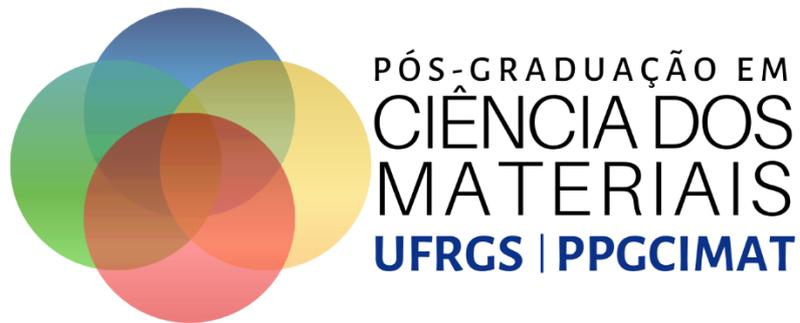


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS**



**Efeito de altas pressões na estrutura e nas  
propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário**

**Leonardo de Lima Evaristo**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, fevereiro de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

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

**Leonardo de Lima Evaristo**

Dissertação de mestrado, realizado sob a orientação do professor Dr. Silvio Buchner. Apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, fevereiro de 2021

---

\* Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

## RESUMO

O vidro dissilicato de bário (BS2) foi produzido em pressão atmosférica pelo processo convencional de fusão e submetido a tratamentos térmicos para obter vitrocerâmicas em pressão atmosférica e em alta pressão. Três grupos de amostras foram submetidos a alta pressão, o primeiro grupo foi submetido a temperatura ambiente e os outros dois a tratamentos térmicos em alta pressão para nucleação (710 °C por 2 h) e crescimento de cristais (860 °C ou 960 °C por 30 min), para fins comparativos as amostras também foram tratadas termicamente em pressão atmosférica. As amostras foram caracterizadas por análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia óptica e teste de indentação instrumentada. Resultados de DRX mostram que em pressão atmosférica, as fases formadas foram  $Ba_6Si_{10}O_{26}$  monoclinico,  $Ba_2Si_4O_{10}$  ortorrômbico e monoclinico, dependendo da temperatura. Em 7,7 GPa com crescimento de cristais em 860 °C, foram identificadas as fases  $BaSiO_3$  ortorrômbica, coesita ( $SiO_2$ ) e o  $Ba_6Si_{10}O_{26}$  monoclinico que aparece predominantemente em 7,7 GPa e 960 °C. Em 2,5 e 4,0 GPa, o  $Ba_2Si_4O_{10}$  ortorrômbico se forma quando tratado a 960 °C, quando tratado em 860 °C forma  $Ba_2Si_4O_{10}$  monoclinico e ortorrômbico respectivamente. Os modos vibracionais Raman de flexão dos oxigênios ligantes e de alta frequência são fortemente afetados pelos tratamentos térmicos em pressão; as mudanças e formações de modos de vibracionais distintos são discutidos em função da pressão. Os resultados de DTA apresentam mudanças nas temperaturas características do BS2, como transição vítrea e temperatura de cristalização, após os processos em alta pressão. As propriedades mecânicas, dureza e módulo de elasticidade, apresentaram aumento em função da pressão e temperatura.

## ABSTRACT

Barium disilicate glass (BS2) was produced under atmospheric pressure by the conventional melting/quenching process and submitted to thermal treatments for obtain a glass-ceramic at atmospheric pressure and high pressure. Three groups of samples were submitted to high pressure, the first group was submitted to room temperature, and the other two to heat treatments in high pressure for nucleation (710 °C for 2 h) and crystal growth (860 °C or 960 °C for 30 min), for comparative purposes the samples were also heat treated under atmospheric pressure. The samples were characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, optical microscopy, and instrumented indentation test. Results of XRD show that at atmospheric pressure, the phases formed were monoclinic  $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ , orthorhombic and monoclinic  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , depending on the temperature. At 7.7 GPa with crystal growth at 860 °C the identified phases were orthorhombic  $\text{BaSiO}_3$ , coesite ( $\text{SiO}_2$ ) and monoclinic  $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ , which predominantly appears at 7.7 GPa and 960 °C. At 2.5 and 4.0 GPa, orthorhombic  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  is formed when treated at 960 °C for thermal treatment at 860 °C the phases formed are monoclinic and orthorhombic  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  respectively. The vibrational bending modes of bonding oxygens and the high frequency Raman vibrational modes are strongly affected by high pressure heat treatments, the changes and formations of different vibrational modes are discussed as a function of pressure. DTA results show changes in characteristic temperatures of BS2, like glass transition and crystallization temperature, after high pressure processes. The mechanical properties, hardness and elastic modulus, showed increase as a function of pressure and temperature.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Doutor Silvio Buchner, por ter aceitado ser meu orientador neste trabalho, pela paciência, dedicação incondicional e pela amizade que cultivamos. Faltam palavras para agradecer o apoio que tive durante este período.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (1807654), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (projeto: 406916/2016-0) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) (projeto: 19/2551-0001978-5) pelo apoio financeiro.

À minha família pelo apoio incondicional aos meus estudos, em especial à minha irmã Gabrielly, por compreender a minha ausência nos últimos tempos.

Aos colegas de laboratório, sobretudo o grupo de vidros, pelas discussões, conselhos e amizades formadas. Em especial ao Leonardo Resende pelas conversas e ensinamentos ao longo deste período.

A Denise Stolle da Luz Weiss e Paulo César Soares Jr. pelas medições e discussões nas propriedades mecânicas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados por terem me recebido.

Aos professores Prof. Dr. Aluisio Alves Cabral Junior, Profa. Dra. Jadna Catafesta, Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa, Prof. Dr. Sherdil Khan e Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti por aceitarem participar da banca examinadora deste trabalho.

E por fim agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. VIDROS .....	2
2.2. VITROCERÂMICAS.....	4
2.3. DISSILICATO DE BÁRIO.....	5
2.4. ESTUDO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS EM ALTA PRESSÃO .....	8
2.5. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	9
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	10
3.1. PREPARAÇÃO DO VIDRO .....	10
3.2. ALTA PRESSÃO.....	11
3.2.1. Calibração de Pressão.....	13
3.2.2. Calibração de Temperatura .....	15
3.3. CARACTERIZAÇÕES .....	16
3.4. METODOLOGIA E FLUXOGRAMA .....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	19
4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	20
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	22
4.2.1. Volume BT.....	22
4.2.2. Volume AT.....	25
4.2.1. Superfície AT e BT .....	26
4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	28
4.3.1. Efeito Da Pressão e Temperatura Ambiente nos Modos Vibracionais .....	28
4.3.2. Efeito da Pressão e Temperatura nos Modos Vibracionais da Vitrocerâmica BS2, Análise do Volume.....	29
4.3.3. Efeito do Gradiente de Pressão e Temperatura .....	34
4.4. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	41
4.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	45
4.6. SUMÁRIO.....	50
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....	52
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	53
TRABALHOS RELACIONADOS A DISSERTAÇÃO .....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ATUALIZADAS.....	55

# 1. INTRODUÇÃO

O estudo de vidros e vitrocerâmicas tem aumentado significativamente nas últimas décadas pelo seu potencial científico e tecnológico em diversas áreas do conhecimento, como em ciência dos materiais, física, transmissão de informações, arquitetura, medicina, energia [1].

O procedimento utilizado para produção de uma vitrocerâmica consiste em submeter vidros a tratamentos térmicos, controlando temperatura e tempo é possível promover a nucleação e crescimento de cristais controladamente, formando assim a vitrocerâmica e podendo otimizar propriedades, desde estruturais, até macroscópicas [2].

A escolha do sistema vítreo a ser utilizado para a produção da vitrocerâmica é importante devido ao papel que a composição tem na formação do vidro e, posteriormente, da vitrocerâmica. O óxido formador tem influência direta sobre as propriedades do material. Neste contexto, um tipo de sistema vítreo muito utilizado são os vidros silicatos que são formados a partir de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e geralmente adicionado um óxido modificador. O óxido modificador influencia na formação do vidro e altera a estrutura e suas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e ópticas [3].

A adição de óxido de bário na formação de vidros silicatos os tornam interessantes do ponto de vista científico e tecnológico por suas características, como alta densidade eletrônica e elevada massa molecular [4]. Destacam-se como aplicações destes vidros a possível substituição de vidros com chumbo, usados para blindagem de radiação, sendo uma alternativa menos poluente para o meio ambiente [5] e como material selante em células de combustível SOFC [6]. Outras características como nucleação homogênea no volume e cristalização estequiométrica, são de grande importância para a ciência de vidros, tanto para a análise de estruturas, quanto para estudos de modelos termodinâmicos [7–12].

Uma outra abordagem é a aplicação de alta pressão em sistemas vítreos, devido ao potencial que a pressão tem sobre alterações estruturais nestes sistemas. Vidros têm sua estrutura modificada quando submetidos a pressões da ordem de gigapascal (GPa) [13], o que afeta diretamente as taxas de nucleação e crescimento de cristais, sendo possível produzir materiais vitrocerâmicos com estruturas e propriedades muito diferentes das encontradas em pressão atmosférica [14,15] e cabe ressaltar que com a vitrocerâmica dissilicato de bário ainda não há pesquisa em alta pressão.

Neste contexto, o presente trabalho busca investigar o efeito da alta pressão sobre a estrutura e propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário (BS2), através de aplicação de pressões de até 7,7 GPa, e temperaturas que variam da temperatura ambiente até 960 °C. As caracterizações do vidro e das vitrocerâmicas foram realizadas através de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, análise térmica diferencial (DTA), microscopia óptica e por medidas de indentação instrumentada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. VIDROS

Vidros são usualmente definidos como sólidos amorfos, obtidos a partir de um líquido resfriado rapidamente, evitando a cristalização [3,16,17]. Zanotto e Mauro [18] em 2017 propuseram uma nova definição para vidros. Segundo os autores, apesar de haver diversas definições ao longo da história, o conceito e entendimento do que é um vidro ainda não é bem compreendido. Propor uma definição de vidros que englobe todas as particularidades, torna-se difícil devido a alguns fatores, o vidro tem estrutura muito semelhante ao seu líquido formador, no entanto, por estar em uma temperatura abaixo da transição vítrea ( $T_g$ ), o vidro não tem mobilidade o suficiente para cristalizar, mas apresenta características de um sólido. Em uma escala de tempo infinita vidros não conseguem manter sua estrutura amorfa e acabam cristalizando, isto os diferencia de um sólido cristalino que mantém sua estrutura sempre cristalina em condições normais de temperatura e pressão. Neste contexto Zanotto e Mauro [18] propuseram que *“vidros são definidos como um estado condensado da matéria, não-cristalino, fora do equilíbrio, que apresenta o fenômeno de transição vítrea. Sua estrutura é similar à do seu líquido super-resfriado (SCL – Supercooled liquids), ele relaxa espontaneamente em direção ao SCL e em uma escala de tempo infinita, seu estado final é cristalizar”*.

