O autor, 2023).

Tabela 13: Análise de variância para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por 'splat-cooling'

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	2205,3	2	1102,7	420,1	16	26,3	42,0	<0,001	0,84
Quadrático	134,2	3	44,7	285,9	13	22,0	2,03	0,159	0,89
Cúbico	0,64	1	0,64	285,2	12	23,8	0,027	0,87	0,89
Total	2625,4	18	145,9						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise dos dois métodos é mostrado nas Figuras 74(a) e 75(a). Pelo Pareto o óxido de lítio (Li₂O) é o componente das misturas que mais afeta a perda de massa, seguido do óxido de bismuto (Bi₂O₃) e da sílica (SiO₂) para ambos os métodos. O efeito dos óxidos sobre a durabilidade química dos dois processos sob ataque alcalino é mostrado na superfície de resposta da Figura 74(b) e 75(b). As maiores variações de massa são obtidas para os maiores percentuais de Li₂O e sua mistura com Bi₂O₃ para ambos os processos, sinter-cristalização e *splat-cooling*, assim como as menores variações de massa são obtidas para a adição de SiO₂ e sua mistura com Li₂O. Este comportamento pode ser compreendido com aumento da solubilidade em sistemas cerâmicos causada pela influência da adição de álcalis, como o lítio por exemplo, quando atua como um modificador de rede (West, 2014).

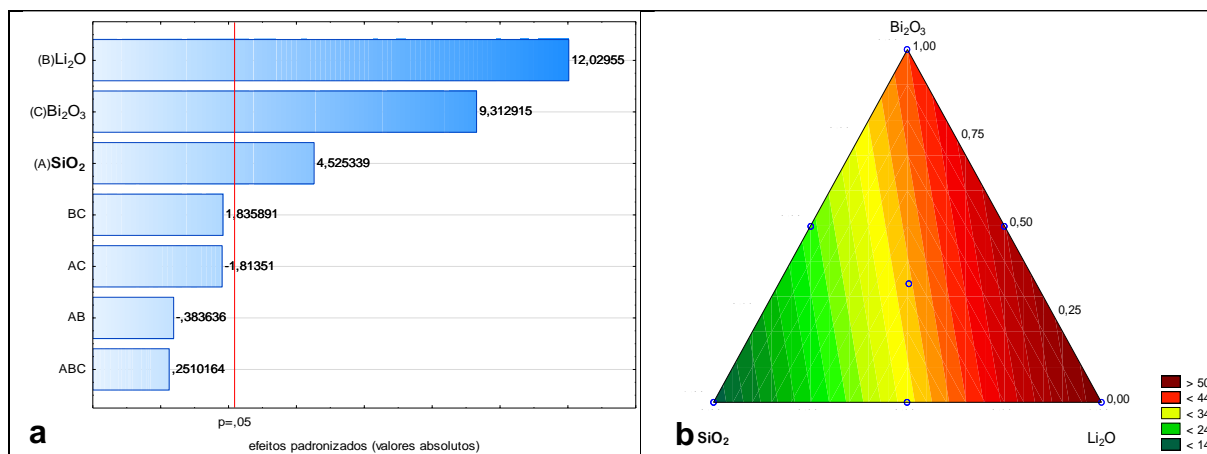


Figura 74: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por sínter-cristalização.
Fonte: (O autor, 2023).

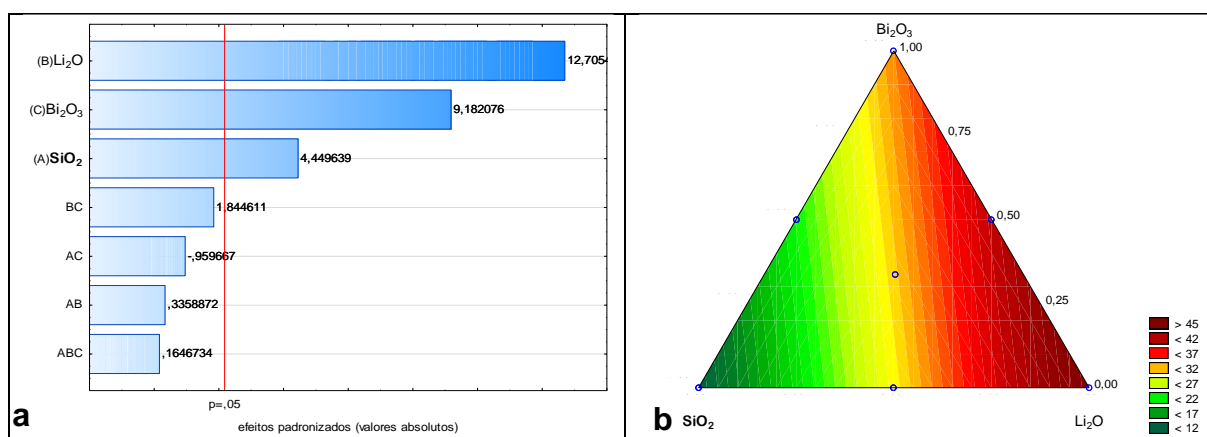


Figura 75: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao NaOH das misturas tratadas por 'splat-cooling'.
Fonte: (O autor, 2023).

A análise de variância (ANOVA) para a durabilidade química em HCl das misturas tratadas por sínter-cristalização e *splat-cooling* são mostradas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. Os modelos de ajuste linear e quadrático são significativos a 95 % ($p < 0,05$) nos dois processos. Porém, o modelo quadrático é o mais adequado para ambos os processos por apresentar maiores coeficientes de determinação, $R^2 = 0,86$ para a sínter-cristalização e $R^2 = 87$ para 'splat-cooling', mesmo sendo os maiores valores de F para o modelo linear. O ajuste dos pontos experimentais (R^2) foi maior para o modelo quadrático em ambos os casos.

Tabela 14: Análise de variância para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por sínter-cristalização

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	7997,6	2	3998,8	2796,4	16	174,8	22,9	<0,001	0,74
Quadrático	1265,1	3	421,7	1531,2	13	117,8	3,58	0,044	0,86

Cúbico	239,4	1	239,4	1291,8	12	107,7	2,22	0,162	0,88
Total	10794,0	18	599,7						

Fonte: (O autor, 2023).

Tabela 15: Análise de variância para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por '*splat-cooling*'

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	5265,1	2	2632,6	1770,1	17	104,1	25,3	<0,001	0,75
Quadrático	837,2	3	279,1	932,9	14	66,6	4,19	0,026	0,87
Cúbico	210,3	1	210,3	722,5	13	55,6	3,78	0,074	0,90
Total	7035,2	19	370,3						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise dos dois métodos é mostrado nas Figuras 76(a) e 77(a). Pelo Pareto o óxido de lítio (Li_2O) é o componente das misturas que mais afeta a perda de massa, seguido do óxido de bismuto (Bi_2O_3) e da sílica (SiO_2) para ambos os métodos. O efeito dos óxidos sobre a durabilidade química dos dois processos sob ataque alcalino é mostrado no gráfico de superfície de resposta da Figura 76(b) e 77(b). As maiores variações de massa são obtidas para os maiores percentuais de Li_2O e sua mistura com Bi_2O_3 para ambos os processos, sinter-cristalização e *splat-cooling*, assim como as menores variações de massa são obtidas para a adição de SiO_2 e sua mistura com Li_2O . Este comportamento pode ser compreendido com aumento da solubilidade em sistemas cerâmicos causada pela influência da adição de álcalis, como o lítio por exemplo (West, 2014).

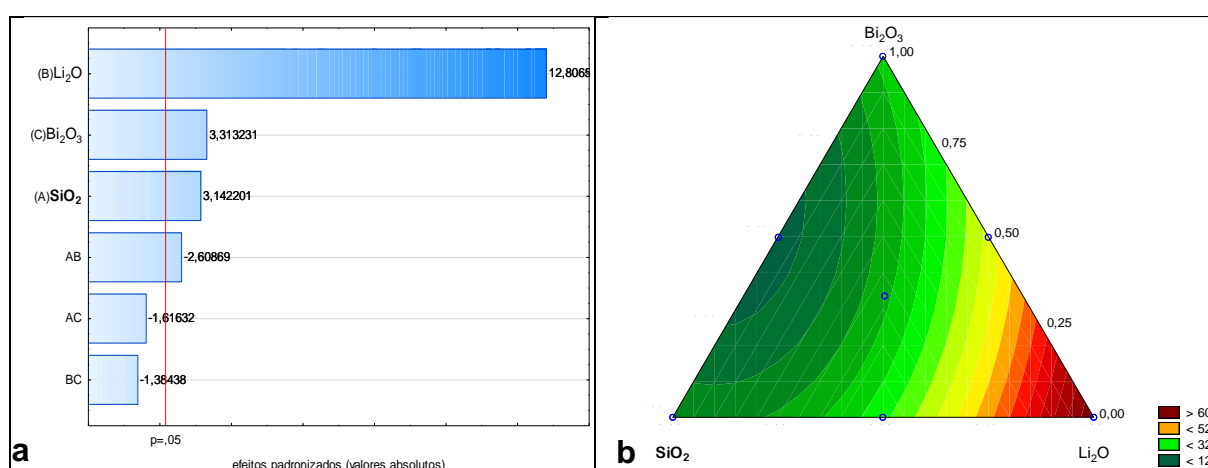


Figura 76: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por sinter-cristalização.

Fonte: (O autor, 2023).

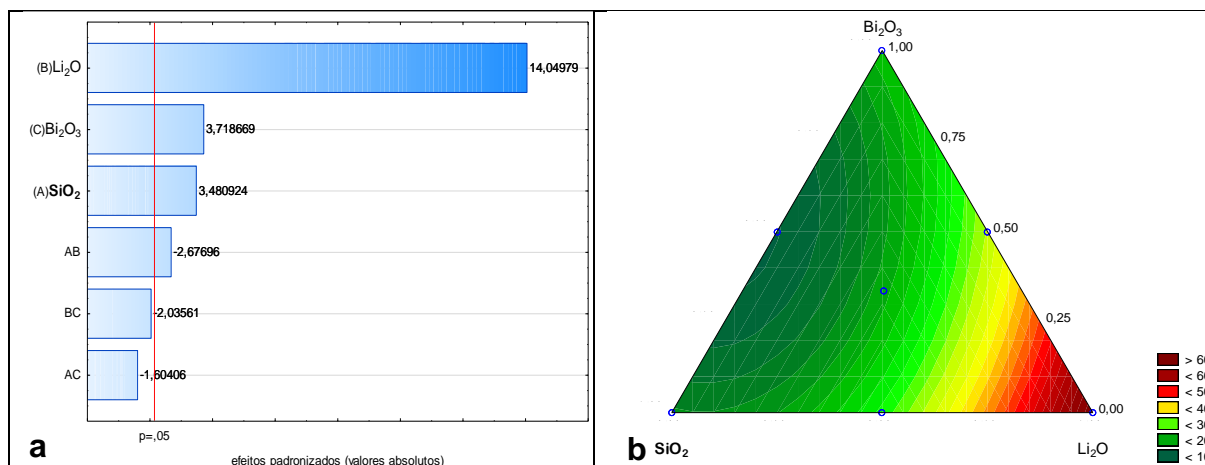


Figura 77: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao HCl das misturas tratadas por ‘splat-cooling’.
Fonte: (O autor, 2023).

A análise de variância (ANOVA) para a durabilidade química em CH_3COOH das misturas tratadas por sinter-cristalização e *splat-cooling* são mostradas nas Tabelas 16 e 17, respectivamente. Os modelos de ajuste linear e quadrático são significativos a 95% ($p < 0,05$) para os dois tipos de tratamento. Novamente, o modelo quadrático é o mais adequado, apesar do menor valor de F em relação ao modelo linear, pois os coeficientes de determinação são maiores para o modelo quadrático, $R^2 = 0,73$ para a sinter-cristalização, e $R^2 = 0,69$ para ‘splat-cooling’.

Tabela 16: Análise de variância para a durabilidade química ao CH_3COOH das misturas tratadas por sinter-cristalização

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	1577,4	2	788,7	2093,6	15	139,6	5,65	0,015	0,43
Quadrático	1101,5	3	367,2	992,1	12	82,7	4,44	0,026	0,73
Cúbico	40,3	1	40,3	951,8	11	86,5	0,47	0,509	0,74
Total	3671,0	17	215,9						

Fonte: (O autor, 2023).

Tabela 17: Análise de variância para a durabilidade química ao CH_3COOH das misturas tratadas por ‘splat-cooling’

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	1775,0	2	887,5	2214,5	18	123,0	7,21	0,005	0,44
Quadrático	977,7	3	325,9	1236,9	15	82,5	3,95	0,0292	0,69
Cúbico	85,1	1	85,1	1151,7	14	82,3	1,03	0,3267	0,71
Total	3989,5	20	199,5						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise dos dois métodos é mostrado nas Figuras 78(a) e 79(a). Pelo Pareto o óxido de bismuto (Bi_2O_3) é o componente das misturas que mais afeta a perda de massa, seguido do óxido de lítio (Li_2O) e da sílica (SiO_2) para ambos

os métodos. O efeito dos óxidos sobre a durabilidade química dos dois processos sob ataque ácido é mostrado na superfície de resposta da Figura 78(b) e 79(b). As maiores variações de massa são obtidas para os maiores percentuais de Bi_2O_3 e sua mistura com SiO_2 para ambos os processos, sinter-cristalização e *splat-cooling*, assim como as menores perdas de massa são obtidas para a adição de SiO_2 e sua mistura com Li_2O . Este comportamento mostra uma maior susceptibilidade de composições com maior teor de óxido de Bismuto ao ataque ácido por CH_3COOH . Esta relação pode ser compreendida com aumento da solubilidade de sistemas cerâmicos que contém Bi_2O_3 quando submetidos a ambientes ácidos (Laourayed et al., 2019).

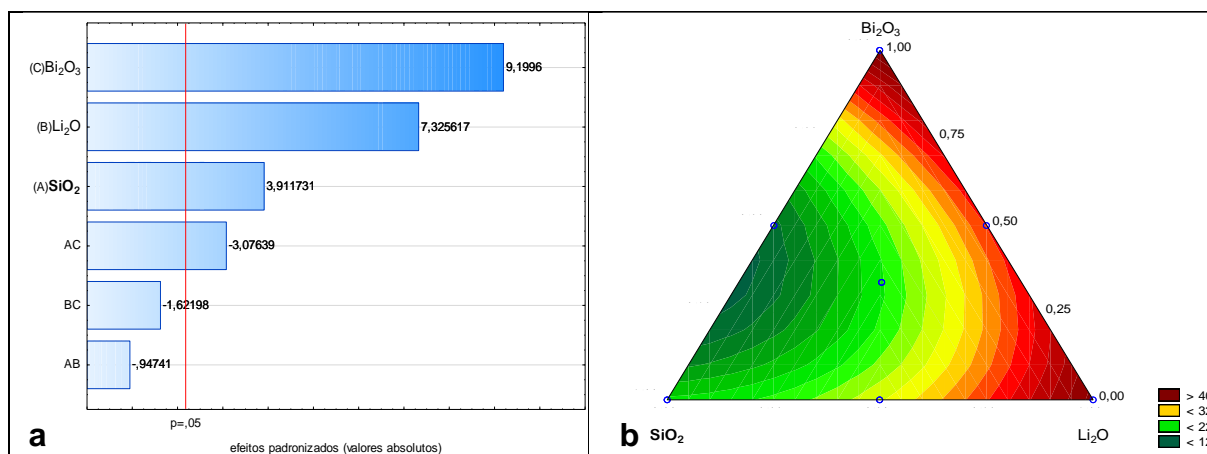


Figura 78: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao CH_3COOH das misturas tratadas por sinter-cristalização.
Fonte: (O autor, 2023).

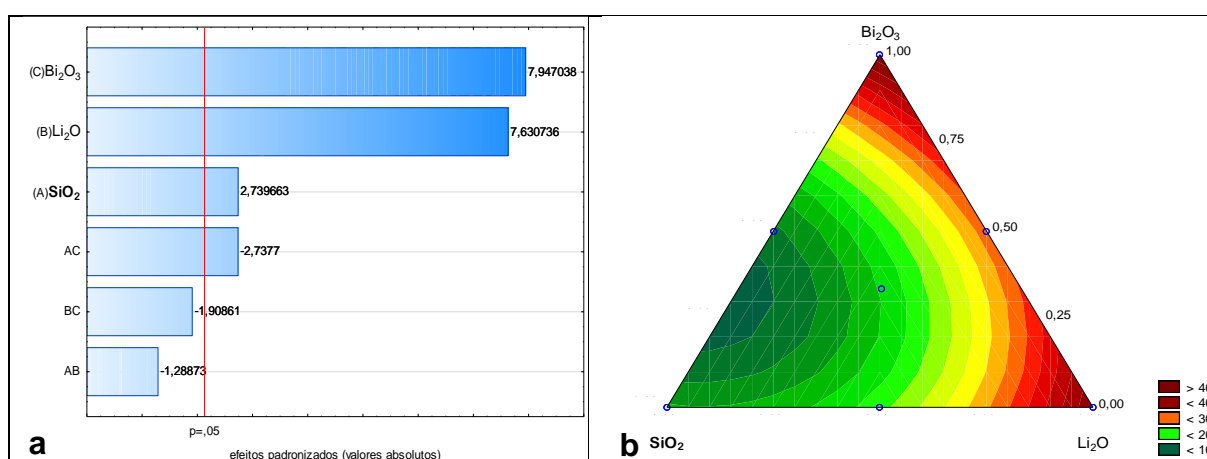


Figura 79: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao CH_3COOH das misturas tratadas por 'splat-cooling'.
Fonte: (O autor, 2023).

A análise de variância (ANOVA) para a durabilidade química em H_2O das misturas tratadas por sinter-cristalização e *splat-cooling* são mostradas nas Tabelas

18 e 19, respectivamente. O modelo de ajuste quadrático é significativo a 95 % ($p < 0,05$) nos dois processos, sendo o modelo mais adequado também por apresentar maior valor de F e coeficientes de determinação de $R^2 = 0,73$ e $R^2 = 0,82$ nos processos por sinter-cristalização e *splat-cooling*, respectivamente.

Tabela 18: Análise de variância para a durabilidade química ao H₂O das misturas tratadas por sinter-cristalização

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	465,6	2	232,8	2481,6	17	146,0	1,59	0,232	0,16
Quadrático	1683,7	3	561,2	797,9	14	57,0	9,85	<0,001	0,73
Cúbico	79,0	1	79,0	718,9	13	55,3	1,43	0,253	0,76
Total	2947,2	19	155,1						

Fonte: (O autor, 2023).

Tabela 19: Análise de variância para a durabilidade química ao H₂O das misturas tratadas por 'splat-cooling'

Modelo	SS _{efeito}	df _{efeito}	MS _{efeito}	SS _{erro}	df _{erro}	MS _{erro}	Valor F	Valor p	R ²
Linear	656,4	2	328,2	4480,6	18	248,9	1,32	0,292	0,13
Quadrático	3543,6	3	1181,2	937,1	15	62,5	18,9	<0,001	0,82
Cúbico	0,19	1	0,19	936,9	14	66,9	0,0028	0,958	0,82
Total	5137,0	20	256,8						

Fonte: (O autor, 2023).

O gráfico de Pareto da análise dos dois métodos é mostrado nas Figuras 80(a) e 81(a). Pelo Pareto o óxido de bismuto (Bi₂O₃) é o componente das misturas que mais afeta a perda de massa, seguido da sílica (SiO₂) e do óxido de lítio (Li₂O) para material processado por sinter-cristalização e do óxido de lítio (Li₂O) e sílica (SiO₂) para o material processado por *splat-cooling*. O efeito dos óxidos sobre a durabilidade química dos dois processos sob solubilização em H₂O é mostrado nos gráficos de superfície de resposta das Figuras 80(b) e 81(b). As maiores perdas de massa são obtidas para os maiores percentuais de Bi₂O₃ e sua mistura com SiO₂ do material submetido à sinter-cristalização e de sua mistura com Li₂O do material submetido ao processamento por *splat-cooling*, assim como as menores perdas de massa são obtidas para a adição de SiO₂ e sua mistura com Li₂O. Este comportamento mostra uma maior susceptibilidade do óxido de Bismuto quando submetido a solubilização em H₂O. Nesta análise é possível fazer a mesma relação feita anteriormente quanto ao aumento da solubilidade de sistemas cerâmicos que contém Bi₂O₃ quando (Laourayed et al., 2019) e também ao fenômeno do efeito causado pela presença de álcalis em sistemas cerâmicos (West, 2014).

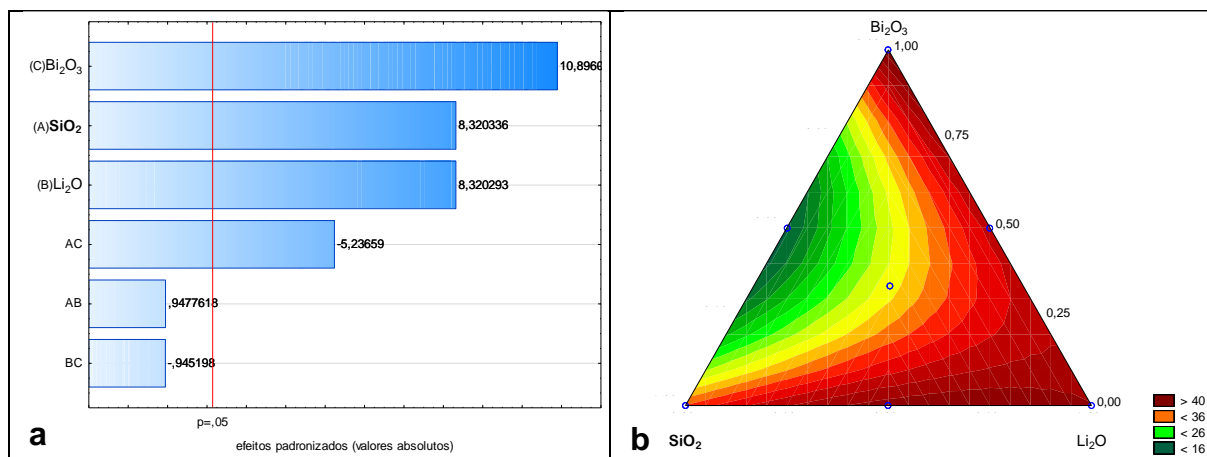


Figura 80: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao H₂O das misturas tratadas por sínter-cristalização.
Fonte: (O autor, 2023).