A maneira mais comumente utilizada para obter um vidro é através de um resfriamento rápido de um líquido (óxidos fundidos), com o objetivo de evitar a cristalização do material. A figura 1 representa esquematicamente o processo de resfriamento de um fundido.

Segundo Akerman [3], o resfriamento de um fundido ocorre conforme o esquema utilizado na figura 1, onde, no ponto A, a temperatura é alta suficiente para a fusão dos constituintes da amostra. Seguindo a curva sólida de A para B, com o decréscimo da temperatura há uma menor agitação das moléculas, gerando uma diminuição do volume

específico do líquido. O ponto B representa o líquido formador quando este chega à temperatura de fusão ( $T_f$ ), a partir deste ponto pode-se seguir duas rotas, do ponto B para C é o processo de cristalização ocorre, devido ao resfriamento lento do fundido, há tempo suficiente para que as moléculas possam se organizar em um menor estado de energia em uma estrutura cristalina, neste processo o volume específico diminui consideravelmente durante a cristalização. O ponto C representa o fim do processo de cristalização. No intervalo de C para D ocorre a diminuição do volume específico do material cristalino devido a menor agitação das moléculas pelo decréscimo da temperatura [3].

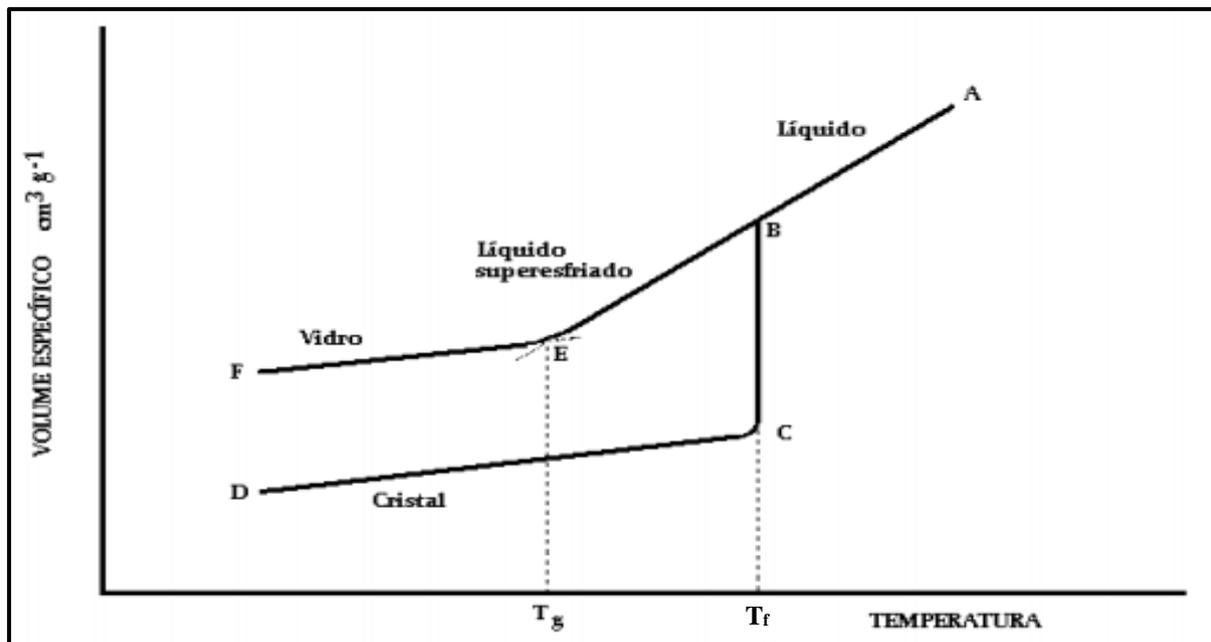


Figura 1. Representação do volume específico de um material em função da temperatura [3].

A rota que parte do ponto B para E só é possível quando há um resfriamento muito rápido do líquido formador para temperaturas abaixo da  $T_f$ , neste processo não há tempo suficiente para que as moléculas se organizem em uma estrutura cristalina. Esta região é onde passa a existir o líquido super-resfriado. O ponto E representa o líquido super-resfriado quando este chega na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A transição vítrea não é apenas um valor de temperatura, mas uma faixa de transição, no qual as moléculas perdem mobilidade e não apresentam mais difusão na escala de tempo do experimento [18]. A partir deste ponto a mobilidade das moléculas é muito baixa, fazendo com que a cinética das moléculas diminua drasticamente, devido a um aumento significativo na viscosidade do material. No intervalo de E para F é a região onde há um sólido amorfo, que representa um estado metaestável da matéria, pois possui energia livre mais alta que o estado cristalino, e maior volume específico, na mesma

temperatura e é chamado de vidro. No entanto, diferentes taxas de resfriamento podem gerar diferenças nas estruturas amorfas com diferentes valores de energia livre, o que influencia as propriedades do vidro [3], neste contexto é de grande importância realizar estudos comparativos com amostras provenientes do mesmo lote.

## 2.2. VITROCERÂMICAS

Vitrocerâmicas são materiais obtidos através da cristalização controlada de vidros [2], nos últimos anos esta foi uma das definições mais utilizadas para referenciar vitrocerâmicas. No entanto, assim como está se discutindo uma nova definição para vidros, a comunidade científica está propondo também uma nova definição para vitrocerâmicas, que seja atual e representativa. Neste contexto, Deubener e colaboradores [19] propõem a definição de vitrocerâmica como sendo *“um material inorgânico, não metálico, obtido através da cristalização controlada de vidros, por diferentes processamentos, o material deve ter no mínimo uma fase cristalina funcional e um vidro residual, a fração volumétrica que é cristalizada pode variar de PPM (partes por milhão) até quase 100% do material”*.

A nucleação em uma vitrocerâmica pode ser de dois tipos, homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea a probabilidade de haver nucleação é a mesma em qualquer ponto do material, seja na superfície ou no volume. Já na nucleação heterogênea, devido a agentes nucleantes ou defeitos, há regiões com diferentes níveis de energia e nestas regiões há preferência para haver a nucleação, por requerer menos energia para iniciar o processo de nucleação [17]. O objetivo de conhecer e controlar a cinética de cristalização em vidros para formar as vitrocerâmicas, é otimizar sua estrutura e suas propriedades (mecânicas, térmicas e ópticas) [7,20,21]. Para formar uma vitrocerâmica o vidro é submetido a tratamentos térmicos controlados para promover a nucleação e o crescimento dos cristais. Para nucleação os tratamentos térmicos são realizados geralmente em temperatura próxima a região da transição vítrea, pois nesta faixa de temperatura as moléculas começam a ter mobilidade e passam a formar embriões, que são pequenas estruturas, organizações locais de átomos, porém podem se dissolver no líquido formador, pois não tem tamanho suficiente para formar um núcleo cristalino. Os embriões que atingem o tamanho mínimo, com tamanho igual ou maior ao raio crítico, descrito pela equação (1), onde na equação,  $\gamma$  significa a energia de interface por unidade de área, entre a matriz vítrea e o núcleo cristalino, e  $\Delta G_v$  é a diferença de energia entre o líquido super-resfriado e a estrutura cristalina. Passam a receber o nome de núcleos cristalinos

e ficam estáveis, a partir deste tamanho, a energia livre do sistema passa a diminuir com o crescimento dos cristais.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1)$$

Com o aumento da temperatura para a região da temperatura de crescimento ( $T_c$ ), os núcleos formados e estáveis podem crescer, no entanto o tempo também influencia na sua formação, pois os átomos têm mobilidade para evoluir na sua estrutura cristalina, e consequentemente diminuir a energia livre do sistema. Tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais dependem de vários fatores, entre elas a composição, que influencia em  $T_g$ ,  $T_c$ , e na cinética de cristalização, e por consequência, nas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas das vitrocerâmicas.

Dentre as vitrocerâmicas, uma classe bastante estudada são os sistemas silicatos, que se destacam por possuírem alta viscosidade em seu ponto de fusão e aumento significativo da viscosidade conforme a redução da temperatura. Característica essa que favorece a vitrificação, devido à perda de mobilidade dos átomos em temperaturas abaixo da transição vítrea. Vidros silicatos também podem ser utilizados para investigar modelos termodinâmicos associados a nucleação e crescimento de cristais [17].

Vidros e vitrocerâmicas podem ser feitos de diferentes composições. Existem dois tipos de elementos que comumente são utilizados para formar um vidro/vitrocerâmica, os elementos formadores e os modificadores. Como bons formadores, temos o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{GeO}_2$ , como exemplo de modificadores podemos citar  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{BaO}$  [23]. Quando são adicionados elementos modificadores à matriz do vidro, estes estabelecem novas ligações com os oxigênios, modificando a estrutura da amostra. A adição de óxidos modificadores, como o óxido de bário, geralmente diminui a temperatura necessária para formar o vidro, isso é interessante para produzir novas composições, como o dissilicato de bário.

### 2.3. DISSILICATO DE BÁRIO

Araujo et al. [24] investigaram a cristalização do dissilicato de bário em pressão atmosférica através de experimentos realizados em um forno de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) com taxa de aquecimento constante de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os resultados reportados pelos autores revelam duas estruturas cristalinas distintas, uma monoclinica  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  e outra ortorrômbica  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . A fase monoclinica é observada após o tratamento térmico ser realizado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Ainda, segundo os autores, em  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre uma transformação

polimórfica completa da monoclinica para a estrutura ortorrômbica [24]. Já Silva et al. [25] encontraram a fase ortorrômbica após um tratamento térmico de 12 h em um forno de tubo vertical a uma temperatura de 1000 °C. Ramsden e James [26], por sua vez, ao investigar o efeito da separação de fase amorfa na cinética de cristalização do dissilicato de bário vítreo, relataram que a primeira estrutura a se formar no material é a monoclinica e, após um longo período de tratamento isotérmico da ordem de 40 h a 700 °C, começa a transformação polimórfica da estrutura monoclinica para a ortorrômbica, que tem um crescimento muito mais rápido que a fase monoclinica [26]. Rodrigues et al. [12] relataram que após um tratamento térmico isotérmico a 850 °C durante 8 dias, a fase que cristaliza é a ortorrômbica. Moulton et al. [27] obtiveram a mesma estrutura com tratamento térmico de 8 h em 875 °C.