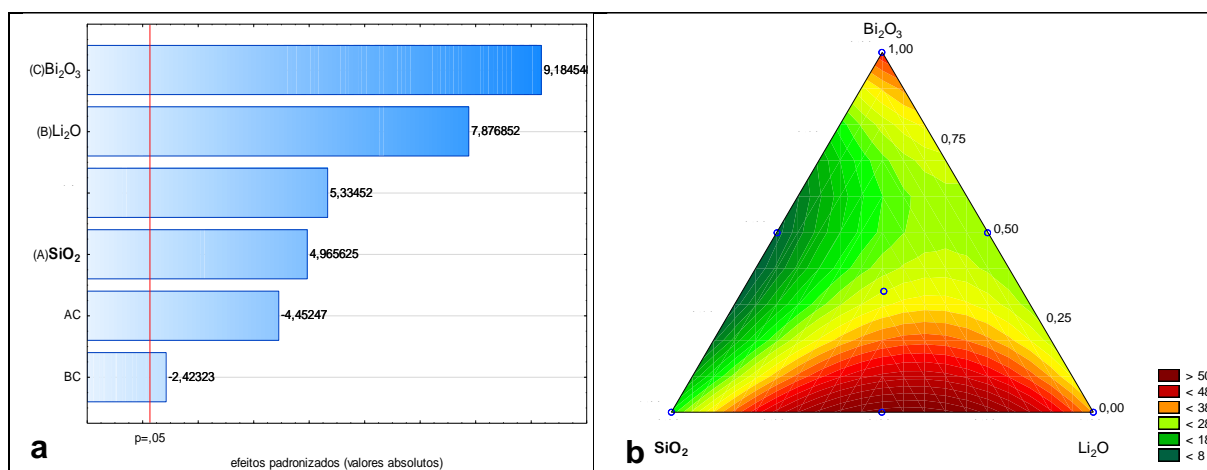


Figura 81: Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para a durabilidade química ao H₂O das misturas tratadas por 'splat-cooling'.
Fonte: (O autor, 2023).

5.2.7. Difração de raios X (DRX)

A análise foi executada nas amostras das composições obtidas dos processos de sínter-cristalização e *splat-cooling*, fornecendo difratogramas que possibilitaram a identificação das fases presentes e uma comparação quanto ao grau de cristalização.

Nas Figuras 82 e 83 estão agrupados os difratogramas dos dois processos, sínter-cristalização e *splat-cooling*, respectivamente, com as sete composições estudadas nesta etapa do trabalho e a identificação das fases encontradas.

Na análise das composições cerâmicas processadas por sínter-cristalização em forno a rolos e *splat-cooling* foram encontradas três fases cristalinas, duas foram de silicatos de lítio Li₂SiO₃ (JCPDS 83-1517), Li₄SiO₄ (JCPDS 37-1472), e uma de óxido de bismuto Bi₂O₃ (JCPDS 76-1730).

O óxido de bismuto Bi_2O_3 foi encontrado nas composições 1, 2, 4, 6 e 7, sendo que foi a composição 1 que apresentou o maior percentual mássico deste óxido precursor, e por conseguinte, apresentou picos mais intensos. Assim, a intensidade dos picos referentes a este óxido nestas composições é maior de forma diretamente proporcional à concentração do mesmo na composição.

O metasilicato de lítio na forma Li_2SiO_3 foi encontrado em todas as composições, porém com picos menos intensos nas composições 2 e 4, curiosamente, composições com maior percentual mássico do óxido precursor desta fase, o que pode ser atribuído à competição na formação de fase nestas composições (Amorim et al., 2016) (Senk et al., 2023). Quando os principais picos que caracterizam esta fase são comparados, a 19, 33 e 60° é possível perceber que eles aparecem de forma discreta nos difratogramas das composições 2 e 4.

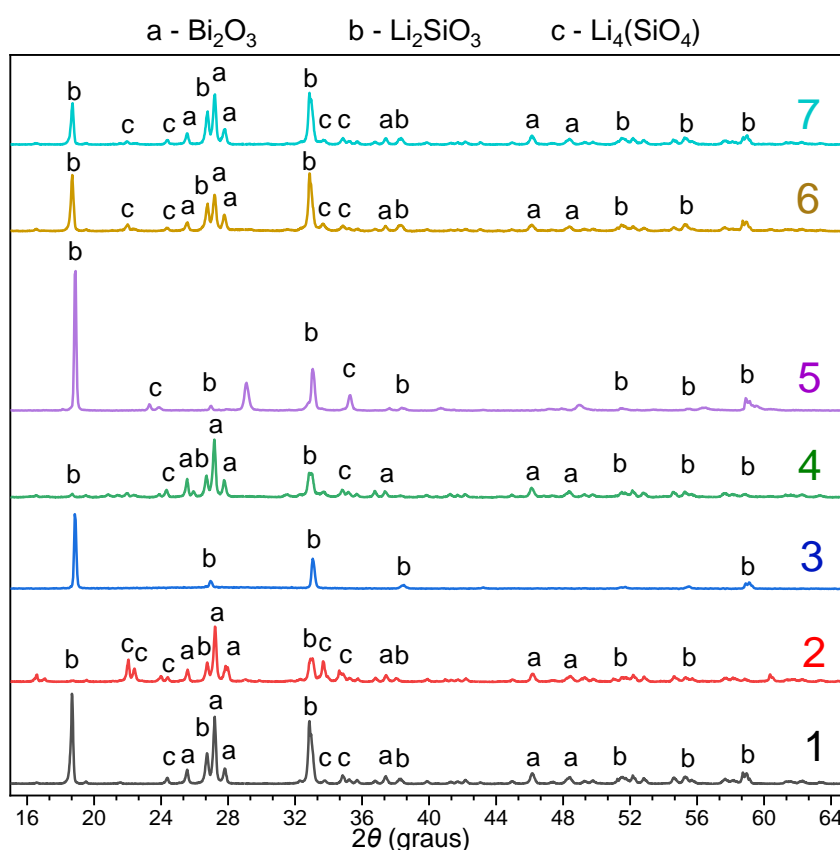


Figura 82: Gráfico de análise estrutural por DRX dos experimentos por sinter-cristalização das composições cerâmicas
Fonte: (O autor, 2023).

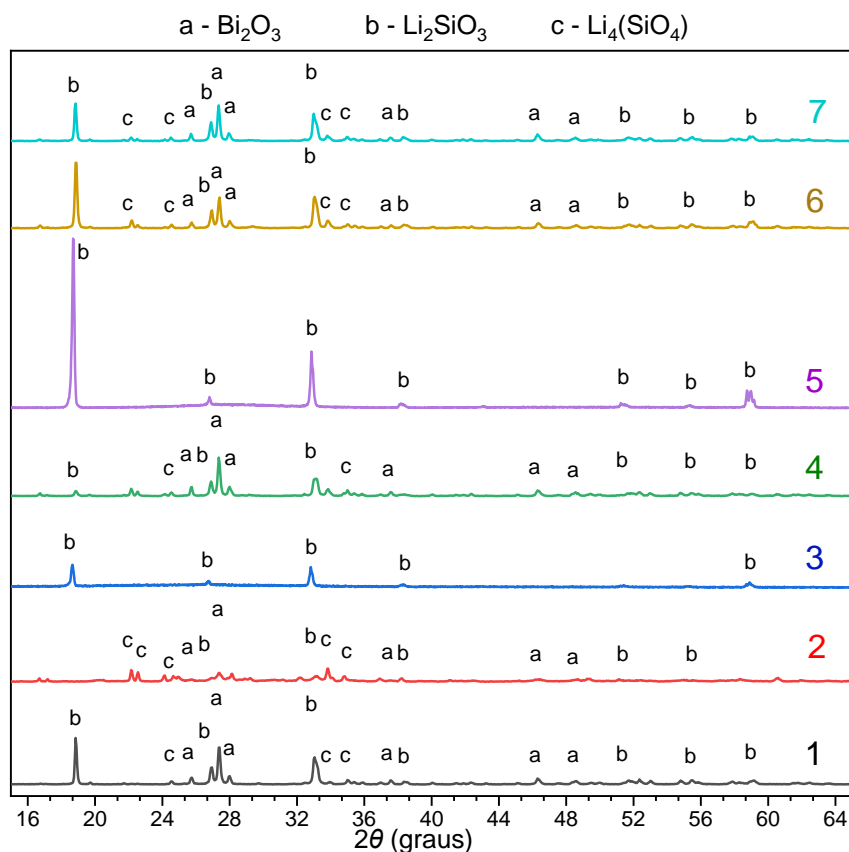


Figura 83: Gráfico de análise estrutural por DRX dos experimentos em *splat-cooling* das composições cerâmicas
 Fonte: (O autor, 2023).

As composições 3 e 5 apresentaram somente a fase Li_2SiO_3 no processamento por *splat-cooling*, sendo que na composição 5 a intensidade do pico de cristalização é muito maior. Para estas composições, não houve a presença de picos relacionados ao óxido de bismuto, o que pode ser indício de sua segregação, formando fase vítrea (Onderka et al., 2017) (Cholin et al., 2022). Já no processamento por sinter-cristalização aparece também a fase orto-silicato de lítio (Li_4SiO_4) além da fase Li_2SiO_3 , indicando que este processamento favorece o crescimento desta fase nesta composição.

A fase orto-silicato de lítio (Li_4SiO_4) foi encontrada em quase todas as composições, com exceção das composições 3 (C3) e 5 (C5) por *splat-cooling* e na composição 3 apenas por sinter-cristalização, sendo que os picos mais intensos ocorreram na composição 2, que diferentemente das outras composições possui baixo teor de Bi_2O_3 e igual proporção de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, estequiometria que favoreceu a maior formação desta fase nestas condições de processamento (Amorim et al., 2016) (Senk et al., 2023) (Cholin et al., 2022).

Na Figura 84 é apresentada uma análise comparativa entre as composições 3 e 5 nos dois diferentes processamentos, onde o halo vítreo tem uma maior amplitude nas composições submetidas ao processamento por *splat-cooling*. Nesta análise comparativa, o que se percebe é que na composição 3 (C3) o halo sob as curvas é maior, indicando conseqüentemente uma maior formação de fase vítrea se comparada com a composição 5 (C5), que por sua vez, não apresenta esta característica quando processada por sinter-cristalização. Nestas composições, principalmente na C3, o teor de lítio é menor, possibilitando que ele atue como um modificador de rede, não reagindo com o SiO₂ para formar silicatos, sendo uma característica interessante para aplicações como eletrólitos sólidos devido a maior concentração de íons trocáveis nestas condições (Liang et al., 2017) (Das et al., 2022).

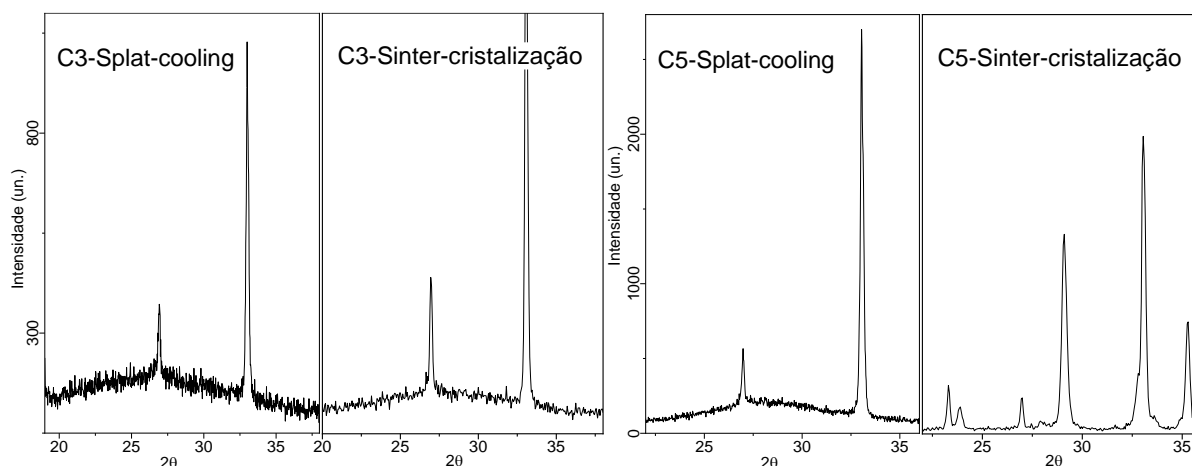
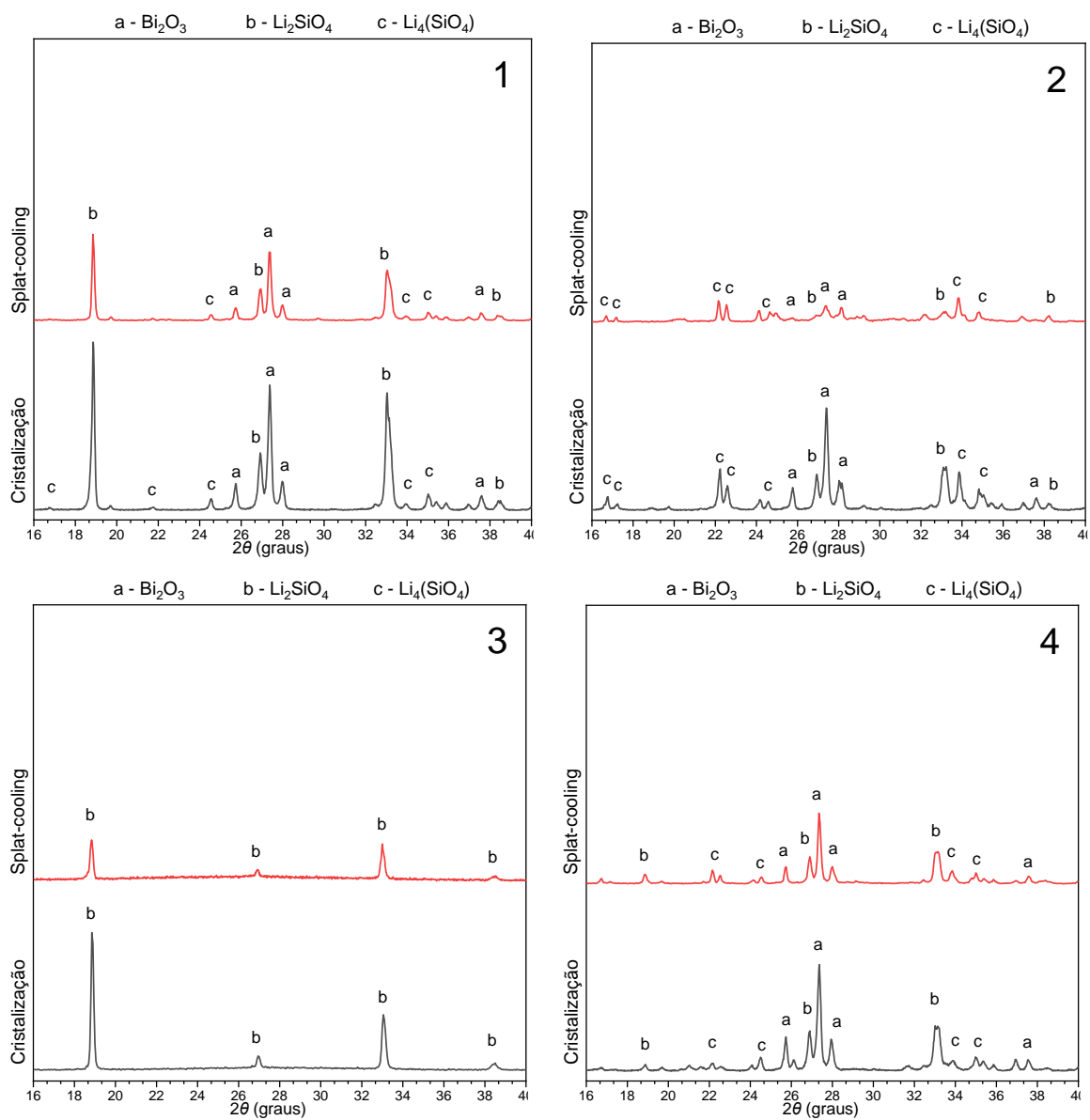


Figura 84: Região vítrea para sinter-cristalização e *splat-cooling*, para as composições 3 e 5
Fonte: (O autor, 2023).

Uma outra avaliação a ser feita quando se analisa a formação de fase vítrea é referente à presença conjunta de fases cristalinas, categorizando os materiais obtidos como sendo materiais vitrocerâmicos (Liang et al., 2017) (Denoue et al., 2021).

Na Figura 85 são apresentados gráficos para uma análise comparativa entre os tipos de processamento, individualizando as composições e mantendo as escalas. Assim, em termos de processamento e analisando a intensidade dos picos de cristalização, pode-se dizer que, de uma forma geral, no processamento por *splat-cooling*, por apresentar intensidades de pico menores, é um método que proporciona a formação de materiais com menor grau de cristalinidade. Este comportamento está em acordo com o esperado, haja vista a manutenção de fases vítreas presentes

quando há um rápido resfriamento, tal qual ocorrido por processos de têmpera (Denoue et al., 2021).



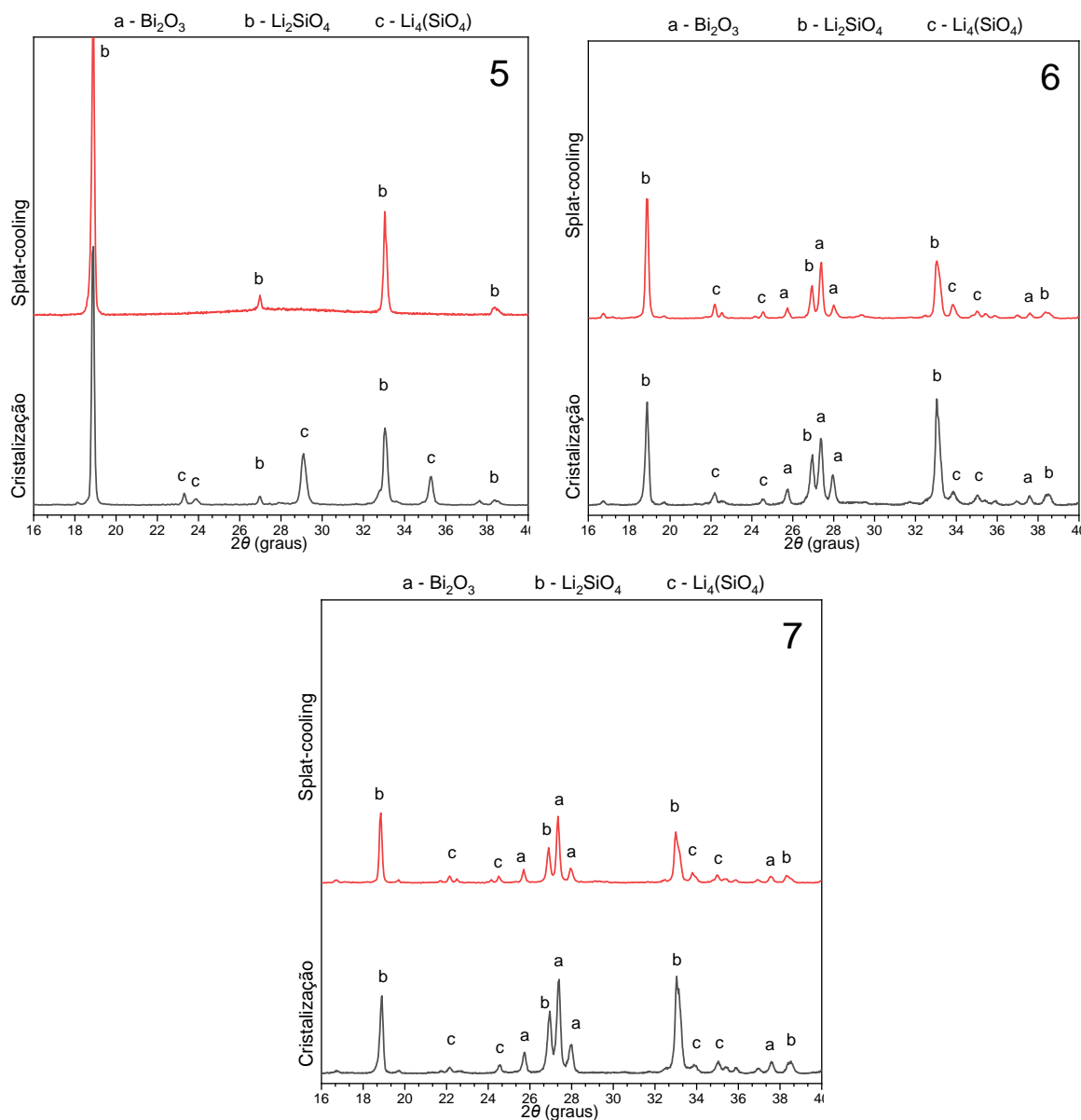


Figura 85: Comparação de DRX entre os processos de sinter-cristalização e *splat-cooling* das composições cerâmicas
 Fonte: (O autor, 2023).

As fases encontradas e as tendências observadas são relevantes para a pesquisa conduzida nesta tese. A concentração de íons de lítio presentes vai além das fases cristalinas formadas, pois há um balanço estequiométrico favorável neste sentido, conforme discutido na análise do ensaio de ICP-OES, que mostrou a permanência das concentrações de lítio após o processamento dos materiais.

As fases encontradas também aparecem de forma estruturada nos ensaios de microscopia, com boa distribuição destas fases.

5.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em termos gerais, o ensaio de microscopia (MEV) permitiu visualizar a morfologia das estruturas formadas. Com isso, algumas considerações foram feitas analisando a evolução individual e entre os processos de cada composição em dois grupos distintos, o das composições que foram submetidas ao processo de sinterização em forno a rolos e o grupo das amostras submetidas ao processo de têmpera lenta por *splat-cooling*.

Iniciando por uma análise geral dos grupos, nota-se que em todos os experimentos há uma boa distribuição das fases presentes, além de uma reduzida porosidade na maioria dos materiais analisados.

Nas Figuras 86 a 92 são apresentadas as imagens de MEV para cada composição individualmente, agrupando as imagens feitas por sensor de elétrons retro espalhados, (BSE) que fornece informação quanto à densidade das estruturas, e por elétrons secundários (SE) que fornece uma imagem mais nítida da morfologia com aumentos maiores para cada um dos dois processos utilizados.

A partir destas imagens, com relação à morfologia observa-se regiões com formações semelhantes a aglomerados em forma de placas com tamanho médio inferior a 5 μm , e outras regiões com aparência maciça homogênea com tamanhos médios inferiores a 20 μm . A primeira, atribuída à fase Li_2SiO_3 encontrada no DRX, é similar às estruturas encontradas no trabalho de (Wang et al., 2022), que trabalharam com cerâmicas de alta condutividade térmica de vidros contendo fases cristalinas baseadas em Li_2SiO_3 . Na segunda, as regiões irregulares homogêneas são atribuídas ao Bi_2O_3 e fases de silicatos de lítio com crescimento de grão em formação (Liang et al., 2017) (Gupta & Roy, 2022).

Na Figura 86 é apresentada a composição 1, na qual se pode comparar os dois métodos de tratamento. Nas Figuras 86a e 86b é feita uma comparação com imagens por BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. É possível perceber regiões com diferentes densidades de forma mais contrastada no processamento por *splat-cooling*, sendo que as regiões mais claras, quase brancas, estão associadas ao Bi_2O_3 devido a sua alta densidade molar. As regiões cinza-claro a cinza-escuro são associadas às fases de silicato de lítio, enquanto que regiões da imagem completamente pretas associadas a poros são poucos notadas, havendo

pouca porosidade aparente quando são analisados os dois métodos de tratamento térmico.

Nas Figuras 86c e 86d, com uma ampliação de 1000x, pode-se notar que as diferentes regiões estão muito bem associadas, apesar da aparente irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas neste ensaio. No entanto, não é possível identificar formas cristalinas com esta ampliação.

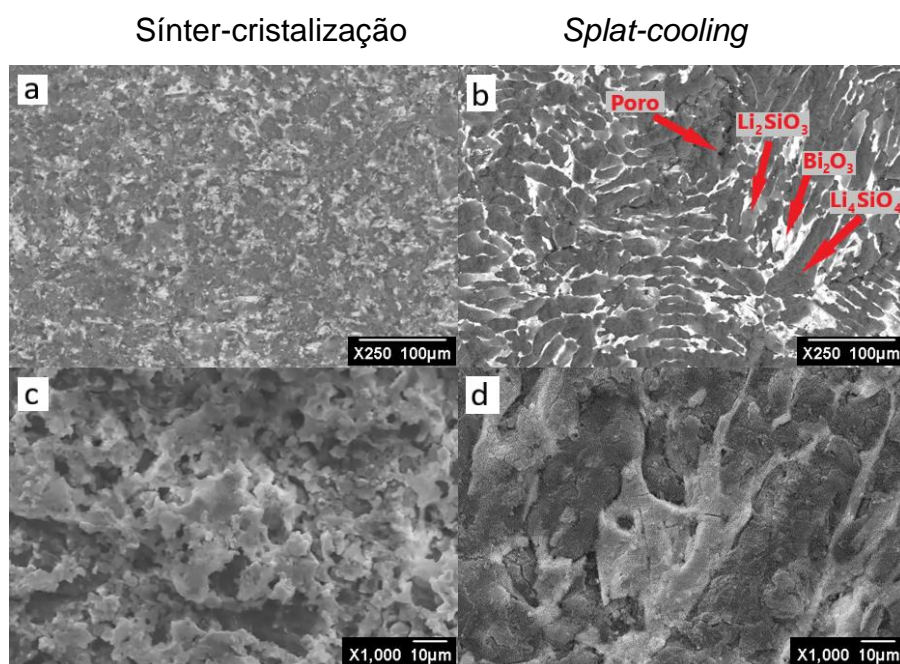


Figura 86: Microscopia eletrônica de varredura da composição 1, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
Fonte: (O autor, 2023).

Na Figura 87 é apresentada a composição 2 para os dois métodos de tratamento. Nas Figuras 87a e 87b é feita uma comparação com imagens por BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. Há regiões com diferentes densidades de forma mais contrastada no processamento por *splat-cooling*. Porém, diferentemente da composição 1, há uma orientação bem definida destas fases formando estruturas aciculares, havendo pouca porosidade aparente quando são analisados os dois métodos de processamento.

Nas Figuras 87c e 87d, com uma ampliação de 250x, pode-se notar que as distintas regiões formam uma boa interface, apesar da aparente irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas neste ensaio. No entanto, não é possível identificar formas cristalinas com esta ampliação.

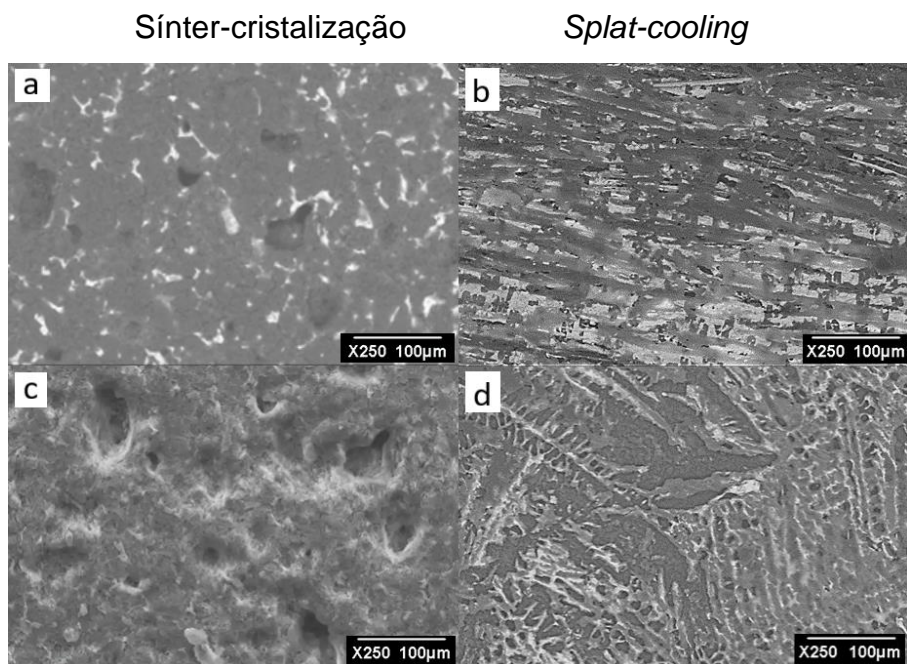


Figura 87: Microscopia eletrônica de varredura da composição 2, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

Na Figura 88 é apresentada a composição 3 para os dois métodos de tratamento. Nas Figuras 88a e 88b são mostradas imagens de BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. Como nas amostras anteriores, há regiões com diferentes densidades de forma mais evidente para o processamento por *splat-cooling*. Porém, assim como a composição 2, há uma orientação bem definida destas fases formando estruturas aciculares, havendo pouca porosidade aparente quando são analisados os dois métodos.

Nas Figuras 88c e 88d, para uma ampliação de 2.500x pode-se notar que as distintas regiões formam uma boa interface, apesar da aparente irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas das amostras. É possível identificar formas cristalinas aciculares com esta ampliação, tanto para o processamento por sinter-cristalização quanto por *splat-cooling*, porém com formas muito mais alongadas atravessando todo o material para *splat-cooling* (Figura 78d).

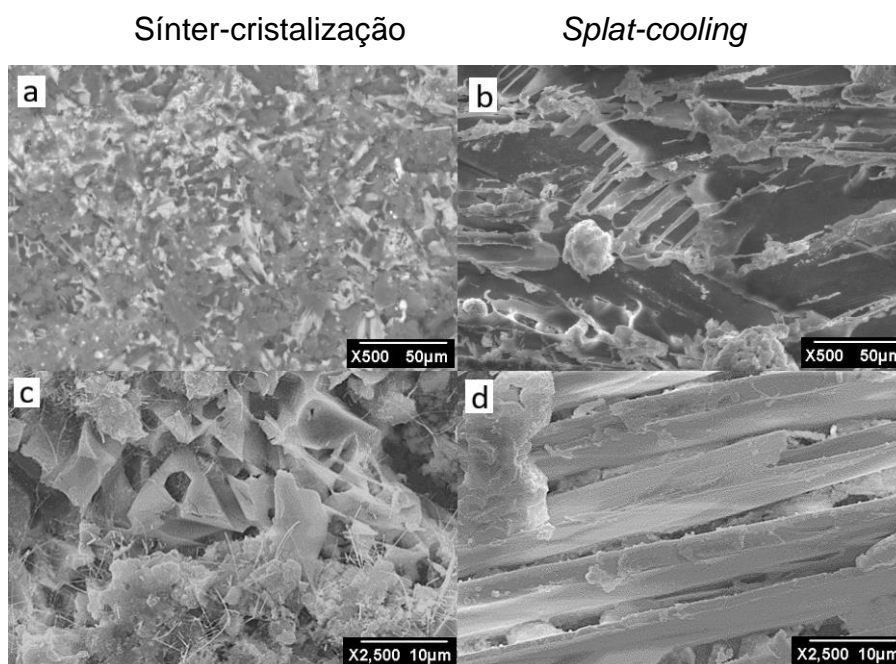


Figura 88: Microscopia eletrônica de varredura da composição 3, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

Na Figura 89 é apresentada a composição 4 para os dois métodos de tratamento térmico. Nas Figuras 89a e 89b as imagens são feitas por BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. Como nas demais amostras, há regiões com diferentes densidades, mas de forma mais evidente para o processamento por *splat-cooling*. Porém, assim como na composição 1, há uma estrutura do tipo marmorizada para estas amostras, típica de cristalização homogênea, com pouca porosidade (regiões escuras) quando são analisados os dois métodos.

Nas Figuras 89c e 89d, com uma ampliação de 500x, pode-se notar uma boa interface, sem espaços vazios, apesar da aparente irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas das amostras. É possível identificar que as formas marmorizadas aparentes nesta ampliação são maiores no processamento por *splat-cooling*, com formas mais alongadas.

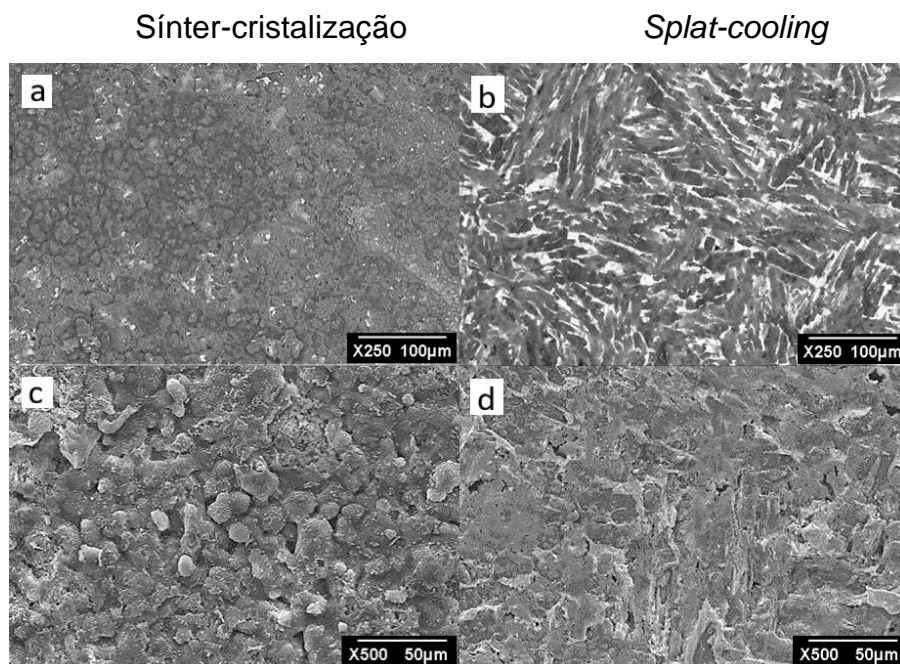


Figura 89: Microscopia eletrônica de varredura da composição 4, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

Na Figura 90 é apresentada a composição 5 para os dois métodos. Nas Figuras 90a e 90b são comparadas as imagens BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. Mais uma vez há uma distribuição de fases com diferentes densidades, sendo de forma mais evidente no processamento por *splat-cooling*. Assim como ocorreu para as composições 2 e 3, há uma orientação preferencial destas fases formando estruturas aciculares, com pouca porosidade para ambos os métodos de tratamento.

Nas Figuras 90c e 90d, para uma ampliação de 1.000x, pode-se notar a homogeneidade das interfaces entre as regiões, apesar da aparente irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas. É possível identificar formas cristalinas aciculares com esta ampliação, tanto para o processamento por sinter-cristalização quanto por *splat-cooling*, porém com formas muito mais alongadas atravessando todo o material para o segundo método.

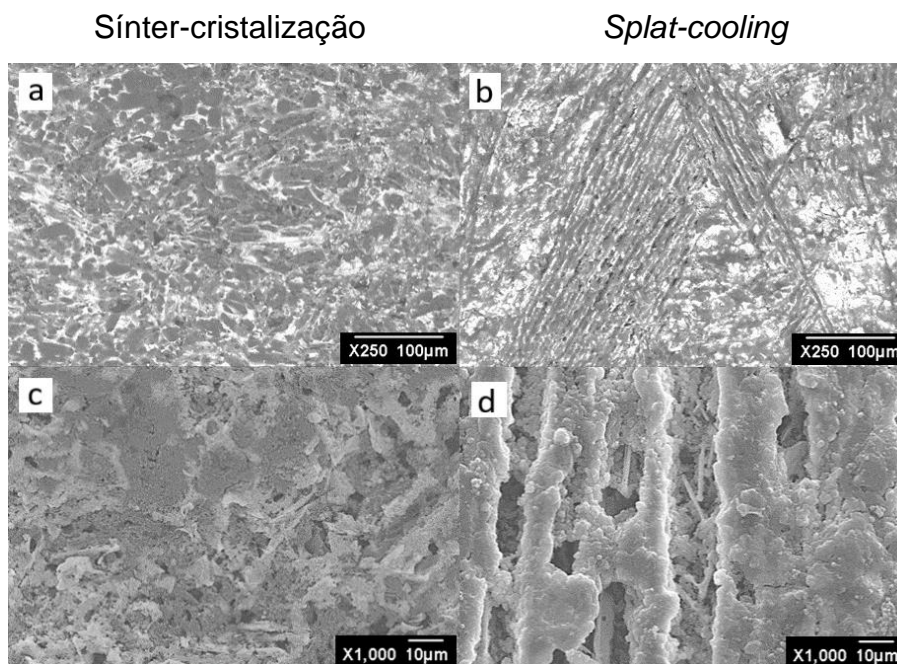


Figura 90: Microscopia eletrônica de varredura da composição 5, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

Na Figura 91 é apresentada a composição 6, comparando-se os dois métodos. Nas Figuras 91a e 91b são mostradas imagens BSE com baixa ampliação para visualização da distribuição das fases. As distintas fases, com diferentes densidades, estão bem distribuídas, mas de forma mais contrastante no processamento por *splat-cooling*. Como ocorreu para as composições 2, 3 e 5, há uma orientação bem definida destas fases formando estruturas aciculares, havendo pouca porosidade aparente para ambos os métodos.

Para uma ampliação de 5.000x, Figuras 91c e 91d, pode-se notar que as diferentes regiões são relativamente homogêneas, apesar da irregularidade superficial causada pelo ataque ácido feito para revelar as estruturas. É possível identificar formas cristalinas aciculares com esta ampliação, tanto para o processamento por sinter-cristalização quanto por *splat-cooling*, com formas muito mais alongadas atravessando todo o material quando por *splat-cooling*. Com esta ampliação foi possível, ainda, visualizar a região de transição entre diferentes materiais, além da observação de formas hexagonais em placas, similares às encontradas no trabalho de (Liang et al., 2017), que estudou composições baseadas em silicatos de lítio.

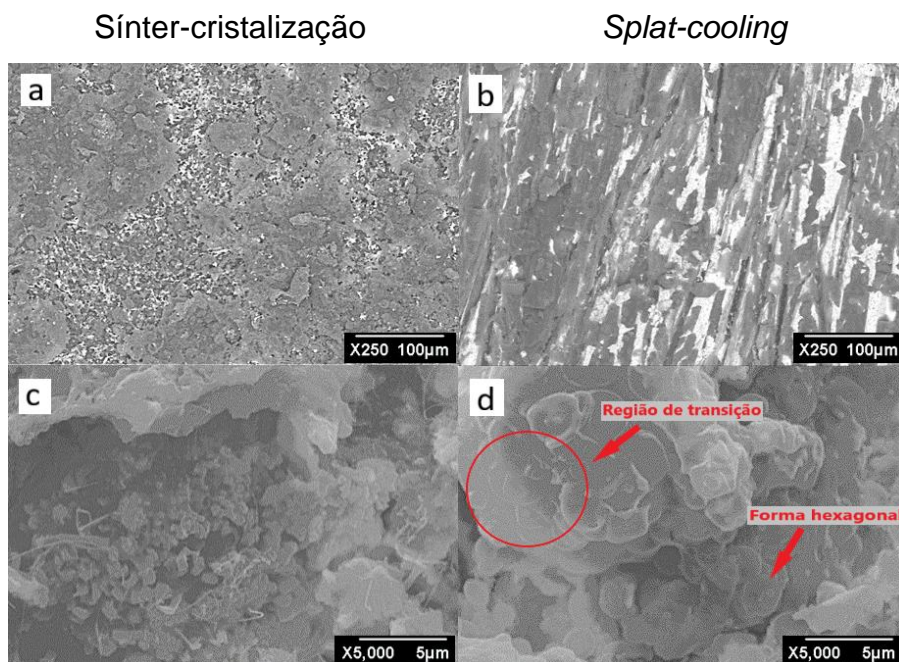


Figura 91: Microscopia eletrônica de varredura da composição 6, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

Finalmente, na Figura 92 é apresentada a composição 7 para os dois métodos. Nas Figuras 92a e 92b as imagens BSE com baixa ampliação são comparadas para visualização da distribuição das fases. Como nas demais amostras, as regiões com diferentes densidades estão bem distribuídas para a sinter-cristalização, e mais orientadas no processamento por *splat-cooling*. Assim como para as composições 2 e 3, há uma orientação bem definida destas fases formando estruturas aciculares, principalmente para o método *splat-cooling*, com pouca porosidade aparente para os dois métodos, porém com maior porosidade (pontos pretos) quando comparada às demais composições.

Nas Figuras 92c e 92d, com uma ampliação de 1.000x, pode-se notar que as diferentes regiões estão homoganeamente dispersas, apesar do ataque ácido realizado. É possível identificar formas cristalinas aciculares com esta ampliação, tanto para o processamento por sinter-cristalização quanto por *splat-cooling*, porém com formas mais alongadas para este último método.

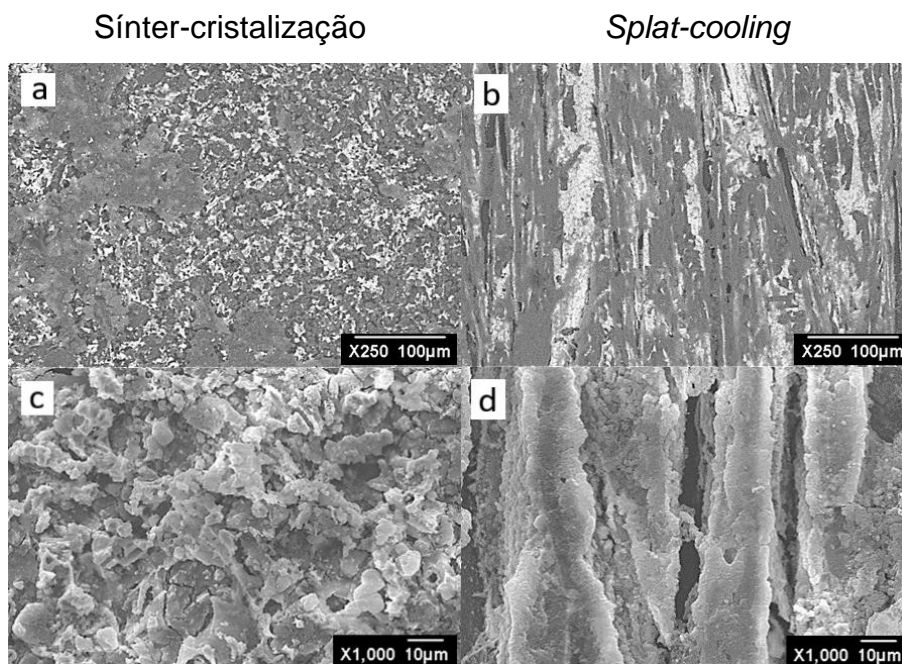


Figura 92: Microscopia eletrônica de varredura da composição 7, a) e b) por elétrons retro espalhados (BSE), c) e d) por elétrons secundários (SE)
 Fonte: (O autor, 2023).

As imagens obtidas por MEV mostraram, de forma geral, que o processo por *splat-cooling* promove uma maior orientação das estruturas, e assim maior cristalização do que as cerâmicas obtidos por sinter-cristalização. Além disso, foi possível distinguir regiões com formações identificadas por DRX.

Uma observação importante obtida pelas microscopias é a baixa porosidade encontrada em todas as amostras. Isso é de extrema importância quando se espera uma maior condutividade em um material, haja vista o fato de o ar ser um mau condutor.

5.2.9. Estereoscopia

O ensaio de estereoscopia foi feito sobre a área de fratura do material tratado termicamente por têmpera em óleo, sinter-cristalização e *splat-cooling*. Nas imagens da Figura 93 é possível observar a morfologia das macroestruturas cristalinas formadas, cada qual com suas peculiaridades.

De uma forma geral pode-se dizer que todas as composições apresentaram formação de cristais, compondo fases distintas e que grande parte é formada por cristais de composição macro heterogênea, sendo possível observar morfologias aciculares.

As composições 3 e 5 foram as que, em uma análise preliminar, tiveram uma formação mais homogênea, atribuída às fases obtidas por DRX, onde as duas composições apresentaram fases cristalinas apenas de silicato de lítio nas formas Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 .

A composição 1 se assemelha às composições 3 e 5, porém regiões com tons amarelados, atribuídas ao óxido de bismuto presente. Esta composição, juntamente com a composição 2, também apresentou um aspecto visual mais brilhante, talvez pela presença de fases vítreas, identificação que poderia ser mais precisa com uma quantificação das fases, mas não foi possível de ser feita nesta pesquisa.