Outros trabalhos relataram que o dissilicato de bário pode apresentar cristalização não estequiométrica e apresentar até mesmo fases metaestáveis, identificadas por difração de raios-X (DRX), como o  $Ba_5Si_8O_{21}$  [28–30]. Neste caso, os autores submeteram amostras de BS2 a experimentos de aquecimento, até 1000 °C em forno DTA, com taxa de 20 °C/min. Takahashi et al. [31] relataram que a fase  $Ba_2Si_3O_8$  foi obtida quando submetido a tratamentos isotérmicos por 1 h em temperaturas que variam de 780 °C até 810 °C. Nakanishi et al. [32] mostrou que o vidro dissilicato de bário dopado com  $Eu^{+2}$  submetido a tratamentos isotérmicos a 850 °C com 5 h de duração, cristaliza nas fases  $Ba_3Si_5O_{13}$  e  $Ba_5Si_8O_{21}$  [32]. Cai et al. [33], através de medidas de DRX in situ, relataram que nos estágios iniciais pode haver a cristalização de fases cristalinas não estequiométricas como o  $Ba_3Si_5O_{13}$  e  $Ba_5Si_8O_{21}$ . O Vidro BS2, quando submetido a tratamentos térmicos para cristalização em pressão atmosférica, em estágio inicial começa a cristalizar a forma monoclinica do  $BaO \cdot 2SiO_2$ , e em outras estequiometrias  $Ba_3Si_5O_{13}$  e  $Ba_5Si_8O_{21}$ , porém com o tempo estas estruturas evoluem para a forma ortorrômbica  $BaO \cdot 2SiO_2$ .

Moulton et al. [27,34] com auxílio da espectroscopia Raman, investigaram as mudanças nos modos vibracionais e formação das fases cristalinas no dissilicato de bário para diferentes condições de temperatura e tempo. Os tratamentos isotérmicos, foram realizados na faixa de 845 °C até 905 °C, em diferentes tempos (0 – 8 h). Os autores relatam que na região de 400  $cm^{-1}$  até 800  $cm^{-1}$ , onde os modos vibracionais Raman são característicos do alongamento simétrico dos oxigênios ligantes (Si-O-Si), há formação de novos modos vibracionais e uma melhor definição dos previamente existentes. Isto ocorre com o aumento no tempo dos tratamentos térmicos. Já na faixa de 800  $cm^{-1}$  a 1200  $cm^{-1}$ , cujos modos vibracionais são característicos das ligações de alongamento simétrico dos oxigênios não ligantes (Si-O), os autores relatam que há um estreitamento do pico em 1060  $cm^{-1}$  com o aumento do tempo de

tratamento térmico. Este comportamento é esperado, pois a estrutura cristalina do BS2 tem um pico fino em  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Além disso também ocorre a diminuição do pico observado em aproximadamente  $900\text{ cm}^{-1}$  [27,34].

A região de  $800\text{ cm}^{-1}$  até  $1200\text{ cm}^{-1}$  apresenta outros modos vibracionais, como pode ser visto na figura 2. Nesta figura podemos ver toda a região dos modos vibracionais Raman relacionados às ligações  $Q^n$  dos tetraedros de sílica, onde  $n$  é o número de oxigênios compartilhados com outros tetraedros. As vibrações associadas ao  $Q^1$  estão na faixa de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ , já as ligações  $Q^2$  estão entre  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , a  $Q^3$  de  $1000\text{ cm}^{-1}$  até  $1100\text{ cm}^{-1}$  e se soma às vibrações  $Q^4$ , que estão acima de  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

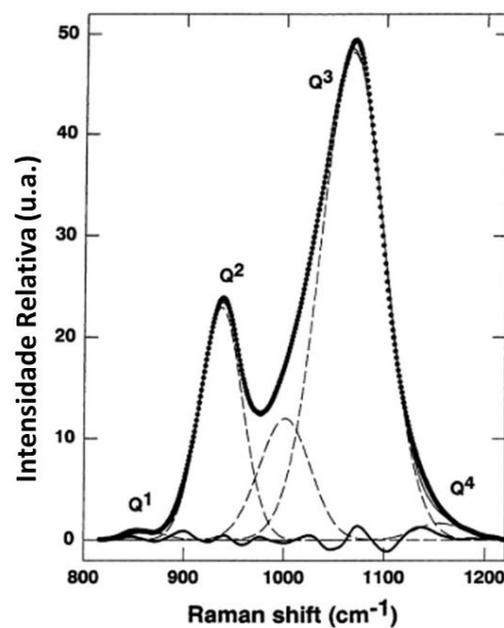


Figura 2. Região do espectro Raman das vibrações relacionadas aos  $Q^n$  do BS2. Adaptado [21].

Na figura 3 está a representação dos distintos  $Q^n$ , onde o  $Q^0$  é um tetraedro de silício com os 4 oxigênios,  $Q^1$  é um tetraedro onde um de seus oxigênios está ligado a outro tetraedro, a  $Q^2$  o tetraedro tem dois de seus oxigênios compartilhados com outros 2 tetraedros, a  $Q^3$  é um tetraedro com três oxigênios compartilhados a 3 tetraedros e a  $Q^4$  é um tetraedro com todos os seus oxigênios ligados a 4 tetraedros distintos. Usando esta representação de  $Q^n$ , vemos que a vibração relacionada à ligação  $Q^0$  não aparece para o vidro dissilicato de bário, isto porque o bário, devido a suas características eletrônicas, faz ligações muito fortes com o oxigênio, fazendo com que os tetraedros tenham que compartilhar ligações [14,23]. Porém, para outros silicatos que não apresentam ligações tão fortes com o oxigênio quanto o bário, pode haver a formação do  $Q^0$ .

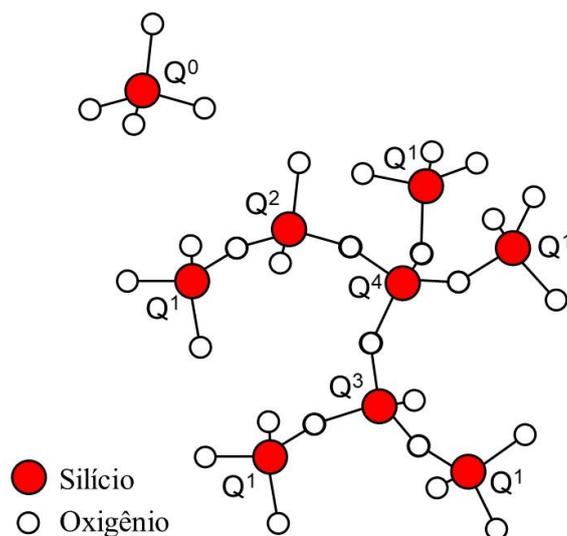


Figura 3. Representação das ligações  $Q^n$  dos tetraedros de silício.

Esta análise dos  $Q^n$  é interessante para entender o comportamento de sistemas silicatos em diferentes condições experimentais. Em alta pressão, os tetraedros de sílica podem sofrer deformações nos ângulos de ligação, formar novos modos, além de apresentar deslocamentos destes modos vibracionais [35–38].

No caso de amostras cristalizadas pode haver uma melhor definição dos picos Raman em função do tempo de tratamento térmico, devido à maior organização da estrutura [27,34], a fase formada na cristalização pode fazer com que haja deslocamentos nestes picos [29,30].

## 2.4. ESTUDO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS EM ALTA PRESSÃO

Estruturas vítreas e seus processos de densificação e cristalização em condições de alta pressão vem sendo amplamente investigados ao longo dos anos [13,14,36,38–45]. Estudos realizados por Bridgman et al. [13] apontaram que vidros, por possuírem liberdade estrutural, apresentam mudanças permanentes na estrutura e nas propriedades após serem submetidos a alta pressão. Buchner et al. [40–45] utilizaram a vitrocerâmica dissilicato de lítio de composição estequiométrica (LS2) ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), que também possui nucleação homogênea no volume e cristalização estequiométrica, para investigar o efeito da pressão na estrutura e propriedades desse vidro. Os autores demonstraram que o vidro, quando submetido a alta pressão, sofre mudanças na temperatura de transição vítrea e cristalização e, em pressões da ordem de 7,7 GPa e temperatura ambiente, ocorre a formação de poliamorfismo [41,42]. O tratamento térmico realizado simultaneamente com aplicação de alta pressão mostrou a cristalização de fases distintas das observadas em pressão atmosférica, como, por exemplo, o

metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) [43]. Além das mudanças estruturais, as propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade, aumentam quando submetidos a alta pressão e temperatura, assim como o índice de refração da vitrocerâmica [44,45]. Outros autores [14,36,39] também utilizaram o dissilicato de lítio para investigar o efeito da pressão, eles reportam mudanças significativas na estrutura, nucleação e crescimento de cristais. Fuss et al. [14,36,39] relataram em seus trabalhos que a pressão pode induzir a nucleação de cristais [14], afetar a taxa de crescimento de cristais [39] e modificar os modos vibracionais Raman das ligações Si-O de maneira significativa [36]. Kitamura et al. [38] relataram que há densificação permanente no vidro dissilicato de lítio, e essa densificação afeta os ângulos de ligação nos tetraedros de sílica e os modos vibracionais Raman. Outros sistemas também são estudados em alta pressão, como o dissilicato de sódio. Este, quando submetido a alta pressão, forma cadeias com maior número de silícios e oxigênios, pode formar estruturas com maior coordenação do silício em alguns experimentos, com pressão de aproximadamente 9 GPa e temperaturas que variam de 900 °C até 1200 °C, por tempos de 6 a 24 h. [46]. Um estudo realizado com o monocristal de silicato de cálcio em alta pressão mostrou que os tetraedros de sílica podem assumir uma forma piramidal com cinco oxigênios, em pressão de 10 GPa e 1500 °C [47]. Vidros feitos apenas com sílica em experimento realizados em pressões de até 3,95 GPa e temperatura de 530 °C, apresentam densificação permanente em alta pressão, mudanças nos modos vibracionais Raman, na região dos oxigênios não ligantes Si-O [48]. Os estudos realizados com vidros silicatos em alta pressão, ainda não contemplam investigações sobre o efeito da pressão na estrutura e propriedades do dissilicato de bário.

Neste contexto, e não havendo pesquisa sobre o dissilicato de bário em alta pressão, este trabalho se propõe a investigar o efeito da pressão na formação e estabilidade de fases, alterações nos modos vibracionais, cinética de cristalização e propriedades do vidro e da vitrocerâmica dissilicato de bário.

## **2.5. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

Esta dissertação tem por objetivo geral investigar o efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário. O estudo busca contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos de nucleação e crescimento de cristais no dissilicato de bário estequiométrico em condições extremas de pressão e/ou temperatura. Com a realização de um estudo sistemático, o vidro BS2 foi submetido a alta pressão e/ou a tratamentos térmicos em diferentes condições experimentais, a fim de investigar o efeito da alta pressão sobre a

estrutura, modos vibracionais, propriedades mecânicas e térmicas da vitrocerâmica formada em condições extremas.

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Identificar através de DTA, as propriedades térmicas do BS2 e do BS2 submetido a alta pressão e temperatura ambiente.
- Investigar a cristalização do BS2 em pressão atmosférica.
- Verificar as estruturas das vitrocerâmicas formadas em condições extremas de pressão e temperatura para este sistema;
- Investigar o efeito da alta pressão nos modos vibracionais do dissilicato de bário;
- Estudar o efeito da alta pressão e alta temperatura nos modos vibracionais do dissilicato de bário;
- Comparar as vitrocerâmica BS2 formada em pressão atmosférica com a vitrocerâmica BS2 formada em alta pressão;
- Investigar as propriedades mecânicas do dissilicato de bário submetido a condições extremas de pressão e/ou temperatura;

Ainda, objetiva-se comparar a diferença das propriedades estruturais, mecânicas, e térmicas com a vitrocerâmica tratada termicamente em pressão atmosférica para evidenciar a transformação nas características do material em função da pressão.

### **3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **3.1. PREPARAÇÃO DO VIDRO**

O vidro dissilicato de bário ( $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) foi preparado em sua composição estequiométrica  $33,3\text{BaO} \cdot 66,7\text{SiO}_2$  (mol%), utilizando os reagentes carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3 \geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2 \geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich) disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA). Os reagentes foram previamente secados em uma estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 4 h para eliminar a água e, na sequência, pesados nas proporções corretas para obter 20 g do vidro. Estes reagentes foram misturados manualmente durante 15 minutos, de modo a obter a homogeneização.

A mistura dos reagentes foi colocada em um cadinho de platina e submetida a uma rampa para fusão, que consistiu em duas etapas. A primeira etapa tem por objetivo promover a liberação do  $\text{CO}_2$ , que foi realizada em uma temperatura de  $1350^\circ\text{C}$  por 15 h. A segunda etapa

da rampa é elevar a temperatura a fim de promover a fusão dos reagentes, que foi realizada em 1550 °C por 3 h. Quando retirado do forno, o líquido foi vertido e prensado entre duas placas de aço inox, foi quebrado e refundido por mais 0,5 h à mesma temperatura, e refeito o processo de resfriamento entre placas de aço inox, a fim de obter um resfriamento rápido e uniforme, evitando a cristalização e obtendo um vidro visualmente transparente, homogêneo e sem bolhas de ar.

O lote de vidro obtido passou por um tratamento térmico para alívio de tensões (*annealing*) provenientes do processo de resfriamento. A temperatura utilizada para este processo foi de 600 °C por 3 h, seguido de um resfriamento lento dentro do forno até a temperatura ambiente (~25 °C), o procedimento foi realizado utilizando um forno mufla da marca Lavoisier. A temperatura de *annealing* utilizada é abaixo da transição vítrea ( $T_g$ ) e tem por objetivo, além de aliviar tensões residuais do processo de resfriamento, evitar o processo de nucleação. As condições de *annealing* foram determinadas de acordo com o trabalho realizado por Rodrigues [49].

### 3.2. ALTA PRESSÃO

A técnica de alta pressão utilizada neste trabalho consiste em aplicar pressão em um material de maneira quase hidrostática, por meio da aplicação de uma força mecânica de forma uniaxial. A pressão é transmitida ao material através de um meio transmissor de pressão de modo mais hidrostático possível. Os experimentos em alta pressão foram realizados em câmaras de perfil toroidal, que possuem alta resistência mecânica e propriedades térmicas adequadas, que permitem chegar em pressões da ordem de 8 GPa e temperatura desde a ambiente até aproximadamente 2000 °C. A figura 4.a mostra uma representação esquemática da célula de reação/processamento utilizada neste trabalho [50–52].

Nesta configuração a amostra é confinada em uma célula de reação/processamento, de modo a garantir que a pressão aplicada seja a mais hidrostática possível e que seja possível aplicar temperatura. A célula de reação é colocada dentro da gaxeta que funciona como um selo mecânico e dá sustentação mecânica ao sistema, na figura 4.b é representado um esquema onde é mostrado a gaxeta, a célula de reação e as câmaras toroidais [50–52].

As gaxetas, que são material cerâmicos com a função de selo mecânico. Estas são produzidas a partir da compactação de pó de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), misturado com 15% de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 20% de álcool polivinílico (PVA). Este pó deve ter uma humidade de 4% e é compactado com pressão de 0,2 GPa, em uma matriz adequada para obter uma gaxeta com

altura 9,8 mm. Após a compactação as gaxetas são secas em estufa a 100 °C por exatamente 1 h, e guardadas em ambiente isolado, mais detalhes de sua produção podem ser encontrados em [50].

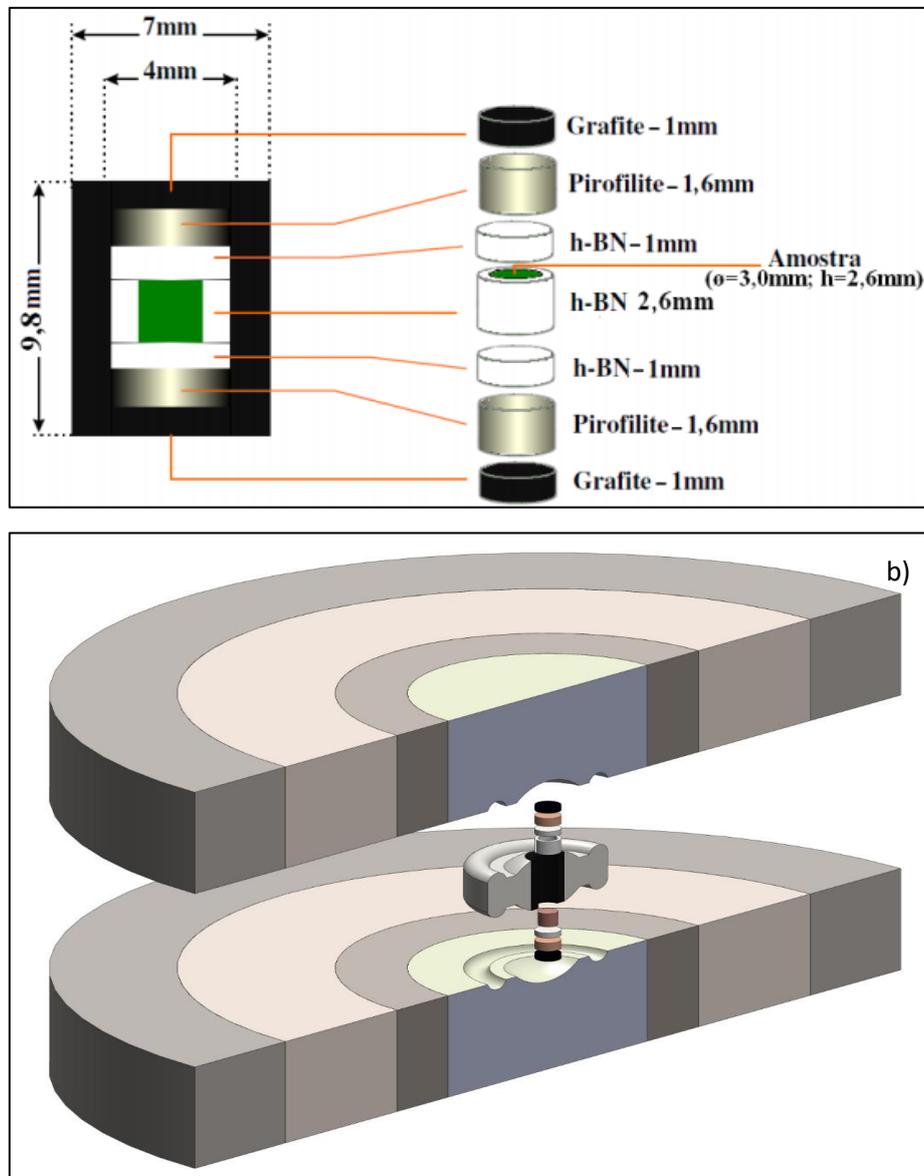


Figura 4. a) Modelo esquemático da célula de reação [53]. b): Vista explodida de um corte da célula de reação/processamento, gaxeta e as câmaras toroidais.

A parte mais externa da célula de reação é um cilindro de grafite, que é fechado com duas tampas cilíndricas de grafite. Por este cilindro passa uma corrente elétrica que por efeito Joule aquece a amostra, quando há necessidade de aquecer a amostra simultaneamente à aplicação de alta pressão. Abaixo das tampas de grafite são colocadas as tampas de pirofilita, com a função de auxiliar na sustentação mecânica da célula de reação/processamento e transmitir força aplicada pela prensa. Logo abaixo da pirofilita encontra-se a cápsula de nitreto

de boro hexagonal (h-BN), onde a amostra é colocada em seu interior. A função desta capsula é ser um transmissor de pressão, o que torna o meio mais hidrostático, e tem a função de isolar eletricamente e ser inerte quimicamente para não reagir com a amostra. É importante destacar que este método de aplicação de pressão permite um volume de aproximadamente  $73 \text{ mm}^3$  [50–52].

Para os experimentos em alta pressão foi utilizada uma prensa hidráulica de 400 Tonf para a aplicação de força no conjunto gaxeta e célula de reação/processamento, de modo a obter uma pressão de até 7,7 GPa. Acoplado à prensa, há um variador de tensão (Variac) que pode gerar uma corrente de até 1000 A, para aplicar a temperatura no interior da célula de reação. Os experimentos consistiram em elevar a pressão em valores da ordem de GPa, previamente calibrados, e quando necessário, elevar a temperatura a valores que variam da temperatura ambiente até a temperatura desejada, no caso deste trabalho, até  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.2.1. Calibração de Pressão**

A calibração de pressão é feita por uma relação de força aplicada pela prensa em função da pressão na amostra. Uma relação de força aplicada dividida pela área da amostra não é suficiente, devido à complexidade envolvida no sistema.

É necessário realizar um experimento de calibração, que é realizado baseado na mudança da resistividade elétrica, da estrutura cristalina formada, em função da pressão de um material de referência. Este material apresenta mudança na resistividade elétrica em um valor de pressão específico e conhecido. Os materiais usados como referência neste trabalho foram o bismuto e yttérbio, onde o bismuto apresenta transição de fase em 2,5 GPa e 7,7 GPa, e o yttérbio em 4,0 GPa [54].

A figura 5.a apresenta esquematicamente como é montado o calibrante, e a figura 5.b mostra uma vista detalhada da montagem do mesmo. Para que seja possível observar a transição de fase do material usado como referência, é necessário que uma corrente elétrica passe pelo calibrante, que está em contato elétrico com o grafite através dos contatos de cobre, e isolado do restante da célula de reação.

Como mostrado na figura 5.a, a parte superior é isolada eletricamente da parte inferior, para se ter certeza de que a corrente está passando pelo calibrante. O sinal que é observado para determinar a calibração é a diferença de potencial que varia com a mudança da resistividade elétrica do calibrante, quanto maior a aplicação de força que a prensa exerce sobre a amostra,

no experimento, a pressão aumenta até que haja a mudança abrupta na resistividade elétrica do calibrante, e pode ser visto com a variação de tensão, como visto na figura 6.