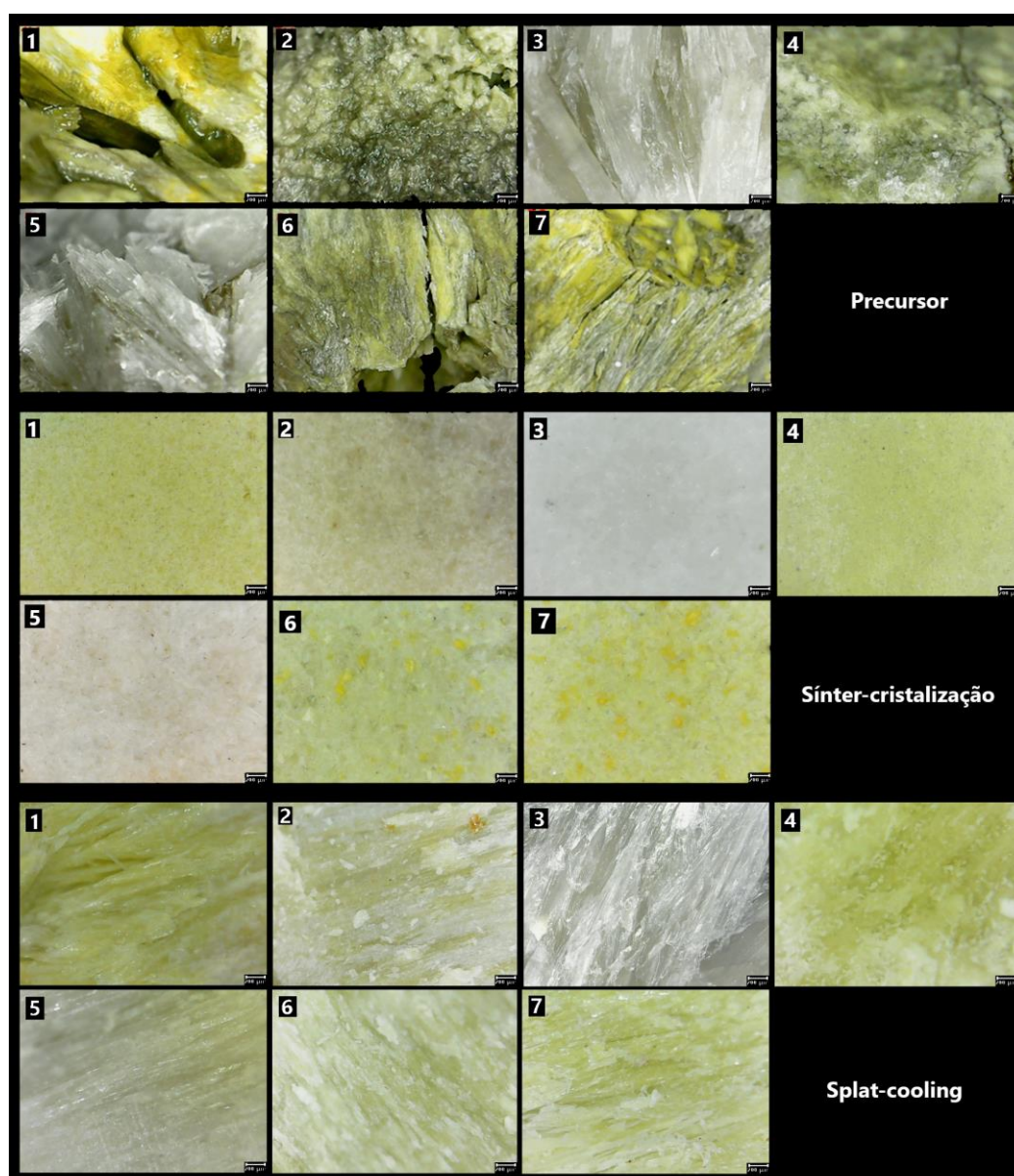


Figura 93: Estereoscopia da composição fundida (material precursor), após quenching
Fonte: (O autor, 2023).

As composições 2, 4, 6 e 7 apresentam uma distribuição de fases com características "marmorizadas", em referência aos mármore naturais. As composições 2 e 4 apresentam tamanhos menores na formação de regiões de composições cristalinas, grânulos, enquanto que as composições 6 e 7 são claramente mais aciculares.

Um aspecto importante a se destacar na análise comparativa dos dois processos trabalhados se refere ao tamanho das estruturas cristalinas, que são maiores e orientadas em todas as composições do processamento por *splat-cooling*, onde as fases com menor energia de ativação puderam se desenvolver mais rapidamente. Esta característica evidencia o tipo de crescimento cristalino encontrado no estudo cinético, particularmente na análise do índice de Avrami, que mostrou um mecanismo de crescimento de cristais predominantemente do tipo volumétrico (bulk), facilmente observado pela boa distribuição das fases presentes, observadas nas estereoscopias.

5.2.10. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A ICP-OES foi uma técnica que permitiu identificar a estequiometria do material cerâmico precursor obtido após o tratamento térmico.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos pela técnica, separados pelos elementos lítio e silício nas composições trabalhadas. O teor de bismuto não foi determinado devido à falta de laboratório capaz de executar este ensaio, porém o mesmo foi calculado pela estequiometria com base na diferença em relação aos dois elementos encontrados, considerando a base de óxidos. Na tabela, os valores encontrados mostram uma variação no teor de lítio de 9,3 a 19,15% e 20,68 a 26,68% nos teores de silício, valores em massa.

Tabela 20: Resultados de ICP-OES das composições cerâmicas fundidas, % mássico elementar

	1	2	3	4	5	6	7
Li (%)	10,17	19,15	9,3	13,68	9,75	12,78	11,98
Si (%)	24,40	23,68	26,66	21,06	21,60	22,16	20,28

Fonte: (O autor, 2023).

Na Tabela 21 são apresentados os teores dos óxidos segundo o planejamento de misturas e os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 21: Balanço estequiométrico do planejamento e do experimental

Exp.	Planejamento			Experimental			Δ Planej. x Exp.			
	SiO ₂	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	
1	40	20	40	52,20	21,89	25,91	12,20	1,89	-14,09	
2	40	40	20	50,66	41,22	8,12	10,66	1,22	-11,88	
3	60	20	20	57,03	20,02	22,95	-2,97	0,02	2,95	
4	40	30	30	45,05	29,45	25,50	5,05	-0,55	-4,50	
5	50	20	30	46,21	20,99	32,80	-3,79	0,99	2,80	
6	50	30	20	47,40	27,51	25,08	-2,60	-2,49	5,08	
7	46,7	26,7	26,7	43,38	25,79	30,83	-3,32	-0,91	4,13	
							Média	2,18	0,03	-2,22

Fonte: (O autor, 2023).

Comparando os teores de SiO₂ há uma diferença regular em todos os experimentos, com uma variação média de 2,18%. As diferenças entre os teores estão relacionadas à volatilização destes elementos durante o processo de fusão, fato observado na impregnação de material volatilizado no aparato de proteção e enclausuramento usado (Figura 94).

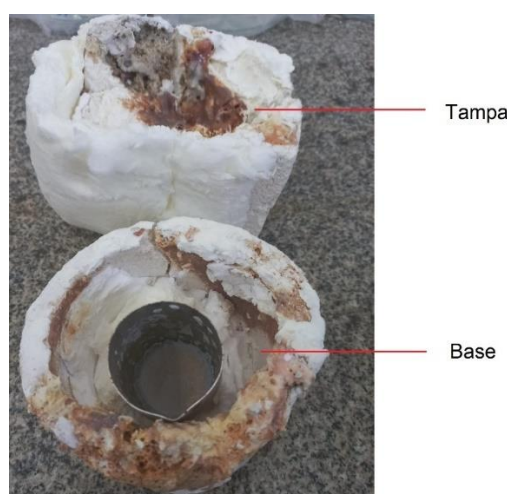


Figura 94: Aparato experimental no entorno do cadinho de platina após o uso
Fonte: (O autor, 2023).

Uma característica interessante obtida foi quanto ao teor de lítio, que se manteve estável após processamento, com pequena variação dos teores experimentais (0,03%). A permanência dos teores de lítio é importante devido a sua função na condutividade iônica.

Para análise da influência do teor de cada óxido sobre as propriedades estudadas foram utilizados os teores obtidos experimentalmente.

5.2.11. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A condutividade medida é uma grandeza dependente da temperatura da amostra, e dos portadores de carga em um sistema desordenado como o vidro não encontra um caminho fácil para sua mobilidade através do material, pois a maioria dos estados de energia são localizados, deste modo algum tipo de ativação é necessário, e a mais comum é a ativação térmica (Sandell & Sandell, 2020).

A técnica de EIS foi usada para obter a impedância das amostras a partir do diagrama de Nyquist (Figura 95). A condutividade AC (σ_{ac}) das amostras foi obtida usando a relação apresentada na equação:

$$\sigma_{ac} = [(1/Z) \times (d/A)] \quad (\text{eq.17})$$

Onde d é igual à espessura da amostra, A é a área da seção transversal do eletrodo em contato com a superfície da amostra e Z é a magnitude da impedância medida em baixa frequência (regime AC) (Braunger et al., 2012a) (Maji et al., 2016) (Allu et al., 2018).

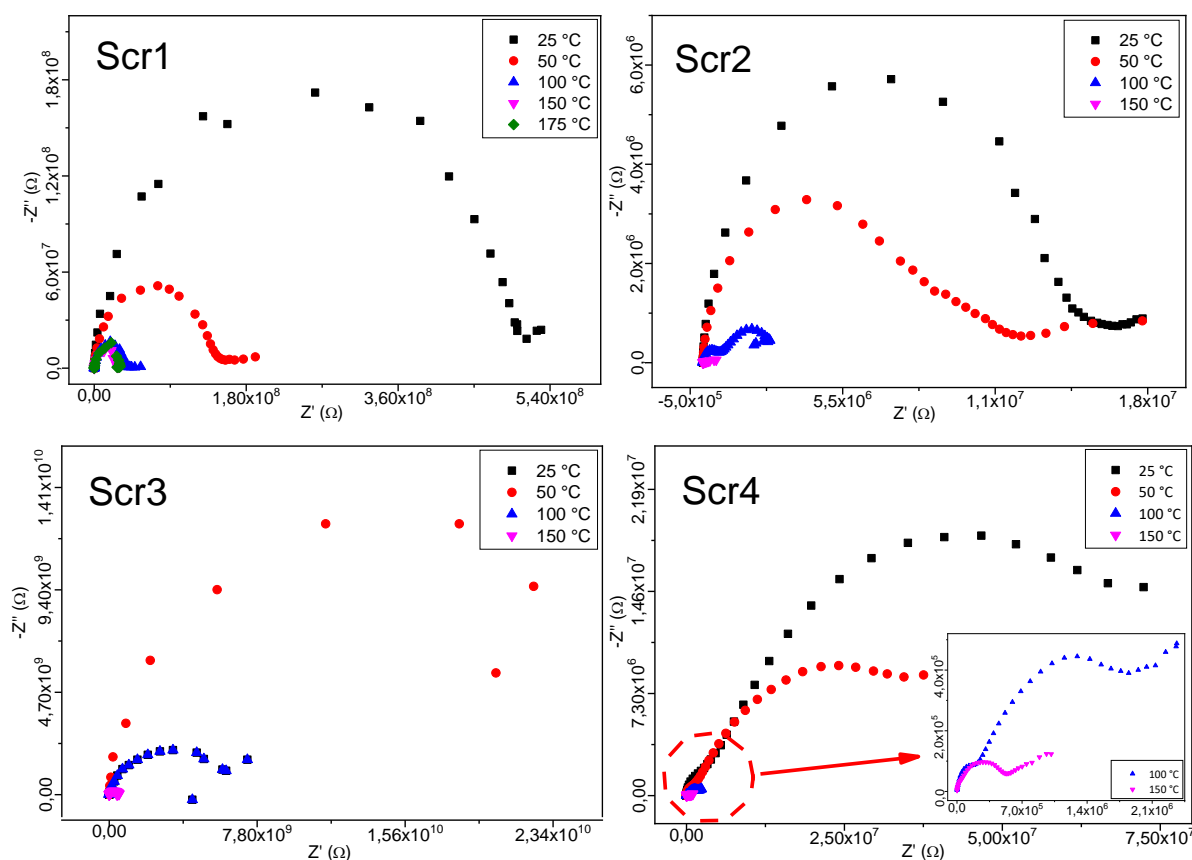
Os ensaios só foram possíveis de serem realizados para as composições das quais foi possível a obtenção de corpos de prova.

Em termos gerais, os gráficos $-Z''$ vs. Z' (Figura 95) mostram duas respostas diferentes em todas as amostras do processamento por sínter-cristalização (Scr), enquanto que para as amostras do processamento por splat-cooling não foi possível determinar uma curva com um bom grau de confiança devido à ruídos do sistema montado. A primeira resposta corresponde ao semicírculo formado na região de altas e médias frequências, o qual está associado à resposta intrínseca do material. O segundo fenômeno corresponde à linha inclinada na região de baixas frequências,

que representa o bloqueio de íons na interface amostra-eletrodo. Cabe mencionar que essa linha é uma resposta característica dos condutores iônicos.

Conforme se observa nos gráficos de impedância, não é possível obter respostas que possam referenciar o grão e contorno de grão para identificar a influência individual destas estruturas pois há somente a presença de um único semicírculo. Neste aspecto, apesar de haver formações cristalinas bem definidas observadas nos ensaios de MEV e determinadas por DRX, no processamento por sinter-cristalização há uma formação irregular das estruturas, além de vazios que proporcionam um nível baixo de adensamento do material, dificultando assim a separação das contribuições dos mecanismos de condutividade aportados pelo grão e ou pelo contorno de grão.

Todos os digramas de Nyquist coletados no intervalo de temperaturas de 25 à 200 °C exibem um perfil similar, diferindo nas intensidades e distribuição dos valores encontrados.



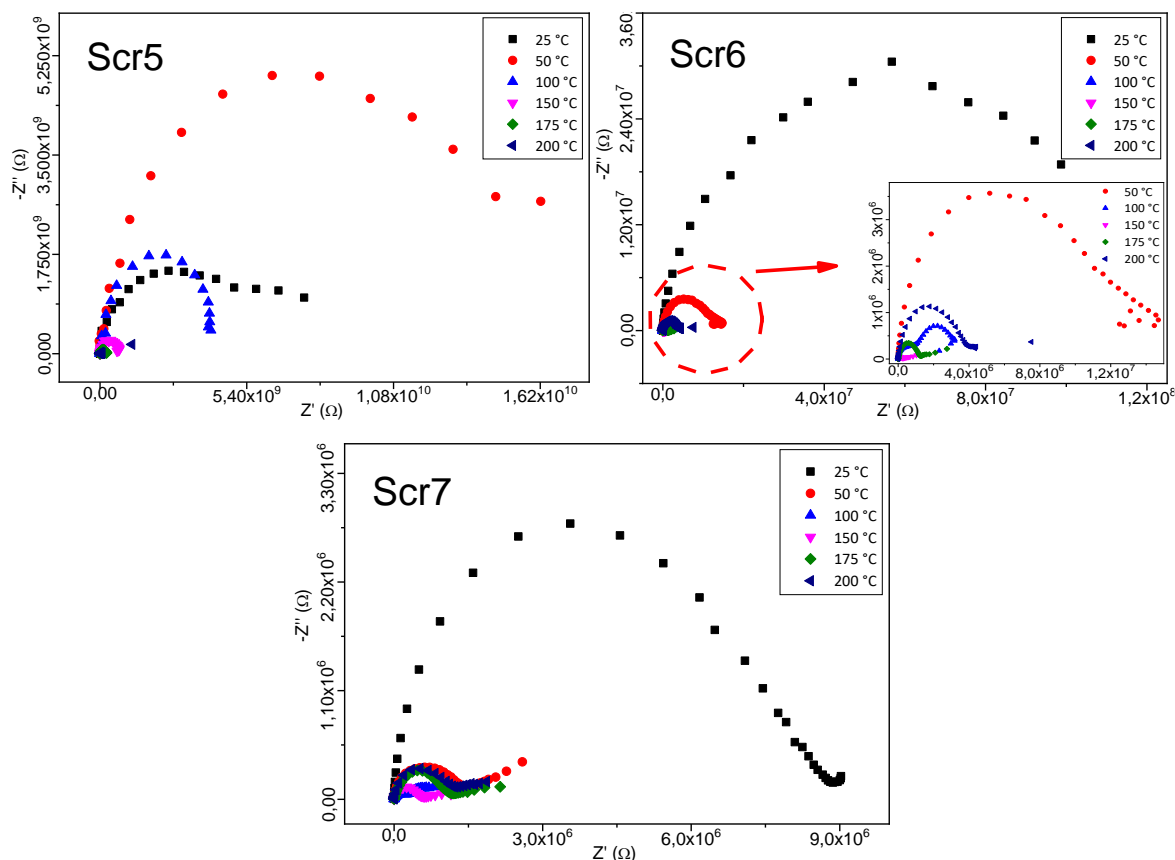


Figura 95: Espectros de impedância das composições cerâmicas (tratados a 900 °C) em diferentes temperaturas de medição (25 °C a 200 °C)
 Fonte: (O autor, 2023).

A parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância foi dividida pelo fator geométrico da respectiva amostra (l/A , l sendo a espessura e A , a área da amostra em contato com os eletrodos de cobre). Dessa forma, a resistividade total das amostras pôde ser lida pela interseção do semicírculo com o eixo x na região de baixa frequência.

Como a condutividade é um fator dependente da temperatura, foi avaliado se as amostras obedecem ao comportamento de Arrhenius para os valores de condutividade em diferentes temperaturas.

A energia de ativação (Tabelas 22 e 23) da condução iônica foi calculada usando a equação de Arrhenius que é dada nas equações 18 e 19, a partir do gráfico apresentado na Figura 97 (Braunger et al., 2012a) (Allu et al., 2018).

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{eq.18})$$

$$\log(\sigma T) = \log A + (-E_a/k_B) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{eq.19})$$

Onde, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da condução elétrica, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (K), σ é a condutividade elétrica em $S \cdot cm^{-1}$.

Tabela 22: Condutividade (σ') e energia de ativação da condução iônica (E_a) para as amostras tratadas por sinter-cristalização em 900 °C

	T (°C)	25	50	100	150	175	200	Mín	Máx	E_a (eV) ^(a)
1	σ'	$9,1e^{-10}$	$3,2e^{-9}$	$1,1e^{-8}$	$1,8e^{-8}$	$1,9e^{-8}$	-	$9,1e^{-10}$	$1,9e^{-8}$	$1,5e^{-1}$
	dp	$5,2e^{-11}$	$8,6e^{-10}$	$2,4e^{-9}$	-	-	-	-	-	$1,2e^{-2}$
2	σ'	$3,1e^{-8}$	$3,9e^{-8}$	$1,9e^{-7}$	$9,6e^{-7}$	-	-	$3,1e^{-8}$	$9,6e^{-7}$	$1,4e^{-1}$
	dp	$3,9e^{-10}$	$1,2e^{-8}$	$1,0e^{-7}$	$5,4e^{-8}$	-	-	-	-	$2,0e^{-3}$
3	σ'	$3,0e^{-12}$	$3,1e^{-11}$	$6,7e^{-11}$	$9,1e^{-10}$	$5,5e^{-9}$	-	$3,0e^{-12}$	$5,5e^{-9}$	$3,4e^{-1}$
	dp	$1,1e^{-12}$	$9,5e^{-12}$	$1,3e^{-12}$	$3,9e^{-10}$	$4,2e^{-9}$	-	-	-	$4,2e^{-2}$
4	σ'	$6,6e^{-9}$	$1,1e^{-8}$	$1,5e^{-7}$	$5,3e^{-7}$	-	-	$6,6e^{-9}$	$5,3e^{-7}$	$1,7e^{-1}$
	dp	$4,0e^{-10}$	$1,9e^{-9}$	$6,2e^{-8}$	$1,0e^{-7}$	-	-	-	-	$7,0e^{-3}$
5	σ'	$6,6e^{-11}$	$5,2e^{-11}$	$1,1e^{-10}$	$6,8e^{-10}$	$1,7e^{-9}$	$7,7e^{-9}$	$5,2e^{-11}$	$7,7e^{-9}$	$2,6e^{-1}$
	dp	$8,7e^{-13}$	$1,8e^{-11}$	$1,6e^{-11}$	$1,7e^{-10}$	$4,6e^{-10}$	$2,9e^{-9}$	-	-	$1,9e^{-2}$
6	σ'	$4,5e^{-9}$	$2,9e^{-8}$	$1,5e^{-7}$	$7,4e^{-6}$	$2,2e^{-7}$	$8,2e^{-8}$	$4,5e^{-9}$	$7,4e^{-6}$	$2,0e^{-1}$
	dp	$2,3e^{-9}$	$7,8e^{-9}$	$6,5e^{-8}$	$1,0e^{-5}$	$8,4e^{-8}$	$3,0e^{-8}$	-	-	$3,6e^{-2}$
7	σ'	$7,2e^{-8}$	$2,3e^{-7}$	$8,4e^{-7}$	$4,2e^{-7}$	$5,9e^{-6}$	$2,7e^{-7}$	$7,2e^{-8}$	$5,9e^{-6}$	$1,5e^{-1}$
	dp	$7,4e^{-10}$	$2,4e^{-8}$	$4,8e^{-8}$	$2,1e^{-7}$	-	$1,0e^{-7}$	-	-	$3,0e^{-3}$
	σ' , parte real da condutividade elétrica ($S \cdot cm^{-1}$)							Min		$1,4e^{-1}$
								Max		$3,4e^{-1}$

^(a)Considerando as regiões com dependência linear com a temperatura.

Fonte: (O autor, 2023).

Tabela 23: Condutividade (σ') e energia de ativação da condução iônica (E_a) para as amostras tratadas por *splat-cooling*

	T (°C)	25	50	100	150	175	200	Mín	Máx	E_a (eV) ^(a)
1	σ'	$1,9e^{-11}$	$5,7e^{-12}$	$4,4e^{-10}$	$3,4e^{-7}$	$3,9e^{-10}$	$5,7e^{-12}$	$3,4e^{-7}$	$1,3e^{-1}$	$1,30e^{-1}$
	dp	$7,4e^{-12}$	$5,3e^{-12}$	$6,0e^{-10}$	$4,9e^{-7}$	$2,1e^{-10}$	-	-	$4,8e^{-2}$	$4,8e^{-2}$
2	σ'	$1,2e^{-7}$	$8,3e^{-12}$	$5,1e^{-12}$	$8,6e^{-12}$	$1,0e^{-10}$	$5,1e^{-12}$	$1,2e^{-7}$	$2,1e^{-1}$	$2,1e^{-1}$
	dp	$5,9e^{-9}$	$4,1e^{-13}$	$1,6e^{-12}$	$1,6e^{-12}$	$1,5e^{-11}$	-	-	$8,9e^{-2}$	$8,9e^{-2}$
3	σ'	$1,1e^{-7}$	$6,4e^{-12}$	$1,4e^{-10}$	$5,1e^{-11}$	$1,1e^{-9}$	$6,4e^{-12}$	$1,1e^{-7}$	$1,9e^{-1}$	$1,9e^{-1}$
	dp	$3,6e^{-10}$	$3,8e^{-12}$	$1,6e^{-10}$	$3,8e^{-14}$	$2,9e^{-10}$	-	-	$5,8e^{-2}$	$5,8e^{-2}$

4	σ'	$2,3e^{-11}$	$3,9e^{-12}$	$2,8e^{-12}$	$1,1e^{-11}$	$3,8e^{-10}$	$2,8e^{-12}$	$2,3e^{-11}$	$1,8e^{-1}$	$1,7e^{-1}$
	dp	$1,6e^{-11}$	$1,8e^{-12}$	$1,6e^{-12}$	$2,7e^{-12}$	$8,1e^{-11}$	-	-	$8,4e^{-2}$	$8,4e^{-2}$
5	σ'	$2,4e^{-8}$	$2,1e^{-10}$	$4,8e^{-9}$	$2,6e^{-7}$	$1,4e^{-6}$	$2,1e^{-10}$	$2,6e^{-7}$	$3,6e^{-1}$	$3,6e^{-1}$
	dp	$9,2e^{-9}$	$6,4e^{-12}$	$6,3e^{-10}$	$8,3e^{-8}$	$2,3e^{-7}$	-	-	$2,7e^{-2}$	$2,7e^{-2}$
6	σ'	$2,7e^{-11}$	$2,6e^{-11}$	$3,1e^{-10}$	$4,3e^{-9}$	$4,7e^{-8}$	$2,6e^{-11}$	$4,3e^{-9}$	$3,0e^{-1}$	$3,0e^{-1}$
	dp	$7,4e^{-12}$	$1,2e^{-13}$	$3,8e^{-11}$	$3,3e^{-11}$	$6,4e^{-9}$	-	-	$2,3e^{-2}$	$2,3e^{-2}$
7	σ'	$1,4e^{-7}$	$1,2e^{-8}$	$3,0e^{-7}$	$5,8e^{-8}$	$1,3e^{-7}$	$1,2e^{-8}$	$3,0e^{-7}$	$1,0e^{-1}$	$1,0e^{-1}$
	dp	$1,4e^{-8}$	$1,5e^{-9}$	$1,7e^{-7}$	$8,3e^{-9}$	$6,0e^{-9}$	-	-	$1,0e^{-2}$	$1,0e^{-2}$
σ' , parte real da condutividade elétrica ($S \cdot cm^{-1}$)									Min	$1,4e^{-1}$
									Max	$3,4e^{-1}$

^(a)Considerando as regiões com dependência linear com a temperatura.

Fonte: (O autor, 2023).

Os valores de σ' , parte real da condutividade elétrica, dependem da temperatura e da frequência. Geralmente, para a maioria dos materiais, o valor de σ' a uma temperatura fixa apresenta um valor constante em alguma faixa de frequência, e é designada como o regime ac da condutividade elétrica, nesta situação $\sigma' = \sigma_{ac}$ (Braunger et al., 2012b).

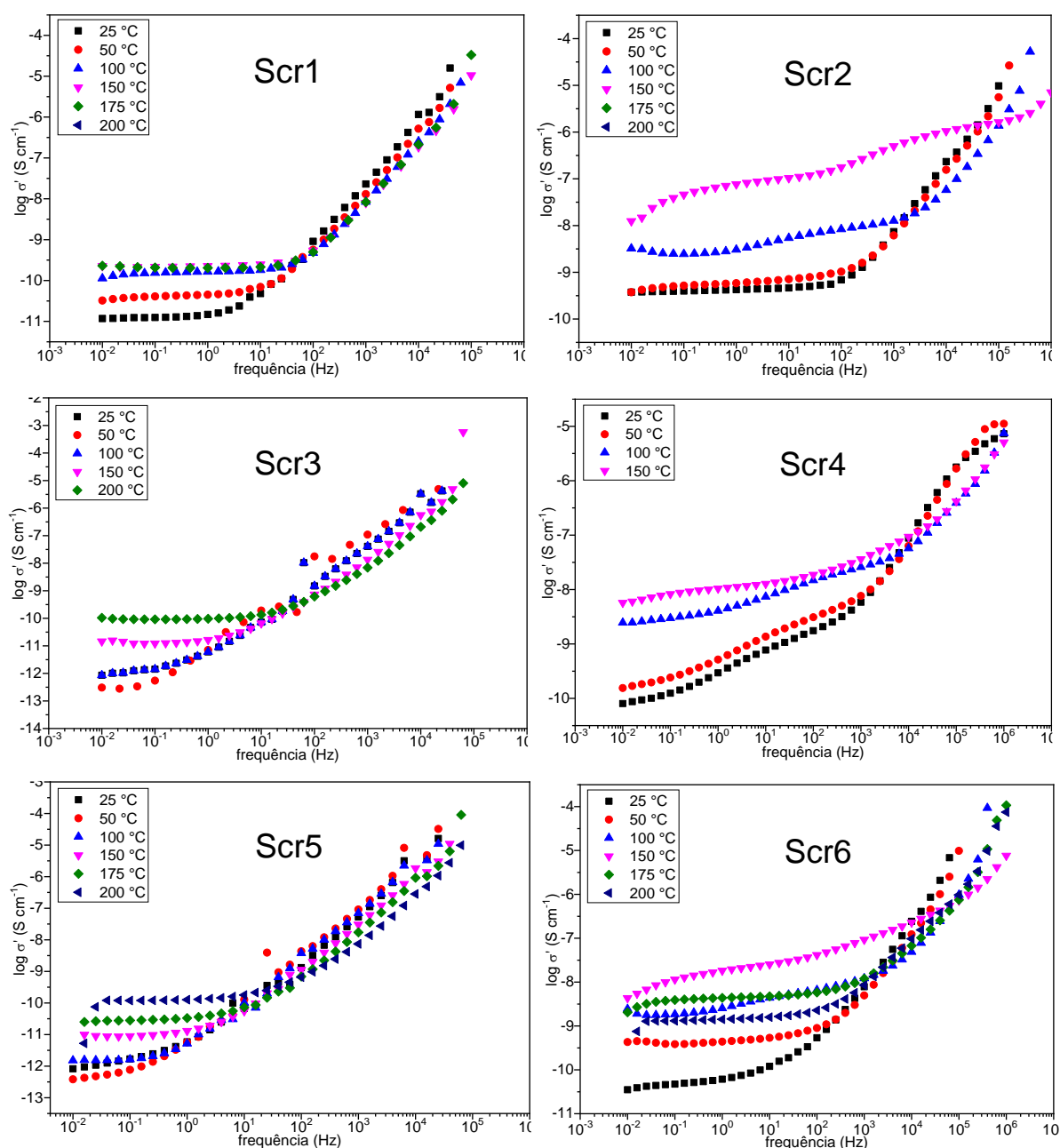
Analisando os valores de condutividade encontrados nesta pesquisa quais foram bem interessantes se comparados com os valores encontrados em outros trabalhos para materiais cerâmicos destinados a eletrólitos sólidos consideradas de alto desempenho como por exemplo, $Li_2O \cdot Ta_2O_5 \cdot P_2O_5$ com $\sigma \sim 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, $Li_2O \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ com $\sigma \sim 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, $Li_2O \cdot Al_2O_5 \cdot P_2O_5$ com $\sigma \sim 10^{-8} S \cdot cm^{-1}$, $Li_2O \cdot WO_3 \cdot Nb_2O_5 \cdot P_2O_5$ com $\sigma \sim 7 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ (Valente et al., 2011) (Waetzig et al., 2021).

O comportamento geral de σ' com a frequência f é mostrado esquematicamente na Figura 96 para explorar o mecanismo de transporte de carga nas presentes amostras, sendo que a dependência da frequência da condutividade ac σ_{ac} (σ'_{ac} , T) é estudada em diferentes temperaturas. O regime ac ocorre na faixa de frequência onde o valor da condutividade elétrica é constante, caracterizado por um platô, observado em baixas frequências nas amostras analisadas.

Os gráficos ilustrados para as amostras mostram uma condutividade dependente da frequência que aumenta com o aumento da frequência do campo aplicado. A condutividade é quase constante em baixas frequências, mas aumenta substancialmente em frequências mais altas, o que está de acordo com a lei de

Jonscher. Dentro da faixa de frequência estudada, σ_{ac} aumenta com a elevação da temperatura, o que implica que este processo originado em vários estados localizados dentro do intervalo é um processo desencadeado termicamente, com a energia necessária ao aumento da σ_{ac} fornecida em temperaturas mais elevadas, acima de 25 °C (Mariappan & Govindaraj, n.d.) (Wong et al., 2013) (Wally et al., 2022).

A seção de platô constante na região de baixa frequência está relacionada à resistência causada pelo bloqueio de íons na interface eletrodo/amostra, sendo que estas regiões apresentaram baixas condutividades nesta faixa de frequência, condizente com este mecanismo (Pothuganti et al., 2020).



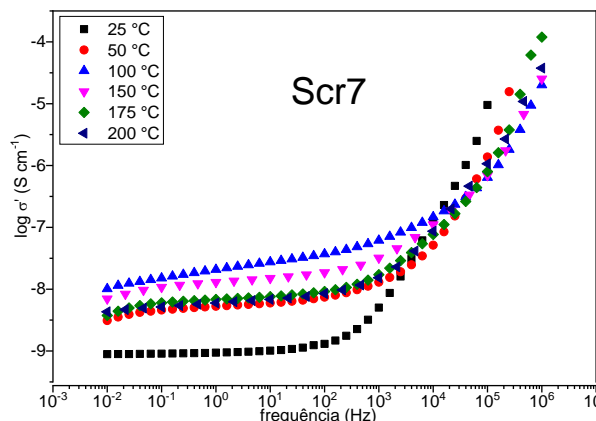
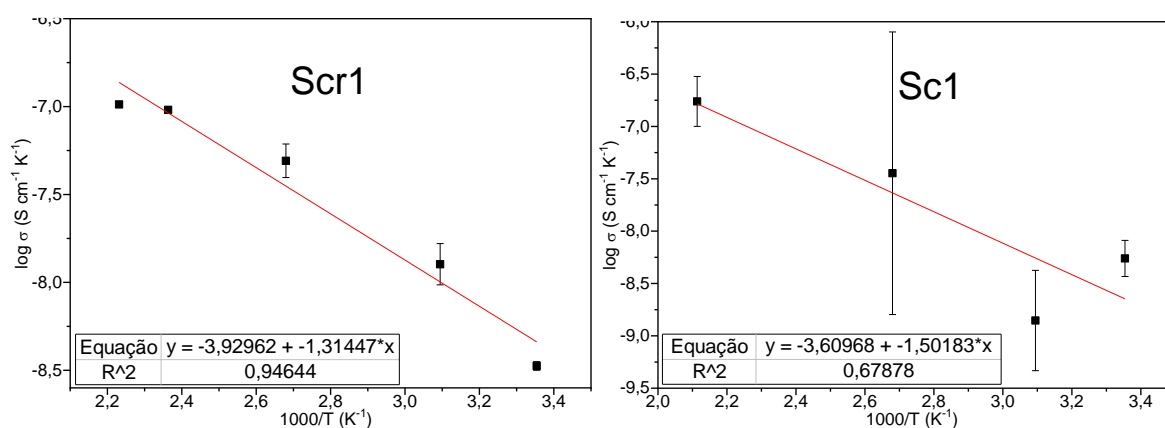
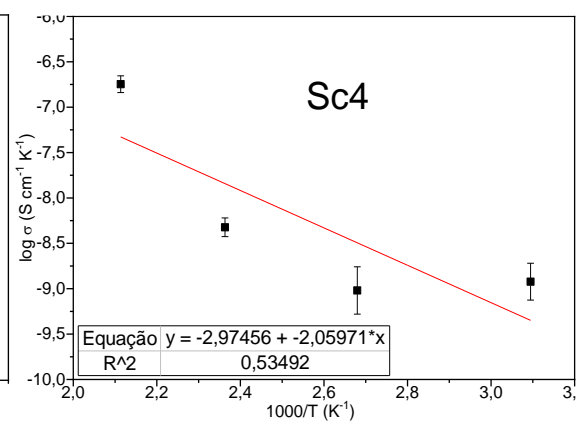
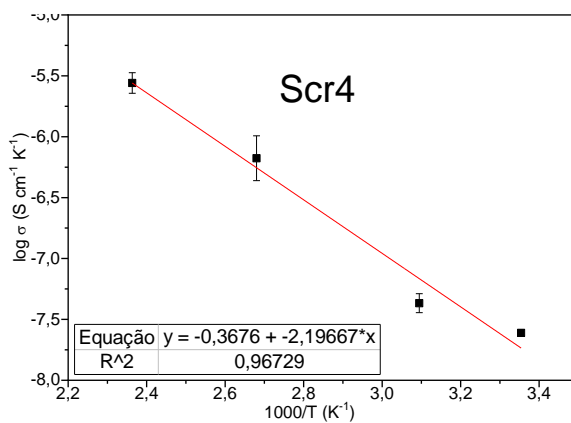
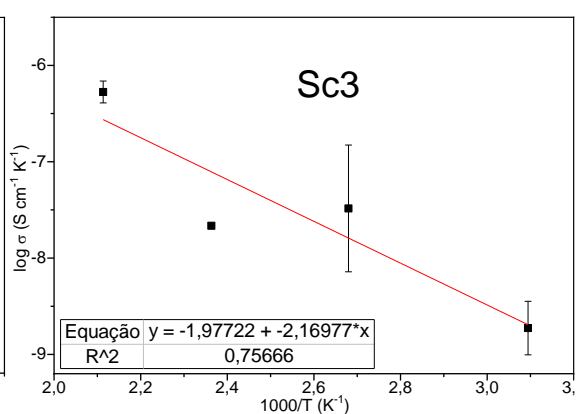
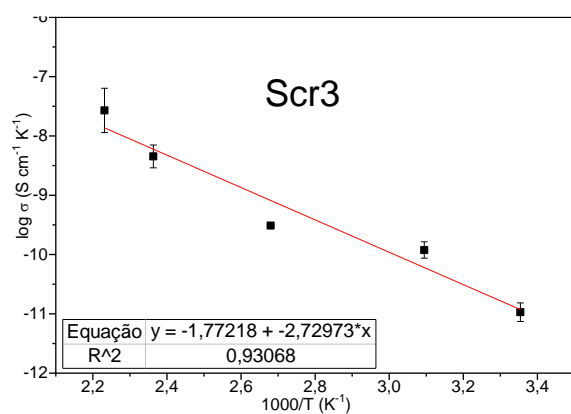
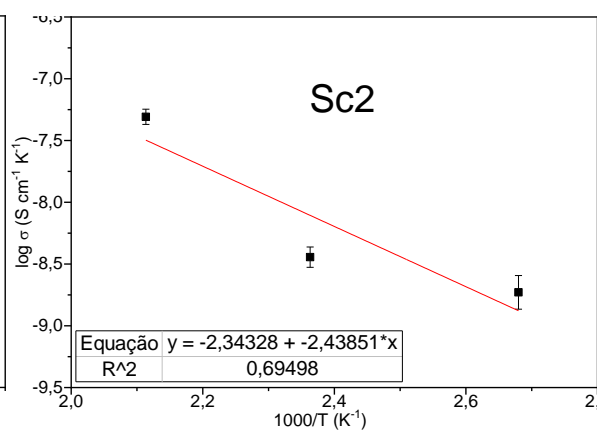
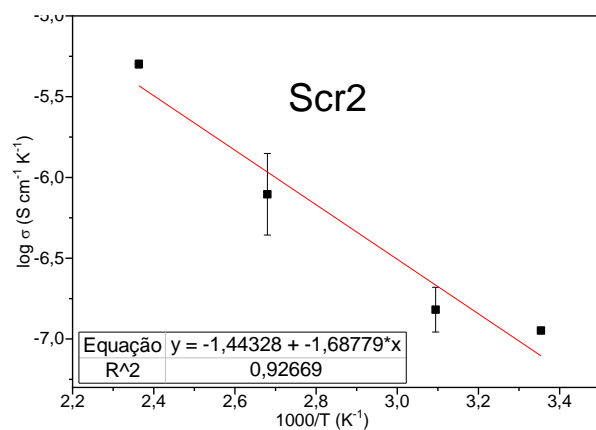


Figura 96: Dependência da condutividade elétrica (σ') com a frequência para as composições cerâmicas (tratadas à 900 °C) em diferentes temperaturas de medição (25 °C a 200 °C)
Fonte: (O autor, 2023).

As inclinações em altas frequências do ajuste $\log \sigma'_{ac}$ vs $\log f$ dos materiais trabalhados e sua dependência da temperatura são usados para obter mais informações a respeito do mecanismo de condução elétrica.

A Figura 97 apresenta a variação da condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius para os materiais cerâmicos trabalhados na pesquisa. Observa-se que todas as retas tendem a um mesmo ponto, quando $1000/T$ (K^{-1}) tende a zero, o que significa que o fator pré-exponencial (σ_0) de todas as composições tendem a um mesmo valor.





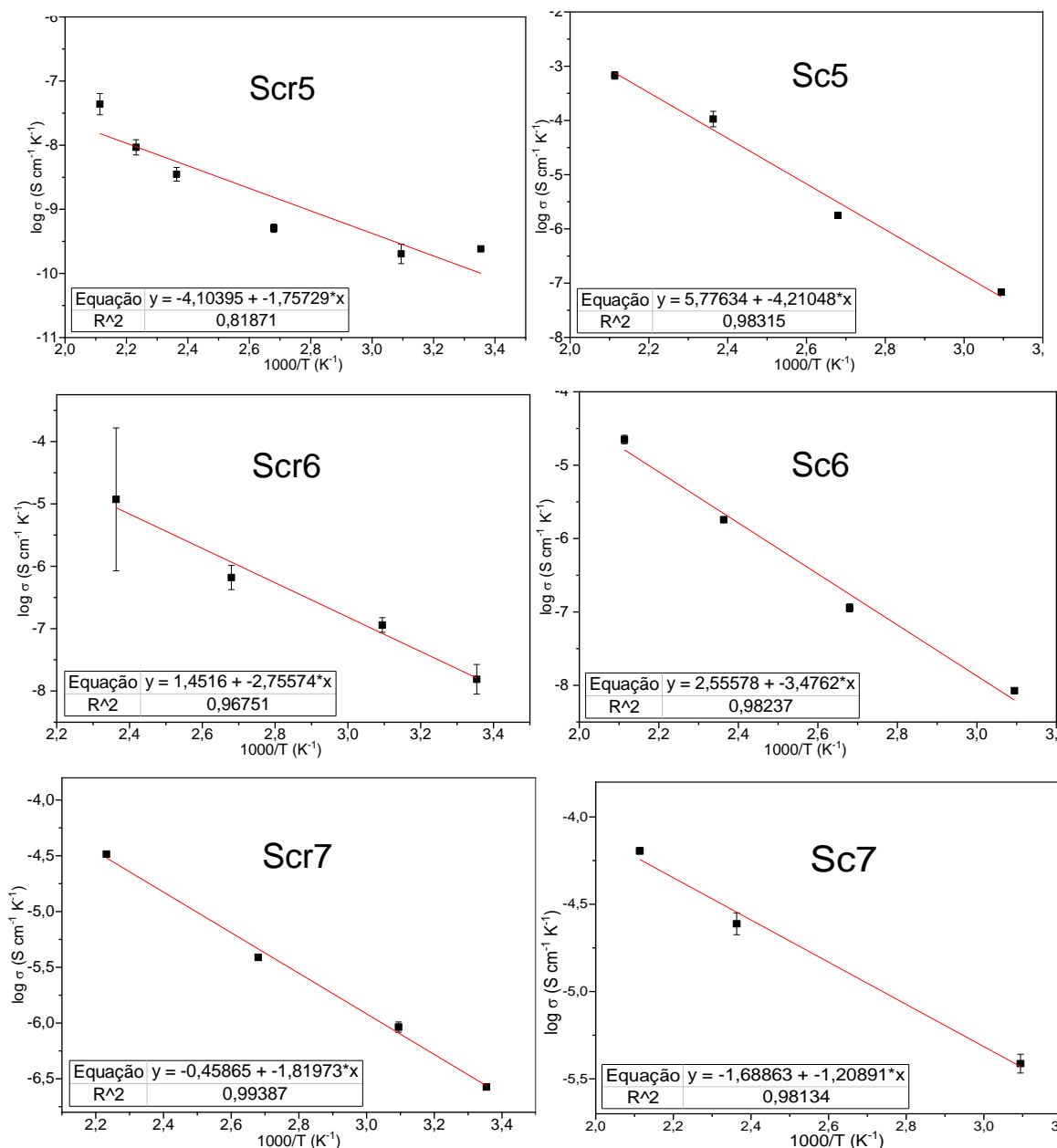


Figura 97: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica das cerâmicas processadas por sínter-cristalizadas (Scr) e *splat-cooling* (Sc) em diferentes temperaturas (25 °C a 200 °C)

Fonte: (O autor, 2023).

A Figura 98 apresenta a variação da condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius para diferentes vidros óxidos e sulfetos, condutores por íons prata e lítio (Diaz & Carlos, 2016). Comparando os valores dos materiais cerâmicos condutores por íons lítio e prata listados no exemplo com os materiais sínter-cristalizados desta pesquisa, foram obtidos fatores pré-exponenciais (σ_0) similares a estes materiais, principalmente se comparados aos exemplos dos portadores de íons lítio, onde há uma grande variação de condutividade em função da temperatura.

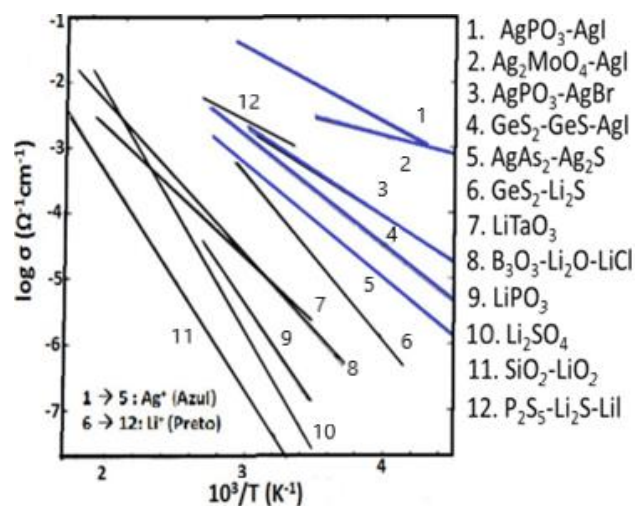


Figura 98: Exemplo de diagrama tipo Arrhenius para a condutividade iônica de cerâmicas condutoras por íons prata e por íons lítio
 Fonte: (Diaz & Carlos, 2016).

Assim, a dependência linear da condutividade com a temperatura, conforme plotado nas coordenadas de Arrhenius, sugere um processo de condução iônica principalmente devido à mobilidade dos íons alcalinos.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÃO

Nesta pesquisa, um novo material cerâmico baseado no sistema SiO₂-Li₂O-Bi₂O₃ foi proposto. Primeiramente, foram investigadas composições dentro deste sistema ternário que pudessem ser processadas a temperaturas mais baixas, analisando o seu comportamento frente às estruturas cristalinas e vitrocerâmicas encontradas, características morfológicas macro e micro, comportamento térmico e elétrico.

As propriedades elétricas foram estudadas por impedância eletroquímica e foi possível determinar o mecanismo de condutividade das composições processadas por dois tipos de tratamentos térmicos, sinter-cristalização e *splat-cooling*, para os quais o mecanismo de condutividade encontrado foi por condução iônica em ambos os processos.

As máximas condutividades foram obtidas à 150 °C em ambos os processamentos, atingindo valores de $7,4e^{-6}$ e $3,4e^{-7}$ S·cm⁻¹, em sinter-cristalização e *splat-cooling* respectivamente.