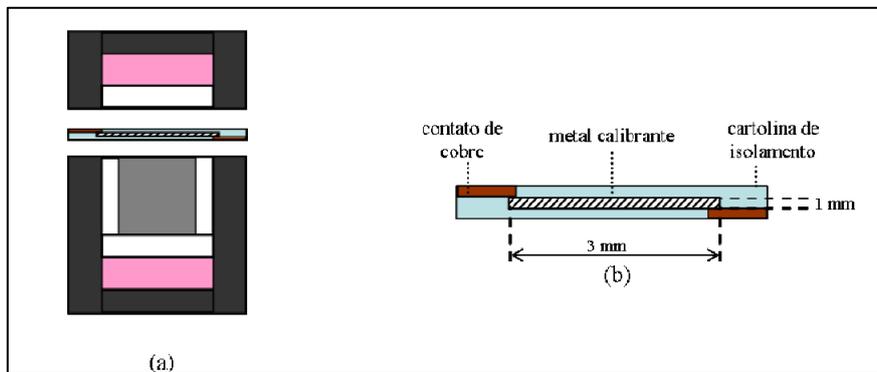


Figura 5. a) Esquema da célula de reação com a montagem do calibrante. b) Vista detalhada da montagem do calibrante [55].

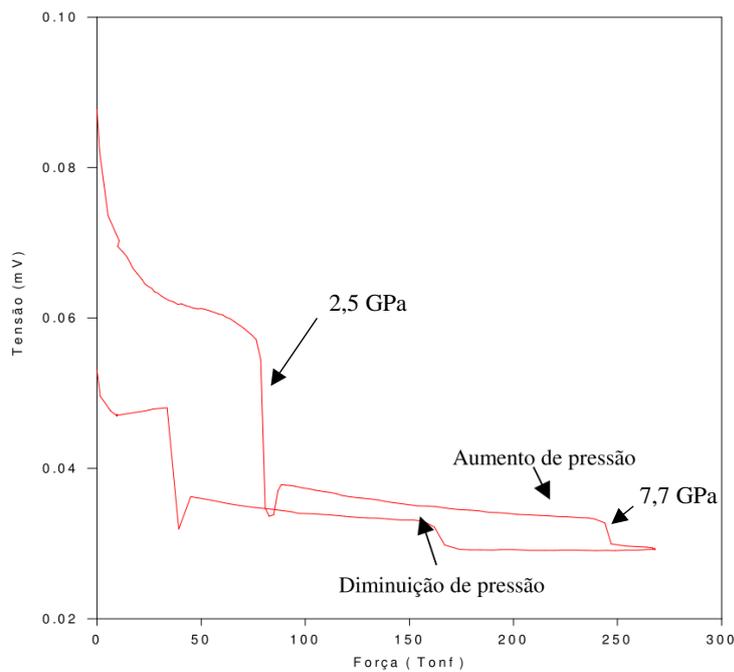


Figura 6. Gráfico de tensão em função da pressão aplicada no calibrante de Bi [50].

Nesta figura, podemos observar dois pontos de transição, para o bismuto como calibrante, correspondente às pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa. Pode ser observado também que com o alívio da força aplicada, ocorre a recuperação das transições de fase, porém em um valor menor de força.

Cabe ressaltar que a calibração precisa ser realizada para cada material e para cada lote de gaxeta que é produzido devido as particularidades de cada amostra e devido ao processo de fabricação das gaxetas.

### 3.2.2. Calibração de Temperatura

Após realizar a calibração de pressão para os valores de pressão 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa, é necessário realizar a calibração de temperatura nestes respectivos valores de pressão. A calibração de temperatura é feita utilizando um termopar para verificar a relação de potência aplicada em função da temperatura observada na amostra.

A gaxeta juntamente com a célula de reação são montadas e furadas em dimensões específicas, para que seja possível posicionar o tubo de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e passar o termopar em seu interior, com o objetivo do termopar ficar no centro da amostra, como ilustrado na figura 7. O primeiro passo da calibração de temperatura é elevar a pressão até o valor desejado, em seguida é aplicado a temperatura, com a passagem de corrente elétrica pelo forno resistivo de grafite, com o auxílio de um Variac de potência.

Neste momento o termopar mede a diferença de potencial, na junção do centro da amostra, e é convertido para o valor de temperatura correspondente. A partir dessas informações é feita uma relação entre a potência aplicada e a temperatura medida, e durante todo o processo a pressão é mantida no valor estabelecido [50].

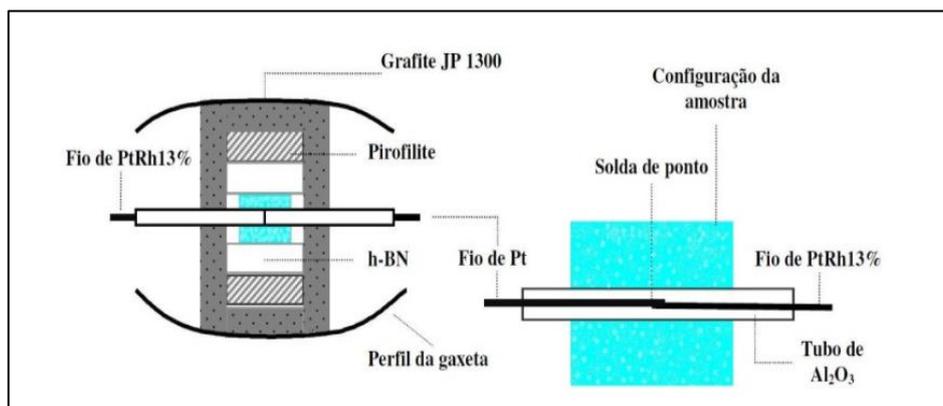


Figura 7. Esquema da célula de reação com a montagem do termopar [56].

Após calibração de pressão e temperatura, os experimentos podem ser realizados. Em um primeiro momento, eleva-se a pressão, em temperatura ambiente, até os valores desejados e, em um segundo momento, eleva-se a temperatura com a passagem de corrente elétrica pelo

forno resistivo de grafite, com o auxílio do Variac de potência [50], e as condições de pressão e temperatura devem ser mantidas e controladas durante todo o período do experimento.

### 3.3. CARACTERIZAÇÕES

A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para identificar as temperaturas características do vidro, como a  $T_g$  e as temperaturas de cristalização  $T_c$  e, a partir desta análise, escolher as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos e planejar os experimentos realizados em pressão atmosférica e em alta pressão.

Após os experimentos realizados tanto em alta pressão quanto em pressão atmosférica, foi utilizada a técnica de difração de raios X para identificar as fases formadas. Foi utilizado um Difrátometro Siemens, Kristalloflex D500. A medida foi realizada em pó e em monólito, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . As medidas foram realizadas de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  com 0,05 por passo e tempo de contagem de 1 s, a geometria utilizada foi  $\theta - 2\theta$ .

Os espectros Raman foram obtidos usando um laser He-Ne com potência nominal de 10 mW e comprimento de onda de  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . Espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iHR 320 conectado a um CCD (charged coupled device) resfriado por nitrogênio líquido que utiliza um filtro Super Notch Plus para eliminar a excitação a laser. Utilizamos a espectroscopia Raman para investigar os modos vibracionais do vidro e das vitrocerâmicas formadas em diferentes condições de pressão e temperatura.

A caracterização mecânica das amostras, para obter o módulo de elasticidade,  $E_{IT}$ , e o valor de dureza,  $H_{IT}$ , foi realizada pela técnica de indentação instrumentada com um Ultra microdurômetro Shimadzu DHU - 211S. A carga utilizada foi de 400 mN por um tempo de 10 s em carga máxima, a ponta utilizada foi a Berkovich, os valores foram obtidos pelo método de Oliver e Pharr [57].

Para microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico metalográfico Axiotech com lente de 5X, 10X, 20X e 50X, para fazer imagens dos cristais e das indentações geradas no processo de medição de propriedades mecânicas.

### 3.4. METODOLOGIA E FLUXOGRAMA

O diagrama abaixo (figura 8) apresenta de forma simplificada as etapas realizadas no trabalho. Após a caracterização inicial do vidro por DTA e DRX, as amostras foram cortadas e

retificadas a fim de obter amostras cilíndricas, nas dimensões necessárias para os experimentos em alta pressão (ver fig. 4.a).

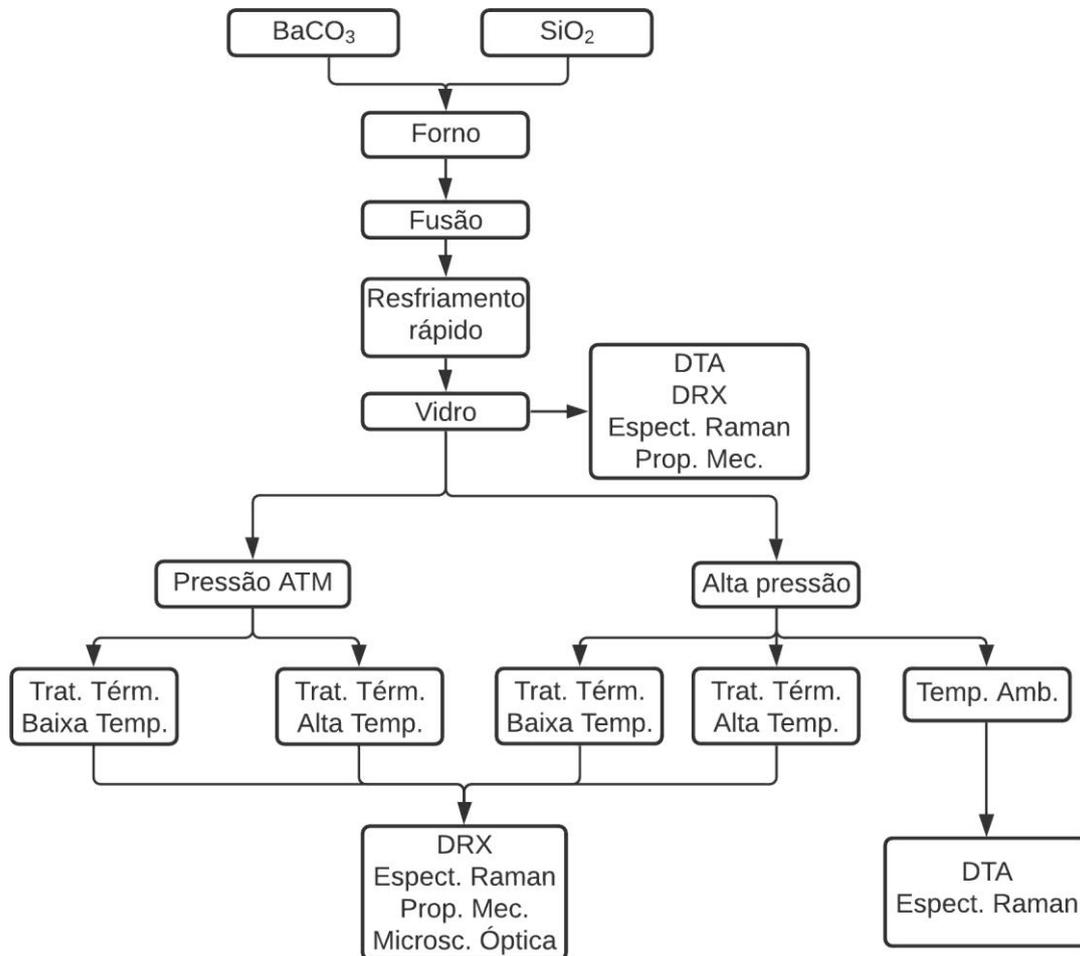


Figura 8. Diagrama esquemático dos experimentos e caracterizações utilizados neste trabalho.

Na sequência, o vidro BS2 foi submetido a tratamentos térmicos controlados, a fim de formar vitrocerâmicas em pressão atmosférica (ATM) e em alta pressão. As temperaturas foram escolhidas a partir das medidas de análise térmica e de dados obtidos da literatura, de modo a investigar a formação de diferentes fases do material em diferentes temperaturas e pressões.

Para comparar os resultados obtidos nas amostras de pressão atmosférica com as amostras submetidas às diferentes pressões, as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos em pressão atmosférica e em alta pressão, foram as mesmas, além disso, foi investigado o efeito somente da pressão, sem aplicação de temperatura no vidro, através de DTA e espectroscopia Raman.

Em síntese, a tabela 01 mostra as condições experimentais utilizados neste trabalho. A primeira coluna representa a abreviação para cada condição que será utilizada ao longo dos

resultados e discussões. A coluna 2 mostra os valores de pressão utilizados. A coluna 3, a primeira temperatura de tratamento térmico, utilizada para nucleação das fases cristalinas, com exceção dos vidros submetidos apenas à alta pressão e temperatura ambiente. Na coluna 4 é mostrado o tempo em que o experimento permanece na primeira temperatura de tratamento (nucleação). As colunas 5 e 6 mostram a segunda temperatura de tratamento térmico, crescimento e o tempo de permanência nesta temperatura, respectivamente.

Tabela 01. Condições experimentais e abreviações das amostras. TA- Temperatura ambiente, BT =710 °C por 2 h + baixa temperatura 860 °C por 30 min, AT = 710 °C por 2 h + alta temperatura 960 °C por 30 min.

Abreviação	Pressão	Temperatura 1 (°C)	Tempo 1	Temperatura 2 (°C)	Tempo 2 (h)
BS2	ATM	Ambiente	-	-	-
2,5 GPa TA	2,5 GPa	Ambiente	5 min	-	-
4,0 GPa TA	4,0 GPa	Ambiente	5 min	-	-
7,7 GPa TA	7,7 GPa	Ambiente	5 min	-	-
ATM BT*	ATM	710	2 h	860	1
ATM AT*	ATM	710	2 h	960	1
ATM BT	ATM	710	2 h	860	0,5
ATM AT	ATM	710	2 h	960	0,5
2,5 GPa BT	2,5 GPa	710	2 h	860	0,5
2,5 GPa AT	2,5 GPa	710	2 h	960	0,5
4,0 GPa BT	4,0 GPa	710	2 h	860	0,5
4,0 GPa AT	4,0 GPa	710	2 h	960	0,5
7,7 GPa BT	7,7 GPa	710	2 h	860	0,5
7,7 GPa AT	7,7 GPa	710	2 h	960	0,5

Após as amostras serem submetidas às condições listadas na tabela 01, elas foram analisadas por DRX, espectroscopia Raman e DTA. As amostras submetidas a pressão e temperatura foram analisadas tanto na superfície quanto no volume. As análises no volume ocorreram após o desgaste da superfície com lixas. Após as medidas na superfície, as amostras em forma de monolito foram polidas. Para isso, foi utilizado lixas de carbetto de silício com granulometria de 500, 600, 800, 1000, 1200 mesh e acabamento com óxido de cério. O DRX foi realizado nesta etapa para obter informações do volume da amostra. A espectroscopia

Raman também foi medida na superfície e no volume, e como esta técnica é pontual, para obter maiores detalhes e ter uma melhor representatividade, a espectroscopia Raman foi realizada em diferentes pontos da amostra, como é representado na figura 9.

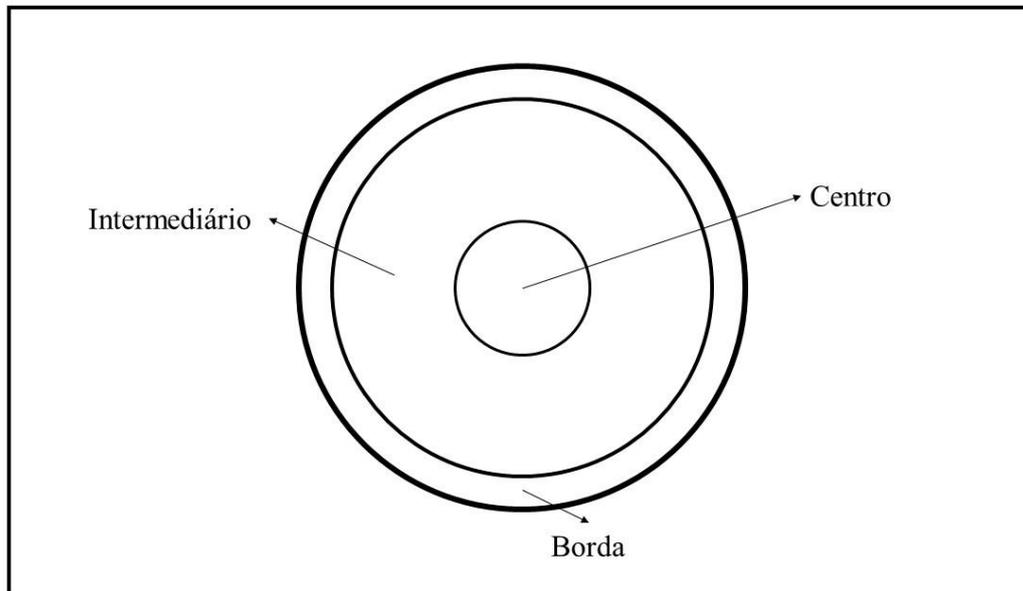


Figura 9. Esquema dos locais das medições da espectroscopia Raman.

Com a preparação da superfície também foi possível realizar o teste de indentação instrumentada para obter os valores das propriedades mecânicas, como dureza ( $H_{IT}$ ) e módulo de elasticidade ( $E_{IT}$ ).

Após as medidas de propriedades mecânicas e espectroscopia Raman, a microscopia óptica foi utilizada a fim de visualizar os cristais formados. Para isso, além do processo de polimento, as amostras foram atacadas quimicamente com uma solução ácida, com concentração 0,2HF/0,6HCl (vol%) por períodos que variam de 15 s a 60 s, a fim de promover maior contraste entre a matriz vítrea e os cristais formados, as imagens dos cristais e das indentações foram obtidas por um microscópio óptico.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 10 mostra o DRX do vidro BS2, após ser produzido conforme descrito na seção 2.1, a fim de confirmar que o processo de fusão resultou em um sólido com estrutura amorfa, que caracteriza um vidro. O difratograma da amostra BS2, apresenta um halo largo próximo a  $2\theta = 25^\circ$ , sem a presença de picos finos, caracterizando assim uma estrutura amorfa.

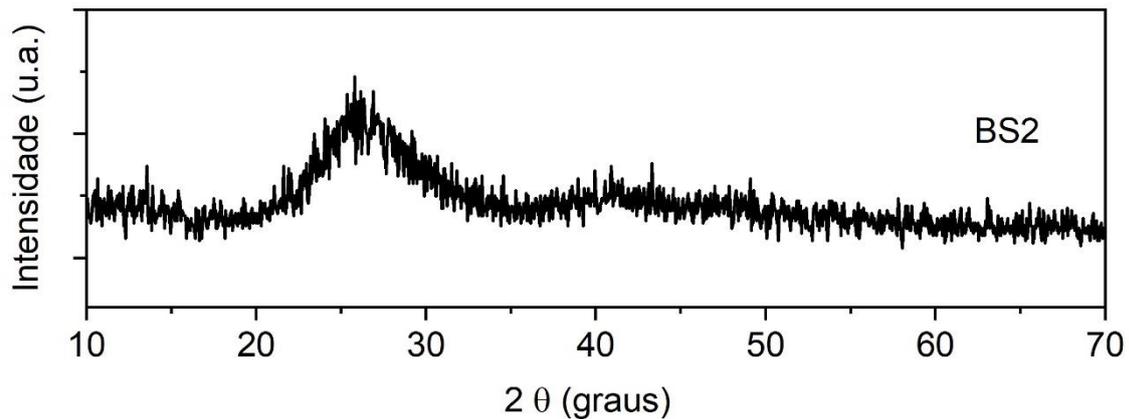


Figura 10. Difratograma do vidro BS2.

#### 4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Na figura 11 são mostrados os resultados de DTA obtidos para o vidro BS2 e para os vidros submetidos a pressões de 2,5 GPa TA, 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA. Nesta figura, a medida de DTA do vidro de partida revela três eventos térmicos. O primeiro evento é a transição vítrea ( $T_g$ ) que ocorre em 705 °C. Este resultado está em acordo com os resultados encontrados na literatura para esta composição (700 °C)[58] (706 °C)[31] (710 °C)[29,59] (696 °C)[24]. Outros autores relatam que a  $T_g$  para o BS2 ocorre em 690 °C [7,12,25–27,32,34], a diferença entre os valores de  $T_g$  pode estar associada ao processo de produção do vidro. Ainda na figura 11, o segundo evento térmico corresponde à primeira temperatura de cristalização ( $T_{c1}$ ). O início do pico de cristalização foi identificado em  $T_{c1} = 850$  °C e o máximo em 900 °C ( $T_{c1p}$ ), o que está próximo do resultado de Moulton et al. [34] que se inicia em 853 °C. O terceiro evento térmico corresponde ao segundo pico exotérmico  $T_{c2}$  que inicia em  $T_{c2} = 937$  °C, com seu máximo em 996 °C ( $T_{c2p}$ ), e é corroborado pelos trabalhos (1000°)[32,58].  $T_{c2}$  possui apenas uma divergência em relação aos trabalhos relatados por [24,25] cujo máximo ocorre em 940 °C e 943 °C, respectivamente. Há ainda discussões sobre a natureza deste terceiro evento térmico, pois este pode estar associado a uma transformação polimórfica ou à cristalização [24,25].