A morfologia encontrada apresentou boa distribuição das fases em ambos os processamentos, sendo que no processamento por *splat-cooling* houve uma formação de estrutura cristalina com cristais muito maiores e aciculares.

Os valores encontrados mostraram que há uma tendência à maiores condutividades quando são usados teores mais elevados de Li₂O.

As composições baseadas no sistema estudado são promissoras para uso em formulações de materiais cerâmicos aplicáveis como eletrodos de estado sólido.

6.2. SUGESTÕES

Com base nos estudos desenvolvidos nesta pesquisa foi possível o entendimento sobre metodologias de trabalho para a obtenção de materiais utilizando os óxidos deste sistema. Assim, fica em aberto uma lacuna quanto à inserção de outros elementos na composição de materiais desta linha de pesquisa que agreguem mais estabilidade química, além da utilização deste mesmo método com diferentes óxidos.

7. REFERÊNCIAS

- Ahlawat, N., Aghamkar, P., Agarwal, A., Sanghi, S., Sindhu, M., & Ahlawat, N. (2013). Influence of SiO₂ on conduction and relaxation mechanism of Li⁺ ions in binary network former lead silicate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 414, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.013>.
- Ahmad, M., Aly, K., Saddeek, Y. B., & Dahshan, A. (2020). Glass transition and crystallization kinetics of Na₂O – B₂O₃ – Nb₂O₅ – Bi₂O₃ ceramic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 546. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120260>.
- Alencar, M. V. S., Bezerra, G. V. P., Silva, L. D., Schneider, J. F., Pascual, M. J., & Cabral, A. A. (2021). Structure, Glass Stability and Crystallization Activation Energy of SrO-CaO-B₂O₃-SiO₂ glasses doped with TiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 554. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120605>.
- Al-Haj Husain, N., Dürr, T., Özcan, M., Brägger, U., & Joda, T. (2022). *Mechanical stability of dental CAD-CAM restoration materials made of monolithic zirconia, lithium disilicate, and lithium disilicate strengthened aluminosilicate glass-ceramic with and without fatigue conditions*.
- Allu, A. R., Balaji, S., Illath, K., Hareendran, C., Ajithkumar, T. G., Biswas, K., & Annapurna, K. (2018). Structural elucidation of NASICON (Na₃Al₂P₃O₁₂) based glass electrolyte materials: Effective influence of boron and gallium. *RSC Advances*, 8(26), 14422–14433. <https://doi.org/10.1039/c8ra01676c>.
- Amorim, S. M., Domenico, M. D., Dantas, T. L. P., José, H. J., & Moreira, R. F. P. M. (2016). Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 283, 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.083>.
- Aquino, F. T., Ferrari, J. L., Ribeiro, S. J. L., Ferrier, A., Goldner, P., & Gonçalves, R.R. (2013). Broadband NIR emission in novel sol-gel Er³⁺-doped SiO₂-Nb₂O₅ glass ceramic planar waveguides for photonic applications. *Optical Materials*, 35(3), 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.029>.
- Ashour, I., Almehaideb, R., Fateen, S.-E., & Aly, G. (2000). Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state. In *Fluid Phase Equilibria* (Vol. 167). www.elsevier.nl/locate/fluid.
- Bahgat, A. A., Heikal, S., Mahdy, I. A., Abd-Rabo, A. S., & Abdel Ghany, A. (2014). Cyclic electrical conductivity in BaTiO₃-PbTiO₃-V₂O₅ glass-ceramic nanocomposite.

Physica B: Condensed Matter, 447, 23–29.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.048>.

Bahgat, A. A., Moustafa, M. G., & Shaisha, E. E. (2013). Enhancement of electric conductivity in transparent glass-ceramic nanocomposites of Bi₂O₃-BaTiO₃ Glasses. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(12), 1166–1176.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.08.005>.

Barczynski, R. J., & Murawski, L. (2002). Mixed electronic–ionic conductivity in transition metal oxide glasses containing alkaline ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307, 1055–1059. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01572-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01572-7).

Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2018). Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications. In *John Wiley & Sons, Inc.* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc.

Battezzati, L., Riontino, G., Baricco, M., Lucci, A., & Marino, F. (1984). A DSC study of structural relaxation in metallic glasses prepared with different quenching rates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 61–62(PART 2), 877–882.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90653-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90653-7).

Bavafa, P., & Rezvani, M. (2023). Investigation of gallium and tin on IG5 commercial chalcogenide glass and glass ceramics. *Infrared Physics and Technology*, 128.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104464>.

Belyaev, S. P., Resnina, N. N., Irzhak, A. V., Istomin-Kastrovsky, V. V., Koledov, V. V., Kuchin, D. S., Shavrov, V. G., Ari-Gur, P., Shelyakov, A. V., & Tabachkova, N. Y. (2014). Amorphous-crystalline Ti₂NiCu alloy rapidly quenched ribbons annealed by DSC and electric pulses. *Journal of Alloys and Compounds*, 586(SUPPL. 1).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.231>.

Ben Rhaiem, A., Hlel, F., Guidara, K., & Gargouri, M. (2009). Electrical conductivity and dielectric analysis of AgNaZnP₂O₇ compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1), 718–723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.062>.

Besprozvannykh, N. V., Ershov, D. S., Sinel'shchikova, O. Y., & Ugolkov, V. L. (2023). Ceramic materials based on bismuth chromates, their synthesis by combustion with mannitol, photocatalytic and conductive properties. *Ceramics International*.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.216>.

Bih, L., Abbas, L., Mohdachi, S., & Nadiri, A. (2008). Thermal and electrical properties of mixed alkali in Li₂O–Na₂O–WO₃–P₂O₅ glasses. *Journal of Molecular Structure*, 891(1–3), 173–177. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2008.03.019>.

- Bih, L., El Omari, M., Réau, J. M., Nadiri, A., Yacoubi, A., & Haddad, M. (2001). Electrical properties of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. In *Materials Letters* (Vol. 50, Issue 5). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00245-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00245-2).
- Bikkulova, N. N., Gorbunov, V. A., Akmanova, G. R., Kurbangulov, A. R., Bikkulova, L. V., Safargaleev, D. I., Nigmatullina, G. R., & Alymov, M. I. (2020). Ionic Conductivity in Copper Selenides. *Doklady Physics*, 65(8), 265–268. <https://doi.org/10.1134/S1028335820080017>.
- Bilandžić, M. D., Wollgarten, S., Stollenwerk, J., Poprawe, R., Esteves-Oliveira, M., & Fischer, H. (2017). Glass-ceramic coating material for the CO_2 laser based sintering of thin films as caries and erosion protection. *Dental Materials*, 33(9), 995–1003. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.008>.
- Boonlakhorn, J., Nijpanich, S., Thongbai, P., & Srepusharawoot, P. (2022). High dielectric permittivity and dielectric relaxation behavior in a $\text{Y}_2/3\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic prepared by a modified Sol–Gel route. *Ceramics International*, 48(11), 15405–15413. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.074>.
- Bradtmüller, H., Nieto-Muñoz, A. M., Ortiz-Mosquera, J. F., Rodrigues, A. C. M., & Eckert, H. (2018). Glass-to-crystal transition in the NASICON glass-ceramic system $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M=Ge, Ti). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 489, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.057>.
- Bradtmüller, H., Rodrigues, A. C. M., & Eckert, H. (2021). Network former mixing (NFM) effects in alkali germanotellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159835>.
- Brand, L., Anjos, V., & Bell, M. J. V. (2023). Optical and structural analysis of tellurite matrices with different modifiers. *Optical Materials*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113470>.
- Brauman, J. I. (1995). Glasses and amorphous materials. *Science*, 267(5206), 1887. <https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1887>.
- Braunger, M. L., Escanhoela, C. A., Fier, I., Walmsley, L., & Ziemath, E. C. (2012). Electrical conductivity of silicate glasses with tetravalent cations substituting Si. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(21), 2855–2861. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.07.013>.
- Bregadiolli, B. A., Souza, E. R., Sigoli, F. A., Caiut, J. M. A., Alencar, M. A. S., Benedetti, A. V., & Nalin, M. (2012). Preparação de Vidros e Vitrocerâmicas de Óxidos

de Metais Pesados Contendo Prata: Propriedades Ópticas, Estruturais e Eléctroquímicas. In *Quimica Nova* (Vol. 35, Issue 4).

Burbelko, A. A., Fraś, E., & Kapturkiewicz, W. (2005). About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation. *Materials Science and Engineering A*, 413–414, 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.161>.

Burns, S. J., & Burns, S. P. (2023). The shear contribution to the equation of state: A universal law for the elastic moduli of solids. *International Journal of Solids and Structures*, 279, 112347. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2023.112347>.

Cahen, H. T., De, J. H. W., Honders, A., Broers, G. H. J., & Van Den Dungen, J. P. M. (1980). O_x WITH R = Y, Tb-Lu. In *Solid State Ionics* (Vol. 1).

Calahoo, C., & Wondraczek, L. (2020). Ionic glasses: Structure, properties and classification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8 (February), 52. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2020.100054>.

Cao, Z., Dai, S., Ding, S., Wang, M., Xu, L., Liu, C., & Lin, C. (2021). Chalcogenide glass ceramics: A high-performing innovative infrared acousto-optic material. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(14), 7215–7221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.022>.

Cengizler, H., Koç, M., & Şan, O. (2021). Production of ceramic glass foam of low thermal conductivity by a simple method entirely from fly ash. *Ceramics International*, 47(20), 28460–28470. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.265>.

Chang, S., Chen, C., Jiang, X., Zhao, C., & Chen, J. (2023). Improved chemical defects, domain structure and electrical properties of BiFeO₃–BaTiO₃ lead-free ceramics by simultaneous Na/Bi codoping and quenching process. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.217>.

Chen, J., Zhang, H., Yang, L., Chen, H., Shao, J., & Li, Z. (2022). High Li-ionic conductivity of Li₂₉Zr₉Nb₃O₄₀ ceramic sintered in oxygen-deficient atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 896. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163082>.

Chen, S., Chen, Y., Mu, X., Wang, P., Miao, L., Tanemura, S., & Cai, H. (2023). Strategies for enhancing ionic conductivity and energy density of gel polymer electrolytes for next-generation flexible energy storage devices. *Sustainable Materials and Technologies*, e00635. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00635>.

Chinna Ram, G., Narendrudu, T., Suresh, S., Suneel Kumar, A., Sambasiva Rao, M. V., Tirupataiah, C., & Krishna Rao, D. (2017). Optical absorption and luminescence properties of Pr³⁺ ions doped P₂O₅-PbO-Bi₂O₃-R₂O₃ (R = Al, Ga, In) glasses. *Journal*

- of *Non-Crystalline Solids*, 471, 476–482.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.07.009>.
- Cholin, M., Genevois, C., Carles, P., Cornette, J., Chenu, S., Allix, M., Delaizir, G., Thomas, P., Couderc, V., & Duclère, J. R. (2022). Highly transparent bismuth borotellurite glass-ceramics: Comprehension of crystallization mechanisms. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 598. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121953>.
- Cicconi, M. R., Belli, R., Brehl, M., Lubauer, J., Hayakawa, T., Kimura, K., Hirota, T., Usui, K., Kohara, S., Onodera, Y., Lohbauer, U., Hayashi, K., & de Ligny, D. (2022). Nucleation mechanisms in a SiO₂-Li₂O-P₂O₅-ZrO₂ biomedical glass-ceramic: Insights on crystallisation, residual glasses and Zr⁴⁺ structural environment. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(4), 1762–1775.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.009>.
- Cicconi, M. R., Neuville, D. R., Blanc, W., Lupi, J. F., Vermillac, M., & de Ligny, D. (2017). Cerium/aluminum correlation in aluminosilicate glasses and optical silica fiber preforms. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 475, 85–95.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.035>.
- Cologna, M., & Sglavo, V. M. (2010). Vertical sintering to measure the uniaxial viscosity of thin ceramic layers. *Acta Materialia*, 58(17), 5558–5564.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.007>.
- Cruz, A. M., & Rodrigues, A. C. M. (2007). Impedance spectroscopy and microstructure of lithium conductor Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃] glass ceramics. *Ceramica*, 53(326), 180–186. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000200012>.
- Cruz, M. E., Fernández, J., Durán, A., Balda, R., & Castro, Y. (2023). Optically active nano-glass-ceramic coatings of Nd³⁺ doped-80SiO₂-20LaF₃ prepared by the pre-crystallized nanoparticles sol-gel route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 601. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122050>.
- Da Silva, M. J., Pontuschka, W. M., Bartolomé, J. F., Jasinski, P., Karczewski, J., & Reis, S. T. (2019). Ionic conductivity behavior by activated hopping conductivity (AHC) of barium aluminoborosilicate glass–ceramic system designed for SOFC sealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(10), 3103–3111.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.027>.
- Dabas, P., da Silva, R. C., Alves, L. C., Vilarigues, M., & Natarajan, T. S. (2020). Thermal stability and ionic conduction characteristics of lithium germanate glasses.

- Solid State Sciences*, 101(May 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106109>.
- Das, A., Goswami, M., & Krishnan, M. (2018). Study on electrical and structural properties in SiO₂ substituted Li₂O-Al₂O₃-GeO₂-P₂O₅ glass-ceramic systems. *Ceramics International*, 44(11), 13373–13380.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.172>.
- Das, A., Goswami, M., Nayak, C., & Ananthanarayanan, A. (2023). Crystallization kinetics and structural studies of Li_{1.25}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_{2.75}Mo_{0.25}O₁₂ (LAGPM) glass/glass-ceramics based solid state electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127291>.
- Das, A., Sahu, S., Mohapatra, M., Verma, S., Bhattacharyya, A. J., & Basu, S. (2022). Lithium-ion conductive glass-ceramic electrolytes enable safe and practical Li batteries. In *Materials Today Energy* (Vol. 29). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101118>.
- Das, R. N., Chandrasekhar, B. K., & Rao, K. J. (1994). The role of additives in a complex lithium silicate glass-ceramic. *Bulletin of Materials Science*, 17(1), 59–72. <https://doi.org/10.1007/BF02747635>.
- Deng, R., Fan, X., Chen, G., Yu, C., Yang, X., Lin, Y., Kuo, H. C., Wu, T., & Chen, Z. (2023). High temperature solid reaction synthesis of ultra-stable CsPbI₃-Cs₄PbI₆ nanocomposites sealed in SiO₂ particles. *Journal of Luminescence*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119701>.
- Denoue, K., Le Coq, D., Calers, C., Gautier, A., Verger, L., & Calvez, L. (2021). New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the Ga₂S₃-Na₂S binary system. *Materials Research Bulletin*, 142. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111423>.
- Diaz, J. J., & Carlos, M. S. (2016). *Condutividade iônica e eletrônica em vidros 0,50[xAg₂O(1-x)V₂O₅].0,50P₂O₅*.
- Dimitra, K., & Konstantinos, C. (2021). Nonisothermal Crystallization Kinetics: Studying the Validity of Different Johnson–Mehl–Avrami–Erofeev–Kolmogorov (JMAEK) Based Equations. *Thermochimica Acta*, 704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179030>.
- Douvrin, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. In *Science of the Total Environment* (Vol. 905). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>.

- Duan, S., Yu, J., Sun, Y., Li, A., Chen, S., Qu, K., Ding, Z., Liu, Z., Li, Y., Huang, C., Liu, M., Liu, J., Shi, J., Huang, B., Tian, X., Hou, S., Xie, S., Liu, Y., Gao, P., ... Jin, H. (2020). Selective doping to relax glassified grain boundaries substantially enhances the ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 449. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227574>.
- Elgahami, H., Trigui, W., Oueslati, A., Lhoste, J., & Hlel, F. (2019). Crystal structure, Hirshfeld surface analysis, Thermal study and Conduction mechanism of $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ compound. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9). <https://doi.org/10.1002/aoc.5078>.
- Elqahtani, Z. M., Sayyed, M. I., Kumar, A., Jecong, J. F. M., & Almuqrin, A. H. (2021). Impact of Bi_2O_3 on optical properties and radiation attenuation characteristics of Bi_2O_3 - Li_2O - P_2O_5 glasses. *Optik*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168081>.
- Elwakil, A. S., Kapoulea, S., Psychalinos, C., & Allagui, A. (2022). Generalizing the Warburg impedance to a Warburg impedance matrix. *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2022.154202>.
- Fan, H., Wang, G., Li, K., & Hu, L. (2010). Broadband 1.5- μm emission of high erbium-doped Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 glasses. *Solid State Communications*, 150(25–26), 1101–1103. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.03.031>.
- Fathi, H., Johnson, A., Van Noort, R., & Ward, J. M. (2005). The influence of calcium fluoride (CaF_2) on biaxial flexural strength of apatite-mullite glass-ceramic materials. *Dental Materials*, 21(9), 846–851. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.007>.
- Fatmi, M., Ghebouli, B., Ghebouli, M. A., Chihi, T., & Abdul Hafiz, M. (2011). The kinetics of precipitation in Al-2.4 wt% Cu alloy by Kissinger, Ozawa, Bosswel and Matusita methods. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11), 2277–2280. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.053>.
- Feng, D., Zhu, Y., Li, F., & Li, Z. (2016). Influence investigation of CaF_2 on the LAS based glass-ceramics and the glass-ceramic/diamond composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(10), 2579–2585. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.020>.
- Fetzer, A. K., Wohninsland, A., Hofmann, K., Clemens, O., Kodumudi Venkataraman, L., & Kleebe, H. J. (2021). Domain structure and phase evolution in quenched and furnace cooled lead-free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. *Open Ceramics*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100077>.

- Fu, J., Sun, Y., Ji, Y., & Zhang, J. (2022). Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods. *Journal of Materials Processing Technology*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117641>.
- Fu, Y., Li, C., Yang, L., Zhou, G., Lin, C., & Kang, S. (2022). Effect of biphasic-phase on the mid-infrared emission properties of Pr³⁺ doped GeSe₂-Ga₂Se₃ chalcogenide glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119049>.
- Gandi, S., Chidambara Swamy Vaddadi, V. S., Sripada Panda, S. S., Goona, N. K., Parne, S. R., Lakavat, M., & Bhaumik, A. (2022). Recent progress in the development of glass and glass-ceramic cathode/solid electrolyte materials for next-generation high capacity all-solid-state sodium-ion batteries: A review. In *Journal of Power Sources* (Vol. 521). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230930>.
- Gandi, S., Chinta, S. R., Ojha, P. K., & Ravuri, B. R. (2018). Electrical conductivity and charge/discharge profiles of mixed polyanion glass-ceramic cathodes for use in Na-ion batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 493, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.034>.
- Gellert, M., Dashjav, E., Grüner, D., Ma, Q., & Tietz, F. (2018). Compatibility study of oxide and olivine cathode materials with lithium aluminum titanium phosphate. *Ionics*, 24(4), 1001–1006. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2276-6>
- Gerhard, C. (2018). *Optics Manufacturing: Components and Systems* (T. & F. Group, Ed.).
- Gerhardt, L. C., & Boccaccini, A. R. (2010). Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Materials*. <https://doi.org/10.3390/ma3073867>.
- Gharbi, I., Oueslati, A., Guidara, K., & Louati, B. (2019). Ionic conductivity and conduction mechanism of CsZnPO₄ compound. *Ionics*, 25(8), 3991–4001. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02954-1>.
- Ghosh, B., & Mandal, S. (2023). Fiber Bragg grating-based optical filters for high-resolution sensing: A comprehensive analysis. *Results in Optics*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100441>.
- Glass, A. M., & Nassau, K. (1980). Lithium ion conduction in rapidly quenched Li₂O-Al₂O₃, Li₂O-Ga₂O₃, and Li₂O-Bi₂O₃ glasses. *Journal of Applied Physics*, 51(7), 3756–3761. <https://doi.org/10.1063/1.328164>.

- Goharian, P., Aghaei, A. R., Yekta, B. E., & Banijamali, S. (2015). Ionic conductivity and microstructural evaluation of $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Ceramics International*, 41(1), 1757–1763. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.121>.
- Golubev, Y. A., Fokin, D. A., Utkin, A. A., & Grishin, T. (2022). Mechanical properties of natural ultra-high-pressure high-temperature impact glasses at the nanoscale by PeakForce QNM. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 576. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121302>.
- Gomaa, M. M., Darwish, H., & Salman, S. M. (2008). Electrical properties of some Y_2O_3 and/or Fe_2O_3 -containing lithium silicate glasses and glass-ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(1), 5–15. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9288-3>.
- Gorgulla, A., Ertel, D. P., Steyer, M., Hahn, G., & Terheiden, B. (2015). Effect of Al Concentration Analyzed by ICP-OES on the Structural, Electrical and Optical Properties of Co-sputtered ZnO:Al Films. *Energy Procedia*, 77, 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.098>.
- Gundale, S. S., Behare, V. V., & Deshpande, A. V. (2016). Study of electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ glasses and glass-ceramics. *Solid State Ionics*, 298, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.002>.
- Gundale, S. S., & Deshpande, A. V. (2018). Improvement of ionic conductivity in $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ceramic inorganic electrolyte by addition of LiBO_2 glass for Li ion battery application. *Electrochimica Acta*, 265, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.122>.
- Gupta, A., & Roy, P. K. (2022). Study the effect of Bi_2O_3 and sintering temperature on the electromagnetic properties of $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ceramic for permanent magnet applications. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115613>.
- Hart, R. T., Zwanziger, J. W., & Lee, P. L. (2004). The crystalline phase of $(\text{K}_2\text{O})_{15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{15}(\text{TeO}_2)_{70}$ glass ceramic is a polymorph of $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337(1), 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.106>.
- Hasyim, M. R., Berbano, S. S., Cleary, R. M., Lanagan, M. T., & Agrawal, D. K. (2017). Impedance spectroscopy modeling of lithium borate with silica: A dispersed ionic conductor system. *Ceramics International*, 43(9), 6796–6806. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.097>.

Hatakeyama, T., & Hatakeyama, H. (2005). *Introduction to Thermal Analysis* (Vol. 4). <http://ebooks.springerlink.com>.

He, C. Y., Zhao, P., Gao, X. H., Liu, G., & La, P. Q. (2023). Efficient solar energy harvesting enabled by high-entropy ceramic nanofilms through a co-sputtering method. *Journal of Alloys and Compounds*, 934. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167899>

He, S., & Xu, Y. (2019). Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic solid electrolytes: The effect of Al^{3+} doping content. *Solid State Ionics*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115078>.

Hell, J., Vespa, P., Cabodi, I., Citti, O., Fournet-Fayard, F., Fouletier, J., & Steil, M. C. (2022). Role of zirconia phase transformation, interface processes, and Ta_2O_5 doping on the blistering phenomenon of molten glass in contact with zirconia-based refractories. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(1), 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.058>.

Honma, T., Okamoto, M., Togashi, T., Ito, N., Shinozaki, K., & Komatsu, T. (2015). Electrical conductivity of $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glass and fabrication of glass-ceramic composites with NASICON type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *Solid State Ionics*, 269, 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.009>.