As amostras de vidro BS2 submetidas a altas pressões e temperatura ambiente (2,5 GPa TA, 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA), após os experimentos em pressão, foram submetidas a medidas de DTA com mesma taxa de aquecimento utilizada para o vidro BS2, estes resultados também são mostrados na figura 11. As amostras apresentam os mesmos eventos térmicos ( $T_g$ ,  $T_{c1}$ ,

Tc<sub>2</sub>.) que a amostra BS2, entretanto, pequenas diferenças nos valores de temperatura são observadas.

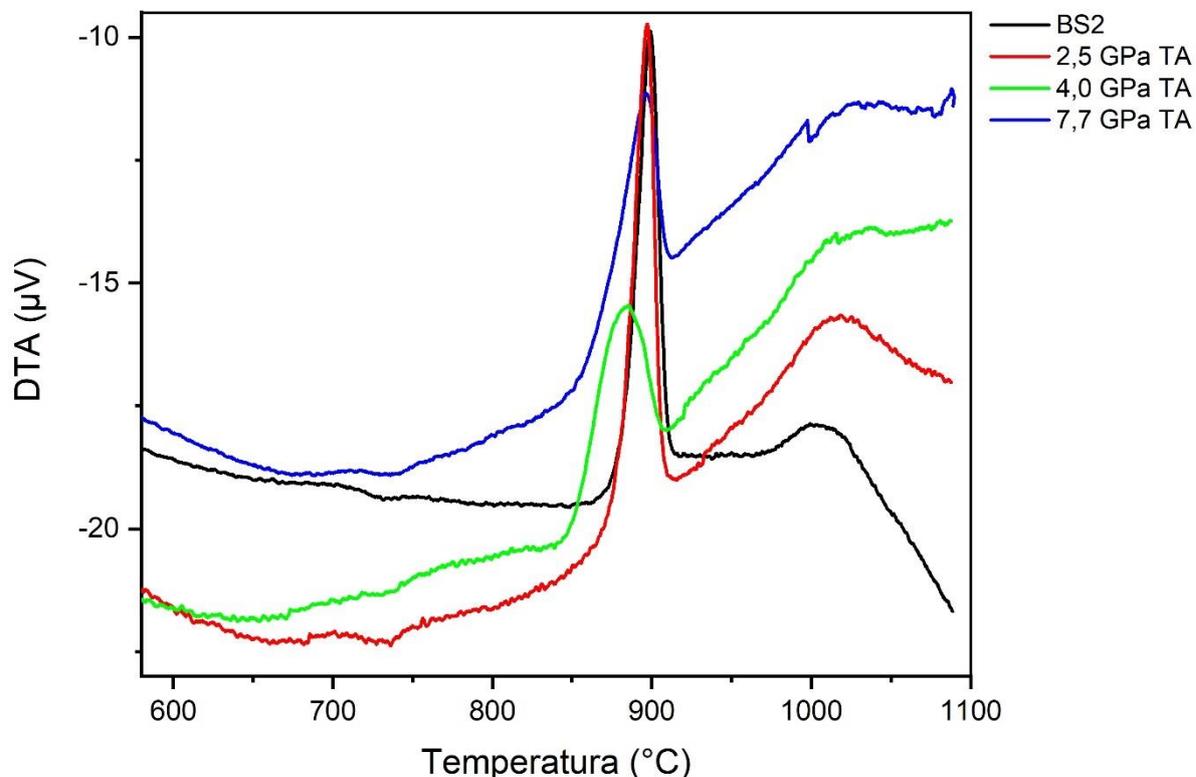


Figura 11. DTA do vidro (BS2) e do vidro submetido a 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa a temperatura ambiente. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

A T<sub>g</sub> para a amostra submetida a 2,5 GPa TA foi identificada em 703 °C. Já para as amostras submetidas a 4,0 GPa TA e a 7,7 GPa TA, houve um deslocamento da T<sub>g</sub> para temperatura mais elevada, identificado em 720 °C. Não há resultados na literatura do BS2 em alta pressão para comparação. Outras composições, por exemplo o dissilicato de lítio, resultados apresentados por Buchner et. al. [15] mostram que quando o vidro dissilicato de lítio for submetido previamente a alta pressão há um achatamento na região da T<sub>g</sub>, com o BS2 o achatamento não foi observado. Ainda na figura 11 o valor do pico de cristalização T<sub>c1</sub> teve um deslocamento para temperaturas menores conforme o aumento da pressão, tendo seu início em 840 °C, 839 °C, 830 °C para as amostras submetidas a 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa, respectivamente. Esse deslocamento é resultado da densificação do material que leva a mudanças estruturais, o que indica que o processo em alta pressão contribui para a cinética de cristalização, sendo necessário menor temperatura para este processo ser iniciado. O segundo

pico exotérmico, não está bem definido para as amostras 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA, no entanto, o comportamento é muito semelhante. Isso indica que a partir de 2,5 GPa este pico sofre grande influência da alta pressão, já no caso de 2,5 GPa TA este pico aparece mais definido em comparação com as demais amostras submetidas a alta pressão.

Na tabela 02 é apresentado o comparativo dos valores encontrados para os eventos térmicos no vidro BS2 e as das amostras submetidas a 2,5 GPa TA, 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA.

Tabela 02 – Valores de  $T_g$ ,  $T_{c1}$ ,  $T_{c1p}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{c2p}$ , obtidos por DTA para os vidros BS2, 2,5 GPa TA, 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA. Taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

Amostra	$T_g$ °C	$T_{c1}$ °C	$T_{c1p}$ °C	$T_{c2}$ °C	$T_{c2p}$ °C
BS2	705	850	900	960	1000
2,5 GPa TA	703	840	897	970	1018
4,0 GPa TA	720	839	885	920	1036
7,7 GPa TA	720	830	896	967	1030

Após identificar as temperaturas características do vidro BS2 e investigar o efeito da pressão em  $T_g$ ,  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$ , dois conjuntos de amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, conforme tabela 01, a fim de investigar a cristalização deste sistema vítreo em diferentes condições de pressão e temperatura, ou seja, transformar o vidro em vitrocerâmica. O efeito da pressão na estrutura, modos vibracionais e sua influência nas propriedades mecânicas foram investigados com este conjunto de amostras.

## 4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados de DRX foram agrupados de acordo com a temperatura de tratamento térmico e região de medição, como descrito na seção 3.7. Primeiramente são discutidos os resultados obtidos para o volume.

### 4.2.1. Volume BT

A figura 12 mostra os difratogramas obtidos para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos BT, BT\* em diferentes condições de pressão. Nesta figura o difratograma referente ao tratamento térmico BT apresenta um halo amorfo, assim como o vidro de partida

que está representado em vermelho. Neste caso (BT) não foi possível verificar a estrutura cristalina formada com o tratamento térmico realizado em pressão atmosférica, sendo necessário aumentar o tempo na temperatura de crescimento de cristais para a condição BT\*, para obter melhora nos picos da vitrocerâmica e indícios da fase formada.

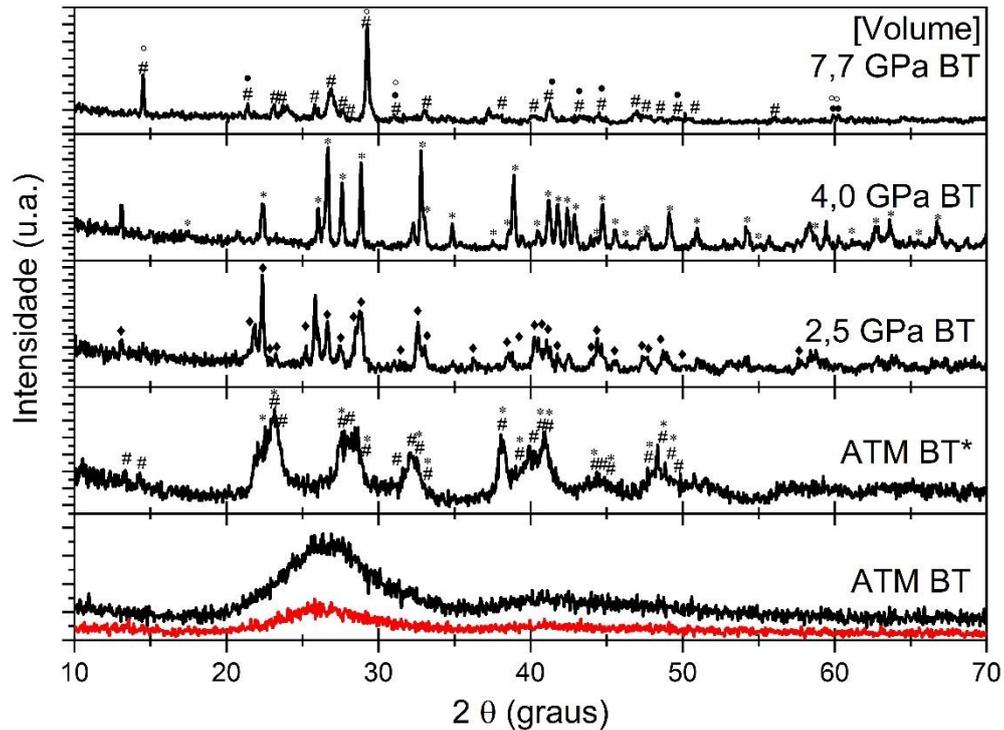


Figura 12. DRX do vidro BS2 (vermelho) e das amostras de BS2 submetidas a diferentes condições de P, T, t. ATM BT\*, 2,5 GPa BT, 4,0 GPa BT, 7,7 GPa BT. Padrões de DRX, #  $Ba_6(Si_{10}O_{26})$ , \*  $Ba_2(Si_4O_{10})$  ortorrômbico, ♦  $Ba_2(Si_4O_{10})$  monoclinico, •  $BaSiO_3$ , ° Coesita ( $SiO_2$ ). OBS. BT = 710 °C por 2h seguido por 860 °C por 0,5h. BT\* = 710 °C por 2h seguido por 860 °C por 1h.

A amostra ATM BT\* apresenta características de uma vitrocerâmica, pois existe picos mais definidos, mas ainda largos, com halos amorfos. As prováveis estruturas formadas foram identificadas como sendo a fase monoclinica  $Ba_6(Si_{10}O_{26})$  (PDF 010-83-1444) e a fase ortorrômbica  $Ba_2(Si_4O_{10})$  (PDF 010-83-1445).

A fase monoclinica é uma fase não estequiométrica e já foi relatada para a vitrocerâmica BS2 por Nakanishi et al. [32] e Herrmann et al. [58]. Já a fase ortorrômbica  $Ba_2(Si_4O_{10})$  (PDF 010-83-1445) foi relatada por Araujo et al. [24], Rodrigues et al. [12] e Moulton et al. [27].