Igbari, O., Xie, Y., Jin, Z., & Liao, L. S. (2015). Microstructural and electrical properties of CuAlO_2 ceramic prepared by a novel solvent-free ester elimination process. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.268>.

Ingram, M. D. (1985). *The impact of recent developments on the theory of and prospects for ionic conduction in glass*. 73, 247–253.

Instruments, B. S. (2016). Electrical characterization of a ceramic with MTZ-35 and HTSH-1100 test fixture I – Introduction II – Experiment MT-Lab - Application Note # 01 III – Results & Discussions. In *MT-Lab - Application Note # 01*.

Iwai, Y., & Yoneshige, Y. (2023). Cubic Plus GE (CPGE): Cubic equation of state with simple mixing rule plus excess Gibbs energy that satisfies low-density condition. *Fluid Phase Equilibria*, 568. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113730>.

J. J. Díaz Marín, & A. C. Martins Rodrigues. (2016). *Caracterização Elétrica de Vidros do Sistema $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}_{(1-x)}\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$* (60°; Vol. 80, Issue 5).

Jayasinghe, G. D. L. K., Dissanayake, M. A. K. L., Bandaranayake, P. W. S. K., Souquet, J. L., & Foscallo, D. (1999). Electronic to ionic conductivity of glasses in the

$\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system. *Solid State Ionics*, 121(1), 19–23. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00336-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00336-1).

Jiusti, J., Zannotto, E. D., Feller, S. A., Austin, H. J., Detar, H. M., Bishop, I., Manzani, D., Nakatsuka, Y., Watanabe, Y., & Inoue, H. (2020). Effect of network formers and modifiers on the crystallization resistance of oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 550. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120359>.

Johnson, P., Sammes, N., Imanishi, N., Takeda, Y., & Yamamoto, O. (2011). Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor. *Solid State Ionics*. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.005>.

Jouglard, D., Neyret, M., del Campo, L., & Malki, M. (2018). Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic. *Journal of Nuclear Materials*, 510, 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>.

Karpukhina, N., Hill, R. G., & Law, R. V. (2014). Crystallisation in Oxide Glasses - A Tutorial Review. In *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c3cs60305a>.

Kassab, L. R. P., Issa, S. A. M., Mattos, G. R., ALMisned, G., Bordon, C. D. S., & Tekin, H. O. (2022). Gallium (III) oxide reinforced novel heavy metal oxide (HMO) glasses: A focusing study on synthesis, optical and gamma-ray shielding properties. *Ceramics International*, 48(10), 14261–14272. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.314>.

Kessinger, G. F., Jurgensen, A. R., Missimer, D. M., & Morrell, J. S. (2010). The high-temperature chemical reactivity of Li_2O . *Nuclear Technology*, 171(1), 108–122. <https://doi.org/10.13182/NT10-A10775>.

Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.

Konar, B., & Jung, I. H. (2020). A coupled phase diagram experimental study and thermodynamic optimization of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ systems, and prediction of the phase diagrams of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(5), 2185–2199. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.043>.

Kontonasaki, E., Kantiranis, N., Papadopoulou, L., Chatzistavrou, X., Kavouras, P., Zorba, T., Sivropoulou, A., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., & Koidis, P. T. (2008). Microstructural characterization and comparative evaluation of physical,

- mechanical and biological properties of three ceramics for metal-ceramic restorations. *Dental Materials*, 24(10), 1362–1373. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.002>.
- Koralay, H., Yakuphanoglu, F., Cavdar, S., Günen, A., & Aksu, E. (2005). Crystallization kinetics of $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ glass-ceramic. *Physica B: Condensed Matter*, 355(1–4), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.10.023>.
- Kuchler, R., Kanert, O., Riickstein, S., & Jain, H. (1991). Correspondence between nuclear spin relaxation and ionic conduction in lithium germanate glasses. In *Journal of Non-Crystalline Solids* (Vol. 128).
- Kulpina, E., Babkina, A., Zyryanova, K., Valiev, D., Stepanov, S., Nuryev, R., Ignatiev, A., Zhizhin, E., & Koroleva, A. (2023). Lithium concentration effect on crystallization kinetics and spectral properties of Cr-doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass-ceramics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.129>.
- Kumar, S., Kumari, S., Kumar, V., Dalal, J., Kumar, A., & Ohlan, A. (2022). Electrical conductivity and relaxation phenomena in $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ based glass and glass-ceramic: A comprehensive and comparative analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.110911>.
- Kumar, U., Jatiya, M., & Carrasco, M. F. (2023). Scaling studies of temperature dependence of electric conductivity and electric modulus spectra of solid solution $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{SnO}_4$ ($x \leq 0.10$) Ruddlesden Popper Oxide. *Materials Research Bulletin*, 112221. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112221>.
- Kwatek, K., Ślubowska-Walkusz, W., Kwiatkowska, E., Nowiński, J. L., Krawczyńska, A. T., Sobrados, I., Diez-Gómez, V., & Sanz, J. (2023). Lithium mobility along conduction channels of ceramic LiTa_2PO_8 . *Journal of the European Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.013>.
- Lancry, M., Régnier, E., & Poumellec, B. (2012). Fictive temperature in silica-based glasses and its application to optical fiber manufacturing. In *Progress in Materials Science* (Vol. 57, Issue 1, pp. 63–94). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.05.002>.
- Laourayed, M., El Moudane, M., Khachani, M., Boudalia, M., Guenbour, A., Bellaouchou, A., & Tabyaoui, M. (2019). *ScienceDirect Effect of the Bi_2O_3 on the thermal, structural and chemical durability of some bismuth niobium phosphate glasses*. www.sciencedirect.com.
- Lee, A. C., Kim, E. J., & Lee, S. K. (2022). Pressure-induced structural evolution in boron-bearing model rhyolitic glasses under compression: Implications for boron

- isotope compositions and properties of deep melts in Earth's interior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 332, 220–238. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.06.033>.
- Lee, S., & Randall, C. A. (2013). Determination of electronic and ionic conductivity in mixed ionic conductors: HiTEC and in-situ impedance spectroscopy analysis of isovalent and aliovalent doped BaTiO₃. *Solid State Ionics*, 249–250, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.07.016>.
- Levasseur, A., Brethous, J. C., Reau, J. M., Hagenmuller, P., & Couzi, M. (1980). Synthesis and characterization of new solid electrolyte conductors of lithium ions. *Solid State Ionics*, 1(3–4), 177–186. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(80\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(80)90002-8).
- Li, D., Chen, Z. X., Zhang, Y. M., Li, X. C., Meng, M., He, L., & Zhang, Z. Z. (2021). Improved reliability of mechanical behavior for a thermal tempered lithium disilicate glass-ceramic by regulating the cooling rate. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 114(August 2020), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104191>.
- Li, H., Yin, Z., Deng, L., Wang, S., Fu, Z., & Ma, Y. (2020). Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the structure and electrical properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics doped with TiO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123653>.
- Li, S., Yang, Y., Song, Y., Wan, R., Ma, Y., Peng, B., Zhang, G., & Wang, P. (2021). Laser-induced fluorescence and its effect on the damage resistance of fluoride-containing phosphate-based glasses. *Ceramics International*, 47(9), 13164–13172. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.181>.
- Li, X., Li, P., Liu, X., Luo, S., Li, Y., Su, X., Zhang, Y., & Yue, Y. (2023). Grid-like Fe₃O₄ nanocrystals enhance the performances of glass-ceramic anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 605, 122157. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122157>.
- Liang, F. X., Sun, C. L., Yang, H. Y., Li, E. Z., & Zhang, S. R. (2017). Synthesis and study of lithium silicate glass-ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(20), 15405–15410. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7426-0>
- Liao, S., Zhou, L., Jiang, C., Wang, J., Zhuang, Y., & Li, S. (2021). Thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics with binary fluoride sintering additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(14), 6971–6982. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.035>.

- Lin, P., Wang, C., He, P., Wang, T., Guo, W., & Lin, T. (2019). Brazing of Al₂O₃ ceramics by Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass. *Procedia Manufacturing*, 37, 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.045>.
- Liu, J., Yan, C., Zhang, J., Liu, S., & Li, P. (2023). Experimental study and modeling analysis of strength properties of sulfur-based polymers of waste ceramic fine aggregates. *Materials Chemistry and Physics*, 127614. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127614>.
- Liu, S., Lu, P., Guan, J., Zhang, F., & Hong, J. (2023). A new TiBN conductive ceramic powder and its application in copper-based electrical contact materials. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.163>.
- Lu, L., Li, L., Ren, P., Che, X., & Zhao, G. (2022). Conduction mechanism of donor and acceptor doped sodium niobate-based ceramics. *Ceramics International*, 48(21), 32073–32080. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.146>.
- Lu, Z., Vakula, N., Ude, M., Cabié, M., Neisius, T., Orange, F., Pigeonneau, F., Petit, L., & Blanc, W. (2023). YbPO₄ crystals in as-drawn silica-based optical fibers. *Optical Materials*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113644>.
- Luan, X., Gu, S., Zhang, Q. Q., Cheng, L., & Riedel, R. (2021). An electrically conductive SiBCN film prepared via polymer-derived ceramic and chemical vapor deposition methods. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112824>.
- Luo, Z., He, F., Zhang, W., Xiao, Y., Xie, J., Sun, R., & Xie, M. (2020). Effects of fluoride content on structure and properties of steel slag glass-ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122531>.
- Ma, M., Liu, Z., Li, Y., Zeng, Y., & Yao, D. (2013). Enhanced thermal conductivity of low-temperature sintered borosilicate glass-AlN composites with β-Si₃N₄ whiskers. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(4), 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.030>.
- MacHale, A. E. (1998). *Phase Diagrams and Ceramic Processes*. Springer Science+Business Media Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6173-3>
- Madhuri, J. H., Chanakya, N., Satyavardhan, D., Ramesh, C., & Upender, G. (2023). XPS, FTIR, DSC and optical absorption investigations on 55B₂O₃-20ZnO-(25-x)Li₂O-xBi₂O₃ (0≤x≤25 mol%) glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 600. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122019>.

- Maeder, T. (2013). Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications. *International Materials Reviews*, 58(1), 3–40. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000010>.
- Maji, B. K., Jena, H., & Asuvathraman, R. (2016). Electrical conductivity and glass transition temperature (T_g) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 434, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.008>.
- Makni, H., Khlif, M., Becquart, F., Abriak, N. E., & Bradai, C. (2021). Leaching test for assessing compliance with environmental requirements of fired clay bricks incorporated by deinking paper sludge. *Construction and Building Materials*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123155>.
- Mansingh, A., Dhawan, A., Tandon, R. P., & Vaid, J. K. (1978). DC electrical conduction in tungsten phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27(3), 309–318. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90016-9).
- Mao, P., Wei, Y., Li, H., & Wang, J. (2017). Junction diodes in organic solar cells. *Nano Energy*, 41(September), 717–730. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.027>
- Marçal, R. L. S. B. (2011). *Fabricação De Vidros Especiais a Partir De Resíduos Da Indústria De Rochas Ornamentais*. 1–79.
- Mariappan, C. R., & Govindaraj, G. (n.d.). *Ac conductivity, dielectric studies and conductivity scaling of NASICON materials*. www.elsevier.com/locate/mseb.
- Markiewicz, J., Ragin, T., Leśniak, M., Sadowska, K., Żmojda, J., Miluski, P., Pisarski, W. A., Pisarska, J., Szymczak, P., Handke, B., Dorosz, J., Kochanowicz, M., & Dorosz, D. (2023). Spectroscopic properties of the silicate-gallo-germanate glasses and glass-ceramic optical fiber co-doped with Ni²⁺/Er³⁺. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.195>.
- Matsinhe, J. V. (2012). *Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: efeito de fundentes*.
- Matusita, K., & Sakka, S. (1980). Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis - Criterion on application of Kissinger plot. In *Journal of Non-Crystalline Solids* (Vol. 38).
- Mauro, J. C., Allan, D. C., & Potuzak, M. (2009). Nonequilibrium viscosity of glass. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.094204>.

- Mauro, J. C., Loucks, R. J., & Gupta, P. K. (2009). Fictive temperature and the glassy state. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1), 75–86. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02851.x>.
- Min, P., Li, H., Feng, Z., Song, N., Liu, H., Cheng, Y., & Fang, J. (2023). Pressureless sintering of highly transparent aluminum oxynitride ceramic by precipitation-coating with sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(4), 1663–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.055>.
- Mineshige, A., Ohnishi, Y., Sakamoto, R., Daiko, Y., Kobune, M., Yazawa, T., Yoshioka, H., Nakao, T., Fukutsuka, T., & Uchimoto, Y. (2011). Effect of cation doping on ionic and electronic properties for lanthanum silicate-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 192(1), 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.059>.
- Moawad, H. M. M., Jain, H., & El-Mallawany, R. (2009). DC conductivity of silver vanadium tellurite glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(1), 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2008.10.009>.
- Montedo, O. R. K., Nuernberg, R. B., Piva, R. H., Jiusti, J., Arcaro, S., & Piva, D. H. (2021). Effect of the crystalline layer on the electrical behaviour of 17.7Li₂O·5.2ZrO₂·68.1SiO₂·9.0Al₂O₃ glass ceramic monoliths. *Ceramics International*, 47(15), 21358–21366. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.144>.
- Moore, G. L. (1989). *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* (Vol. 3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-12073-1>
- Mori, K., Tomihira, S., Iwase, K., & Fukunaga, T. (2014). Visualization of conduction pathways in a lanthanum lithium titanate superionic conductor synthesized by rapid cooling. *Solid State Ionics*, 268(Part A), 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.030>.
- Moriceau, J., Houizot, P., To, T., Mougari, A., Orain, H., Celarié, F., & Rouxel, T. (2021). Nucleation and crystallization of Ba₂Si₃O₈ spherulites in a barium aluminum silicate glass, and mechanical properties of the obtained glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 838–848. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.025>.
- Moro, A. F. V., Ramos, A. B., Rocha, G. M., & Perez, C. D. R. (2017). *Effect of prior silane application on the bond strength of a universal adhesive to a lithium disilicate ceramic*.

- Moya, A. A. (2022). Low-frequency development approximations to the transmissive Warburg diffusion impedance. *Journal of Energy Storage*, 55. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105632>.
- Muñoz, A. M. N. (2020). *Otimização da condutividade iônica de vitrocerâmicas condutoras por íon sódio - Controle microestrutural e busca de novas composições* (Vol. 2507, Issue 1). Universidade federal de São Carlos.
- Murata, T., Nakane, S., Yamazaki, H., Al-Mukadam, R., & Deubener, J. (2023). Heterogeneous crystal nucleation, viscosity and liquidus temperature in the system lithium metasilicate – lithium disilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 605. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122170>.
- Nagaya, Y., Gomi, H., Ohta, K., & Hirose, K. (2023). Equations of state for B₂ and bcc Fe₁-Si. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107046. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2023.107046>.
- Naranjo-Riaño, L. P., Oliveira, N. T. C., Echeverry, C. E., Kassab, L. R. P., & de Araújo, C. B. (2023). Structure and photoluminescence properties of PbO–Bi₂O₃–Ga₂O₃ glass-ceramics containing silver nanoparticles, free lead and bismuth ions. *Optical Materials*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113929>.
- Nascimento, M. L. F. (2004). *Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros*. Universidade Federal de São Carlos.
- Nascimento, M. L. F., & Watanabe, S. (2000). Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. *Instituto de Física, Mestre*, 207.
- Nassau, K., Grasso, M., & Glass, A. M. (1979). Quenched glasses in the systems of Li₂O with Al₂O₃, Ga₂O₃ and Bi₂O₃. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(3), 425–436. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90028-0).
- Nazih, A., Krimi, S., Pechev, S., Velazquez, M., Couzi, M., & Jazouli, A. El. (2023). Crystalline and vitreous Na_{3.89}Ca_{0.67}Al_{0.23}Ti_{0.77}(PO₄)₃: Synthesis, crystal structure, vibrational and UV–Visible spectra. *Journal of Molecular Structure*, 1281. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135129>.
- Neyagawa Toshio Fujii, K. T. M. (2004). *Electrode material, dielectric material and plasma display panel using them* (Patent US6787239).
- Nieto-Muñoz, A. M., Ortiz-Mosquera, J. F., & Rodrigues, A. C. M. (2020). The impact of heat-treatment protocol on the grain size and ionic conductivity of NASICON glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15), 5634–5645. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.026>.

Ning, T., Zhang, Q., Liu, P., Lin, X., Luo, Y., Liu, L., Luo, Z., & Lu, A. (2022). Study on the role of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ glass doped into $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid-state electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126762>.

NIST. (2006). *Phase Diagrams*.

Niu, J., Meng, S., Yi, F., Jin, H., Li, J., & Zhou, Y. (2019). Direct growth of flexible carbon nanotube interconnects during polymer-ceramic conversion reaction for release of thermal stress. *Carbon*, 153, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.056>.

Nuernberg, R. B., Bello, T. S., Fokin, V. M., Zanutto, E. D., & Rodrigues, A. C. M. (2019). Non-stoichiometric crystallization of $\text{Li}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3$ glasses: Residual glass composition from ionic conductivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 510, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.022>.

Odekirk, B., Balachandran, U., Eror, N. G., & Blakemore, J. S. (1982). Electronic conduction in quenched ceramic samples of high reduced lanthanum doped SrTiO_3 . In *Mat. Res. Bull* (Vol. 17).

Okura, T., Saimaru, M., Monma, H., & Yamasita, K. (2009). Ionic conductivities of Nasicon-type glass-ceramic superionic conductors in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{XO}_2-\text{SiO}_2$ (X=Ti, Ge, Te). *Solid State Ionics*, 180(6–8), 537–540. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.12.032>.

Oldenburger, M., Bedürftig, B., Gruhle, A., Grimsmann, F., Richter, E., Findeisen, R., & Hintennach, A. (2019). Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements. *Journal of Energy Storage*, 21, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.029>.

Onderka, B., Fitzner, K., Kopyto, M., & Przybylo, W. (2017). Thermodynamics of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 53(3), 223–231. <https://doi.org/10.2298/JMMB170701035O>.

Oreste, E. Q., de Souza, A. O., Pereira, C. C., Bonemann, D. H., Vieira, M. A., Fontes, L. de M., Pasquini, C., & Ribeiro, A. S. (2021). Microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for multi-element determination and location in ceramic tableware. *Microchemical Journal*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106452>.

- Padhy, M., Behera, S. A., Choudhary, R. N. P., & Achary, P. G. R. (2022). Studies of structure, dielectric and conduction mechanism of Bi³⁺/Yb³⁺ modified BaTiO₃. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(8). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100591>.
- Pajkossy, T., & Jurczakowski, R. (2017). Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*, 1(1), 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.01.006>.
- Pandey, R. K. (2019). Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications. In Wiley.
- Paul, A. (1982). Chemistry of Glasses. In *Chemistry of Glasses*. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7>.
- Pawaria, S., Ahlawat, J., Sharma, P., Dahiya, S., Ohlan, A., Punia, R., & Maan, A. S. (2023). Glass transition and crystallization kinetics of lithium modified zinc borate semiconducting glasses by non-isothermal method. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.158>.
- Pershina, S. V. (2021). Structural, thermal and electrical properties of Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 871. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159532>.
- Photo Media, Z. (2023). *Surging demand defies wars and high prices*. www.eiu.com.
- Pilania, R. K., Pathak, N., Saini, M., Sooraj, K. P., Ranjan, M., & Dube, C. L. (2023). Synthesis of the chemically durable glass-ceramic matrix for radioactive waste immobilisation. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.188>
- Plekhovich, A. D., Kut'in, A. M., Rostokina, E. E., Komshina, M. E., Balueva, K. V., Ignatova, K. F., & Shiryaev, V. S. (2022). Controlled crystallization of BaO–B₂O₃–Bi₂O₃ Glass in the temperature range of a supercooled melt in the presence of additional nucleation centers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 588. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121629>.
- Pogodin, A., Filep, M., Malakhovska, T., Vakulchak, V., Komanicky, V., Vorobiov, S., Izai, V., Shender, I., Bilanych, V., Kokhan, O., & Kúš, P. (2023). Recrystallization effect on mechanical parameters and increasing of Ag⁺ ionic conductivity in Ag₇(Si_{1-x}Ge_x)S₅₁ ceramic materials. *Solid State Sciences*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107203>.
- Pothuganti, P. K., Bhogi, A., Kalimi, M. R., & Reniguntla, P. suvarna. (2020). Optical and A.C conductivity characterization of alkaline earth borobismuthate glasses doped with nickel oxide. *Optik*, 220. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165152>.

- Predel, B., Hoch, M., & Pool, M. (2004). *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria - A Practical Introduction*.
- Price, C. W. (1990). Use Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in recrystallization of metal and crystallization of metallic glasses. In *Acta metall, mater* (Vol. 38, Issue 5).
- Qiao, Z., Li, S., Li, Y., Wu, Q., & Wei, Z. (2023). Solid state synthesis of barium zirconate and its kinetic analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 952. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170000>.
- Qin, X., Wu, H., Chen, C., Ao, H., Li, W., Gao, R., Cai, W., Chen, G., Deng, X., Wang, Z., Lei, X., & Fu, C. (2022). Enhanced energy-storage performance of $\text{Pb}_{0.925}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$ x wt % SiO_2 composite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 890. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161869>.
- Rada, S., Culea, E., Chelcea, R., Rada, M., Bot, A., Aldea, N., & Rednic, V. (2013). Physical properties and electrochemical performance of molybdenum-lead-germanate glasses and glass ceramics. *Ceramics International*, 39(2), 1403–1411. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.082>.
- Rahman, M., Khan, I., & Alameh, K. (2021). Potential measurement techniques for photovoltaic module failure diagnosis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151(111532), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111532>.
- Rajagopal, R. (2007). *Ch10-H6906.tex Non-metallics I-Ceramics, glass, glass-ceramics*.
- Rani, S., Sanghi, S., Ahlawat, N., & Agarwal, A. (2015). Crystallization kinetics, optical and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{CdO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.017>.
- Ranque, P., Gonzalo, E., Armand, M., & Shanmukaraj, D. (2023). Performance-based materials evaluation for Li batteries through impedance spectroscopy: a critical review. In *Materials Today Energy* (Vol. 34). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101283>.
- Ravaine, D. (1980). Glasses as solid electrolytes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38–39(PART 1), 353–358. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90444-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90444-5).
- Renfrew, S. E., & McCloskey, B. D. (2017). Residual Lithium Carbonate Predominantly Accounts for First Cycle CO_2 and CO Outgassing of Li-Stoichiometric and Li-Rich Layered Transition-Metal Oxides. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08461>.

- Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (Fourth Edi). Taylor & Francis Group.
- Ringdalen, E., & Tangstad, M. (2016). *Softening and melting of SiO₂, an important parameter for reactions with quartz in Si production*.
- Sakalis, A. J., Kazakis, N. A., Merousis, N., & Tsirliganis, N. C. (2013). Study of Neolithic pottery from Polyplatanos (Imathia) using micro X-ray fluorescence spectroscopy, stereoscopic microscopy and multivariate statistical analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 14(6), 485–498. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.005>.
- Saliminia, A., Proulx, A., & Vallée, R. (2014). Inscription of strong Bragg gratings in pure silica photonic crystal fibers using UV femtosecond laser pulses. *Optics Communications*, 333, 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.07.069>.
- Sallam, O. I., Madbouly, A. M., Elalaily, N. A., & Ezz-Eldin, F. M. (2020). Physical properties and radiation shielding parameters of bismuth borate glasses doped transition metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 156056. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156056>.
- Salman, S. M., Salama, S. N., & Abo-Mosallam, H. A. (2017). Crystallization characteristics and physico-chemical properties of glass-ceramics based on Li₂O-ZnO-SiO₂ system. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.02.002>.
- Sandell, P., & Sandell, P. (2020). *Dielectric properties of soda-lime silicate glass doped with TiO₂ with TiO₂*.
- Santos, M. A., Silva, A. B. S., Machado, R. C., Dias, E. A., Barros, J. A. V. A., & Nogueira, A. R. A. (2020). Silicon determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry: Considerations and strategies for the use of tetrafluorboric acid and sodium hydroxide in sample preparation procedures. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105842>.
- Saravanan, B., Natarajan, N., Deepankumar, S., Dhayaneethi, S., Praveen, S. M., & Neha, S. (2022). Experimental analysis on evaporative emission from ceramic coated fuel tank. *Materials Today: Proceedings*, 66, 1376–1381. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.214>.
- Satya Gopal Rao, P., Siripuram, R., & Sripada, S. (2019). Impedance analysis of TeO₂-SeO₂-Li₂O nano glass system. *Results in Physics*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.069>.

- Savvova, O. V., Bragina, L. L., Petrov, D. V., Topchii, V. L., & Ryabinin, S. A. (2018). Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Lithium-Silicate Glasses. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*, 75(3–4), 127–132. <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0041-6>.
- Saw, E. T., Ang, K. L., He, W., Dong, X., & Ramakrishna, S. (2019). Molecular sieve ceramic pervaporation membranes in solvent recovery: A comprehensive review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Issue 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103367>.
- Schmelzer, Ivan S. Jörn W. P. Gutzow, I. S. (2011). *Glass Transition*. Grafik-Design Schulz.
- Schorsch, S., Hours, J. H., Vetter, T., Mazzotti, M., & Jones, C. N. (2015). An optimization-based approach to extract faceted crystal shapes from stereoscopic images. *Computers and Chemical Engineering*, 75, 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.01.016>.
- Sekhar, A. V., Pavi, L., Mogu, A., Sesha, A. S., Raju, G. N., & Veeraiah, N. (2020). Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of NiO doped Li_2SO_4 e MgO e P_2O_5 glass system. 824. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153907>.
- Sengupta, A., Bhattacharya, S., & Ghosh, C. K. (2022). Conduction process in some promising lithium-ion doped glassy ceramics. *Materials Today: Proceedings*, 66, 3287–3291. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.410>.
- Senk, M. V., Mathias, I., Zanotto, E. D., & Serbena, F. C. (2023). Crystallized fraction and crystal size effects on the strength and toughness of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(8), 3600–3609. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.004>
- Shah, M. A. K. Y., Lu, Y., Mushtaq, N., Yousaf, M., & Zhu, B. (2023). Surface engineered homo-structure enabling the fast ionic conduction for ceramic fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 946. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169360>
- Shaltout, I. (1999). *Electrical properties and some thermal characteristics of Bi_2O_3 - K_2O - Fe_2O_3 glasses*.
- Shi, J., He, F., Xie, J., Liu, X., & Yang, H. (2018). Kinetic analysis of crystallization in Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - BaO glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 491, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.004>.
- Shi, J., He, F., Xie, J., Yang, H., Guo, Z., & Liu, X. (2019). Exploring the influences of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio on Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - BaO glass-ceramic bonds for vitrified cBN

- abrasives. *Ceramics International*, 45(12), 15358–15365. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.029>.
- Soleymani Zarabad, M., & Rezvani, M. (2017). Effects of Y_2O_3 on crystallization kinetics of $SiO_2-Al_2O_3-CaO-CaF_2$ oxy-fluoride glass-ceramic system. *Results in Physics*, 7, 2958–2964. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.021>.
- Souza, A. E., Antonio, S. G., Ribeiro, S. J. L., Franco, D. F., Galeani, G., Cardinal, T., Dussauze, M., & Nalin, M. (2021). Heavy metal oxide glass-ceramics containing luminescent gallium-garnets single crystals for photonic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 864. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158804>.
- Souza, M. T., Peñarrieta-Juanito, G. M., Henriques, B., Silva, F. S., Novaes de Oliveira, A. P., & Souza, J. C. M. (2018). Lithium-zirconium silicate glass-ceramics for restorative dentistry: Physicochemical analysis and biological response in contact with human osteoblast. *Materialia*, 2, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.07.020>.
- Srikanth, T., Krishna Reddy, D. V., Rudramamba, K. S., Taherunnisa, S., Mahendra Reddy, N., Lakshmi Viveka, T., & Rami Reddy, M. (2022). Red light component tuning by n-UV/blue light excitations in Sm^{3+}/Eu^{3+} co-doped $Y_2O_3-Al_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ glasses for W-LED applications. *Optical Materials*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113148>.
- Starink, M. J., & Gregson, P. J. (1995). A quantitative interpretation of DSC experiments on quenched and aged SiC reinforced 8090 Alloys. In *scsipta hctallurgica erfvleih* (Vol. 33, Issue 6).
- Stevens, J. M. (1971). Repeatability number, Deborah number and critical Cooling Rates as characteristic parameters of the vitreous state. *Journal of Non-Crystalline Solids*. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(71\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(71)90022-6).
- Stricker, A., Bergfeldt, T., Fretwurst, T., Addison, O., Schmelzeisen, R., Rothweiler, R., Nelson, K., & Gross, C. (2022). Impurities in commercial titanium dental implants – A mass and optical emission spectrometry elemental analysis. *Dental Materials*, 38(8), 1395–1403. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.06.028>.
- Su, C., Liu, Y., Wang, Z., Song, W., Asimow, P. D., Tang, H., & Xie, H. (2017). Equation of state of liquid bismuth and its melting curve from ultrasonic investigation at high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 524, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.049>.
- Sun, L., Wang, S., Hou, C., Wang, D., Liu, C., Zhang, X., & Zhang, J. (2023). Microstructure, mechanical property and bonding mechanism of SiC ceramic joint

using a novel $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /Mullite glass-ceramic interlayer. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.155>.

Sun, X. Y., Xiao, Z. H., & Zhong, J. P. (2015). Alkaline-earth oxide network modifier on optical properties of Ce^{3+} -activated borogermanate glasses. *Optical Materials*, 50, 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.007>.

Supaphol, P., & Spruiell, J. E. (2021). *Kinetics of Non-Isothermal Crystallization Syndiotactic Polypropylene: Avrami, Ozawa, and Kissinger Approaches*.

Sutejo, I. A., Kim, J., Zhang, S., Gal, C. W., Choi, Y. J., Park, H., & Yun, H. suk. (2023). Fabrication of color-graded feldspathic dental prosthetics for aesthetic and restorative dentistry. *Dental Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.03.021>.

Sutrisno, M. S., Sazali, E. S., Azlan, M. N., Kamil, S. A., & Hisam, R. (2022). DC conductivity, optical properties and Judd-Ofelt evaluation of $20\text{Li}_2\text{O}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(78-x)\text{TeO}_2-1\text{Er}_2\text{O}_3-1\text{Ag}$ mixed ionic-electronic glasses. *Materials Today Communications*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103525>.

Svoboda, R. (2021). Crystallization of glasses – When to use the Johnson-Mehl-Avrami kinetics? *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15), 7862–7867. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026>.

Swain, R., & Rao, R. B. (2012). Kinetic study on leaching of iron in Partially Laterised Khondalite rocks for ceramic industrial applications. *International Journal of Mineral Processing*, 112–113, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.06.003>.

Tadeu, S., & Reis, D. O. S. (1999). *Durabilidade química de vidros sinterizados à base de fosfato de ferro e chumbo*.

Tagiara, N. S., Chatzipanagis, K. I., Bradtmüller, H., Rodrigues, A. C. M., Möncke, D., & Kamitsos, E. I. (2021). Network former mixing effects in alkali germanotellurite glasses: A vibrational spectroscopic study. *Journal of Alloys and Compounds*, 882. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160782>.

Takefuji, Y., & Kawabata, H. (2020). Chemical resistance of quartz over synthetic polycrystalline / monocrystalline sapphires for reproducibility. *Materials Chemistry and Physics*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122486>.

Tao, Q., Pinter, G., & Krivec, T. (2017). Influence of cooling rate and annealing on the DSC T_g of an epoxy resin. *Microelectronics Reliability*, 78, 396–400. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.07.088>.

Tekin, H. O., Susoy, G., Issa, S. A. M., Ene, A., AlMisned, G., Rammah, Y. S., Ali, F. T., Algethami, M., & Zakaly, H. M. H. (2022). Heavy metal oxide (HMO) glasses as an

- effective member of glass shield family: A comprehensive characterization on gamma ray shielding properties of various structures. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 231–244. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.074>.
- Thakur, S., Thakur, V., Kaur, A., & Singh, L. (2021). Temperature dependent electrical transport behavior of $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-x(\text{BaTiO}_3)$ glass system. *Solid State Sciences*, 121. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106749>.
- Thakur, S., Thakur, V., Punia, R., Dahiya, S., & Singh, L. (2023). An insight into the temperature-dependent dielectric dispersion and conduction mechanisms in BaTiO_3 modified bismuth borate glass-ceramic system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 606. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122184>.
- Ticha, H., & Tichy, L. (2022). On the estimation of the refractive index of heavy metal oxide glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125638>.
- Toledo, R. C. (2009). *Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre, "drop tube"* (Issue March 2009) [INPE]. <http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.24.06>.
- Tomozawa M., Cordaro J.F., S. M. (1980). Applicability of weak electrolyte theory to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 40, 413–420.
- Tong, Z., Ji, H., Li, X., & Liu, Z. (2019). Preparation of monoclinic celsian glass-ceramic by a solid-state reaction of the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ eutectic glass, BaAl_2O_4 and SrAl_2O_4 . *Ceramics International*, 45(13), 16698–16702. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.137>.
- Tošković, N., Premović, M., Tomić, M., Minić, D., Manasijević, D., & Gorgievski, M. (2019). Experimental examination and thermodynamic description of the ternary Ag-Ge-Sn system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 131, 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.003>.
- Tran, T. N. L., Armellini, C., Varas, S., Carpentiero, A., Chiappini, A., Głuchowski, P., Iacob, E., Ischia, G., Scotognella, F., Bollani, M., Lukowiak, A., Righini, G. C., Ferrari, M., & Chiasera, A. (2021). Assessment of SnO_2 -nanocrystal-based luminescent glass-ceramic waveguides for integrated photonics. *Ceramics International*, 47(4), 5534–5541. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.137>.
- Ujiiie, S., Inagaki, T., Hayashi, A., & Tatsumisago, M. (2014). Conductivity of $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ glasses and glass-ceramics added with lithium halides. *Solid State Ionics*, 263, 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.002>.

- Ur Rehman, M., Manan, A., Khan, M. A., & Khan, S. U. (2023). The effects of SiO₂ addition on the phase, microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃-based ceramics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116190>.
- Valente, M. A., Bih, L., & Graça, M. P. F. (2011). Dielectric analysis of tungsten-phosphoniobate 20A₂O-30WO₃-10Nb₂O₅-40P₂O₅ (A=Li, Na) glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.007>.
- Varshneya, A. K., & Mauro, J. C. (2019). Glass transition range behavior. In *Fundamentals of Inorganic Glasses* (pp. 293–382). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816225-5.00013-4>.
- Verkerk, M. J., De, G. M. H. Van, Burggraaf, A. J., & Helmholdt, R. B. (1982). Structure and ionic conductivity of Bi₂O₃ substituted with lanthanide oxides. In *Phys. Chem. Solids* (Vol. 43, Issue 12).
- Verma, O. N., Jha, P. A., Singh, P., Jha, P. K., & Singh, P. (2020). Influence of iso-valent 'Sm' double substitution on the ionic conductivity of La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} ceramic system. *Materials Chemistry and Physics*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122345>.
- Vomacka, P. (1996). *Crystallization of Glasses in the System (Zr)-Y-Si-Al-O-(N)*. Luleå University of Technology.
- Waetzig, K., Schilm, J., Heubner, C., Nikolowski, K., & Partsch, M. (2021). Li⁺ conductivity in the system Li₂O-Nb₂O₅-P₂O₅-LiCl as solid electrolyte based on synthesized glasses and sintered glass ceramics. *Solid State Ionics*, 372. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115769>.
- Wagner, M. (2017). *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*. Hanser Publications.
- Wally, N. K., Sheha, E., Kamal, B. M., Ali, A. M., Ali, A. M., & El-Desoky, M. M. (2022). Impedance spectroscopy of Na₂S-V₂O₅-P₂O₅ glass-ceramic nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 598. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121941>.
- Wang, B., Fu, C., Liu, X., Xie, B., & Hall, D. A. (2023). Microchemical homogeneity and quenching-induced property enhancement in BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics. *Open Ceramics*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100322>.
- Wang, F., Dreisinger, D., Jarvis, M., & Hitchins, T. (2021). Kinetic evaluation of mineral carbonation of natural

- silicate samples. *Chemical Engineering Journal*, 404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126522>.
- Wang, M., Zhong, C., Li, E., Yi, Y., Liu, J., & Zhang, S. (2022). Glass-free $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiF}$ ceramics with high thermal conductivity. *Materials Today Communications*, 33. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104796>.
- Wang, S., Xie, F., Wu, X., Ma, Y., Du, H., & Wu, G. (2019). Cathodic plasma electrolytic deposition of ZrO_2/YSZ doped Al_2O_3 ceramic coating on TiAl alloy. *Ceramics International*, 45(15), 18899–18907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.125>.
- Wang, W., Jin, X., Huang, H., Hu, S., Wu, C., Wang, H., Pan, Y., Hong, C., & Zhang, X. (2023). Thermal-insulation and ablation-resistance of Ti-Si binary modified carbon/phenolic nanocomposites for high-temperature thermal protection. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107528. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107528>.
- Wang, W., Wang, T., Tang, H., Peng, Q., Ji, T., Peng, S., Zhu, X., Ba, H., Wang, S., Qiu, J., Yu, X., & Xu, X. (2023). High temperature and water stable $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ glass ceramic for high resolution X-ray detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 956. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170361>.
- Wang, X., Li, R., Gu, D., Tian, L., Yan, D., Pu, J., Geng, T., Chi, B., & Li, J. (2019). Crystallization kinetics and phase transformation of glass-ceramic seals for solid oxide fuel cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 544–550. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.285>.
- Wang, Z., Wang, Z., Li, M., Tang, C., Yu, K., Lv, P., & Wei, W. (2023). Enhanced grain connection and ionic conductivity of $\text{Na}_{3.3}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolyte by adding $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Solid State Ionics*, 396, 116229. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116229>.
- Wasiucionek, M., Garbarczyk, J., & Kurek, P. (1994). Electrical properties of glasses of the $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system. *Solid State Ionics*, 70/71, 346–349.
- West, A. R. (2014). Solid state chemistry and its applications. In *Acta Crystallographica Section B Structural Science* (2nd ed., Vol. 41, Issue 6). Wiley. <https://doi.org/10.1107/s0108768185002476>.
- Widanarto, W., Ramdhan, A. M., Ghoshal, S. K., Effendi, M., Cahyanto, W. T., & Warsito. (2017). Improved ionic conductivity of lithium-zinc-tellurite glass-ceramic electrolytes. *Results in Physics*, 7, 2277–2280. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.003>.

- Wójcik, N. A., Kupracz, P., Barczyński, R. J., Jonson, B., & Ali, S. (2019). Ion conduction in beryllium-alumino-silicate glasses doped with sodium or sodium and lithium ions. *Solid State Ionics*, 341. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115055>
- Wolfram Höland, G. H. B. (2019). Glass-ceramic technology. In *Taiwan Review* (Second edi, Vol. 69, Issue 4). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Wong, Y. J., Hassan, J., & Hashim, M. (2013). Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO₃ ceramic prepared by solid state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.123>.
- Wu, S., Xia, L., Shi, B., & Wen, G. (2018). Microscopic scale evidence of phase transformation process in barium aluminosilicate glass-ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(2), 727–733. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.025>.
- Xu, W., Qin, C., Zhang, S., Liang, H., Lei, W., Luo, Z., & Lu, A. (2021). Thermal, structural and electrical properties of fluorine-doped Li_{3.6}Al_{0.8}Ti_{4.0}P_{7.6}O_{30-x/2}F_x (x=0, 0.5, 1, 2) glass-ceramic electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds*, 853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157191>.
- Yadav, A., Dahiya, M. S., Hooda, A., Chand, P., & Khasa, S. (2017). Structural influence of mixed transition metal ions on lithium bismuth borate glasses. *Solid State Sciences*, 70, 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.011>.
- Yakuphanoglu, F., Zaitsev, D. D., Trusov, L. A., & Kazin, P. E. (2007). Electrical conductivity and electrical modulus properties of 13SrO-5.5Fe₂O₃-0.5Al₂O₃-8B₂O₃ magnetic glass ceramic. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 312(1), 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.09.006>.
- Yamamoto, K., Hokii, Y., & Fusejima, F. (2022). CAD/CAM Fabricated Prosthetic Accuracies of Lithium Disilicate Glass Ceramic Block. *Dental Materials*, 38, e44–e45. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.12.104>.
- Yang, C., Guo, R., Jing, X., Li, P., Yuan, J., & Wu, Y. (2022). Degradation mechanism and modeling study on reversible solid oxide cell in dual-mode — A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 47, Issue 89, pp. 37895–37928). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.240>.
- Yang, Y., Jiang, Q., Huang, J., Ning, L., Zhang, Y., Chen, C., & Zeng, H. (2023). Investigation of zinc borosilicate manganese glass with excellent low-melting

properties for multilayer ceramic capacitor conductive copper pastes. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.073>.

Ye, C., Zhao, Y., Li, Y., Zhao, X., Li, M., Shi, J., & Liu, X. (2023). Structure, impedance and conduction mechanisms of tape-casting $(\text{Bi}_{0.44}\text{Nd}_{0.01}\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.02})\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{2.965}$ ceramic film. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.047>.

Yilin, P., Wenhua, Z., Yunsheng, Z., Wanting, Z., Zaixiang, Z., & Fan, W. (2021). Migration and transformation of heavy metals in glass-ceramics and the mechanism of stabilization. *Ceramics International*, 47(17), 24663–24674. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.188>.

Yonesaki, Y., Dong, Q., Mohamad, N. S. B., Miura, A., Takei, T., Yamanaka, J., Kumada, N., & Kinomura, N. (2011). Vitreous phase coating on glaserite-type alkaline earth silicate blue phosphor $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(35), 8738–8741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.042>.

Yu, K., Gu, R., Wu, L., Sun, H., Ma, R., Jin, L., Xu, Y., Xu, Z., & Wei, X. (2018). Ionic and electronic conductivity of solid electrolyte $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ doped with $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 892–896. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.361>.

Yu, Y., Guo, F., Cai, H., Zhang, X., & Zhao, X. (2023). Low thermal conductivity and thermal radiation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics with hierarchical structure above 1000 K. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.136>.

Yuan, Y., Liu, M., Chen, Y., Xu, W., & Peng, D. L. (2022). Submicron Cu glass core-shell powders for the preparation of conductive thick films on ceramic substrates. *Advanced Powder Technology*, 33(9). <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103718>

Zachariasen, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals* (Vol. 22, Issue 7). Dover Publications. <https://doi.org/10.1021/ed022p364.1>.

Zanotto, E. D., & Mauro, J. C. (2017). The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.

Zhang, J.-Z., Fischer, C. J., & Ortner, P. B. (1999). *Laboratory glassware as a contaminant in silicate analysis of natural water samples*. www.elsevier.com/locate/watres.

Zhang, Y., Li, B., Li, D., Jia, Y., Lyu, X., Zhou, M., Zhang, Z., Meng, M., & Wang, F. (2022). Microstructure, cytocompatibility, and chemical durability of chemically strengthened LAS ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) glass-ceramic materials. *Journal of the European*

- Ceramic Society*, 42(13), 6110–6118.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.063>.
- Zhang, Z., Hu, L., Tao, H., & Ren, J. (2019). Li super ionic conducting glasses and glass ceramics in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ system: Solid state nuclear magnetic resonance and electrical conductivity study. *Journal of Power Sources*, 442. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227169>.
- Zhao, G., Suzuki, K., Seki, T., Sun, X., Hirayama, M., & Kanno, R. (2020). High lithium ionic conductivity of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ -type solid electrolytes in $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ quasi-ternary system. *Journal of Solid State Chemistry*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121651>.
- Zhou, P., Sun, K., Ji, S., Zhao, Z., Fu, Y., Xia, J., Wu, S., Zhu, Y., Hui, K. N., & Li, H. F. (2023). MgF_2 as an effective additive for improving ionic conductivity of ceramic solid electrolytes. *Materials Today Energy*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101248>.
- Zhou, T., Zhang, H., Liu, C., Jin, L., Xu, F., Liao, Y., Jia, N., Wang, Y., Gan, G., Su, H., & Jia, L. (2016). $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and Bi_2O_3 co-doped gyromagnetic $\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.13}\text{Fe}_{2.17}\text{O}_4$ ferrite ceramics for LTCC Technology. *Ceramics International*, 42(14), 16198–16204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.141>.
- Zhou, Y., Tian, W., Dong, Q., Wang, H., Zhang, J., & Tan, J. (2023). First-principles calculations to investigate mechanical, electronic, optical, and thermodynamic properties of Zr-based ternary compounds. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 1417–1434. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.085>.
- Zhou, Z., Zhang, Y., Zhou, L., & Yuan, D. (2022). A novel co-precipitation method to fabricate the high-quality Nd: SrF_2 transparent ceramic. *Materials Letters*, 318. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132229>.
- Ziemath, E. C., Escanhoela, C. A., & Braunger, M. L. (2017). Comparison of activation energies for the electrical conductivity of silicate glasses obtained by dc and ac techniques. *Solid State Ionics*, 301, 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.025>.
- Zou, W., Zhang, W., Pi, Y., Zhang, Y., Chen, Y., & Zhang, L. (2022). Study on preparation of glass-ceramics from multiple solid waste and coupling mechanism of heavy metals. *Ceramics International*, 48(24), 36166–36177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.173>.