A presença de duas fases pode ser explicada devido ao fato de a estrutura monoclinica, que é a primeira a cristalizar, evoluir para a estrutura ortorrômbica com o aumento do tempo de tratamento térmico, como relatado por Ramsden e James [26].

O difratograma da amostra submetida a 2,5 GPa e simultaneamente ao tratamento térmico BT, também pode ser visualizado na figura 12. Nela é identificada a fase monoclinica estequiométrica de alta temperatura  $Ba_2Si_4O_{10}$  (PDF 010-71-0797). Esta fase já foi relatada por Araujo et al. [24] em tratamento térmico até 900 °C realizado num forno DSC, em condições de pressão atmosférica. É possível notar também que os picos no difratogramas estão melhor definidos em relação à amostra BT\* em ATM, indicando que o experimento em 2,5 GPa, favoreceu a cristalização desta fase.

O favorecimento da cristalização pela alta pressão já foi relatado por Buchner et al. [45] no sistema dissilicato de lítio (LS2). Cabe ressaltar que a cristalização favorecida no sistema LS2 foi observada em 4,0 GPa [45]. Resultados obtidos neste trabalho indicam que o favorecimento da cristalização do dissilicato de bário com a pressão já é observado em 2,5 GPa. Este fenômeno ocorre devido ao potencial que a aplicação de pressão tem sobre a formação e o crescimento de cristais, a aplicação de alta pressão muda a ordem de curto alcance, organizando localmente as estruturas, e aumenta a energia sobre o sistema, quando combinado com temperatura há mobilidade suficiente para favorecer a cristalização [39,60].

Quando o experimento com o BS2 é realizado em 4,0 GPa BT, podemos ver que os picos de DRX apresentam uma melhor definição (ver fig. 12), e cristalizam na fase ortorrômbica e estequiométrica  $Ba_2(Si_4O_{10})$  (PDF 010-83-1445), também obtida em ATM. A cristalização é favorecida pela aplicação de 4,0 GPa e BT e este comportamento é relatado na literatura para o dissilicato de lítio quando submetido a tratamento térmico em pressões de 4,0 GPa, a cristalização da fase estequiométrica é altamente favorecida [45].

A figura 12 ainda mostra o difratograma da amostra 7,7 GPa BT. Nele podemos observar que a estrutura cristalina formada é muito distinta das obtidas em pressões menores. As fases cristalinas formadas nesta amostra são  $BaSiO_3$  (PDF 000-26-1402) ortorrômbica,  $Ba_6(Si_{10}O_{26})$  (PDF 010-83-1444) e a Coesita ( $SiO_2$ ) (PDF 010-83-1833), que é fase estável do  $SiO_2$  nesta faixa de pressão [61]. Uma provável decomposição do vidro ocorreu nesta pressão para formar outras fases. Este comportamento já foi observado para o dissilicato de lítio em pressões desta ordem, onde dependendo da P e T pode formar poliamorfismo ou distintas fases cristalinas [40,43,45].

#### 4.2.2. Volume AT

A figura 13 mostra os difratogramas obtidos para as amostras submetidas ao tratamento térmico mais elevado AT\* e AT em diferentes condições de pressão. A difração da amostra ATM AT\* apresenta uma estrutura monoclinica de alta temperatura  $Ba_2Si_4O_{10}$  (PDF 010-71-0797). Este resultado está em acordo com resultado da literatura para tratamento térmico em pressão atmosférica realizado em forno DSC a temperatura de 900 °C [24].

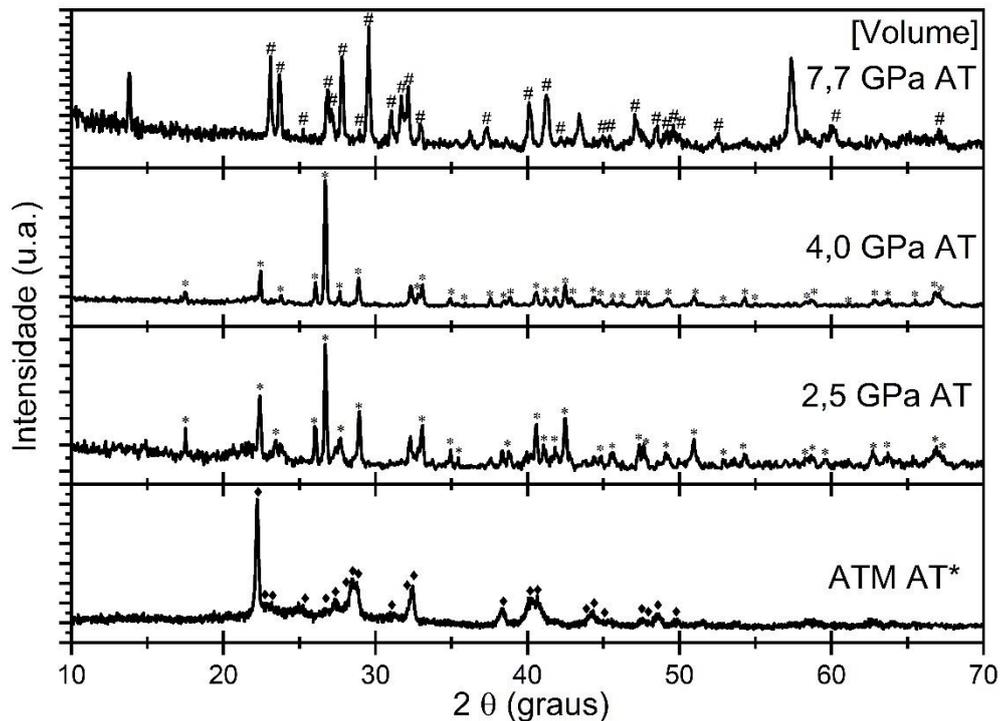


Figura 13. DRX das amostras ATM AT\*, 2,5 GPa AT, 4,0 GPa AT e 7,7 GPa AT. Padrões de DRX, #  $Ba_6(Si_{10}O_{26})$ , \*  $Ba_2(Si_4O_{10})$  ortorrômbico, ♦  $Ba_2(Si_4O_{10})$  monoclinico. OBS. AT = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 0,5h. AT\* = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 1h.

Para os experimentos realizados em 2,5 GPa AT e 4,0 GPa AT a fase identificada foi,  $Ba_2(Si_4O_{10})$  (PDF 010-83-1445) ortorrômbica. Esta fase é a mesma encontrada por Silva et al. [8] em tratamentos térmicos longos, 12h em 1000 °C, em pressão atmosférica [25] e por Rodrigues et al. [12] em tratamentos térmicos muito longos, de 8 dias em 850 °C, em pressão atmosférica [12]. Nos difratogramas, podemos observar que quando submetido a tratamento térmico, em pressões de 4 GPa (ver fig. 12 e 13), a fase que cristaliza é a fase estável em pressão

atmosférica, porém o tempo de tratamento térmico necessário para a cristalização desta fase é muito menor em condição de alta pressão.

No caso de 7,7 GPa AT, a fase identificada é  $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$  (PDF 010-83-1444). O  $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$  é uma fase metaestável à pressão atmosférica [27]. Em 7,7 GPa, essa fase foi observada para a faixa de temperatura investigada (BT e AT) e permanece após o processo de alta pressão.

#### 4.2.1. Superfície AT e BT

Além das análises volumétricas apresentadas nas seções anteriores, as figuras 14 e 15 apresentam os difratogramas obtidos a partir da superfície não polida das amostras submetidas a alta pressão.

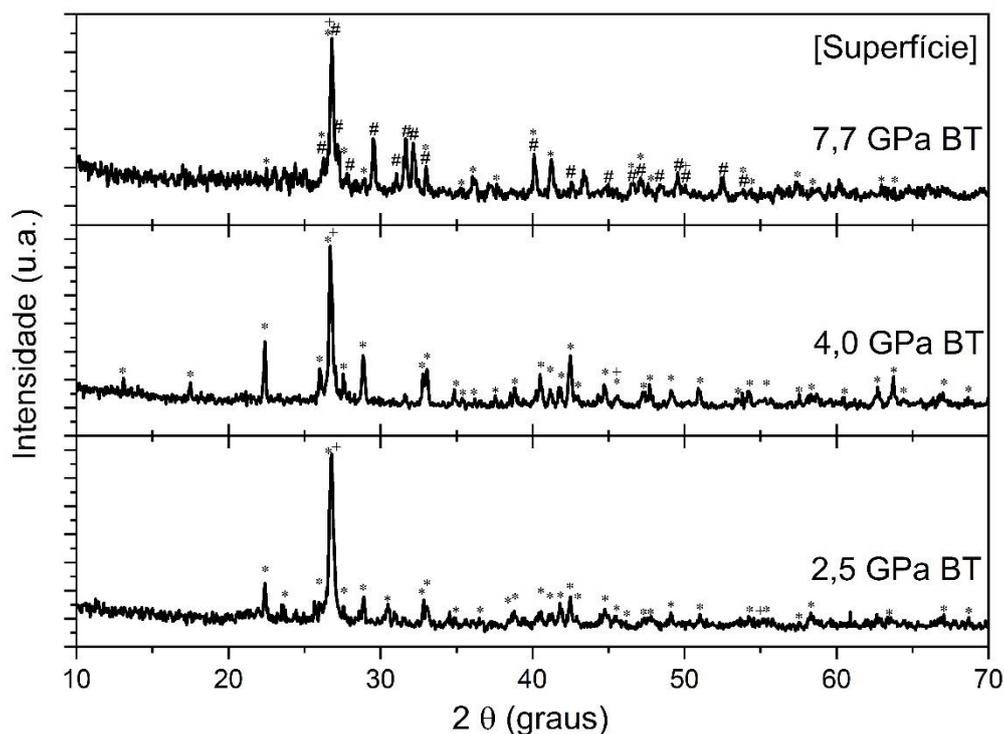


Figura 14. DRX da superfície das amostras 2,5 GPa BT, 4,0 GPa BT, 7,7 GPa BT. #  $\text{Ba}_6(\text{Si}_{10}\text{O}_{26})$ , \*  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  ortorrômbico, + h-BN. OBS. BT = 710 °C por 2h seguido por 860 °C por 0,5h. BT\* = 710 °C por 2h seguido por 860 °C por 1h.

Todas as amostras até 4,0 GPa apresentam a fase estequiométrica  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  (PDF 010-83-1445) na superfície, no entanto todas elas apresentam alguma fase de nitreto de boro

em pouquíssima quantidade, e esta varia com a pressão e temperatura, isso ocorre devido ao contato direto da superfície com o meio transmissor de pressão, que é feito de nitreto de boro hexagonal. A amostra 4,0 GPa AT apresenta também na superfície uma fase de quartzo (low) (PDF 010-83-2470). As amostras em 7,7 GPa apresentam a fase  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  (PDF 010-83-1445) e a fase  $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$  (PDF 010-83-1444) na superfície.

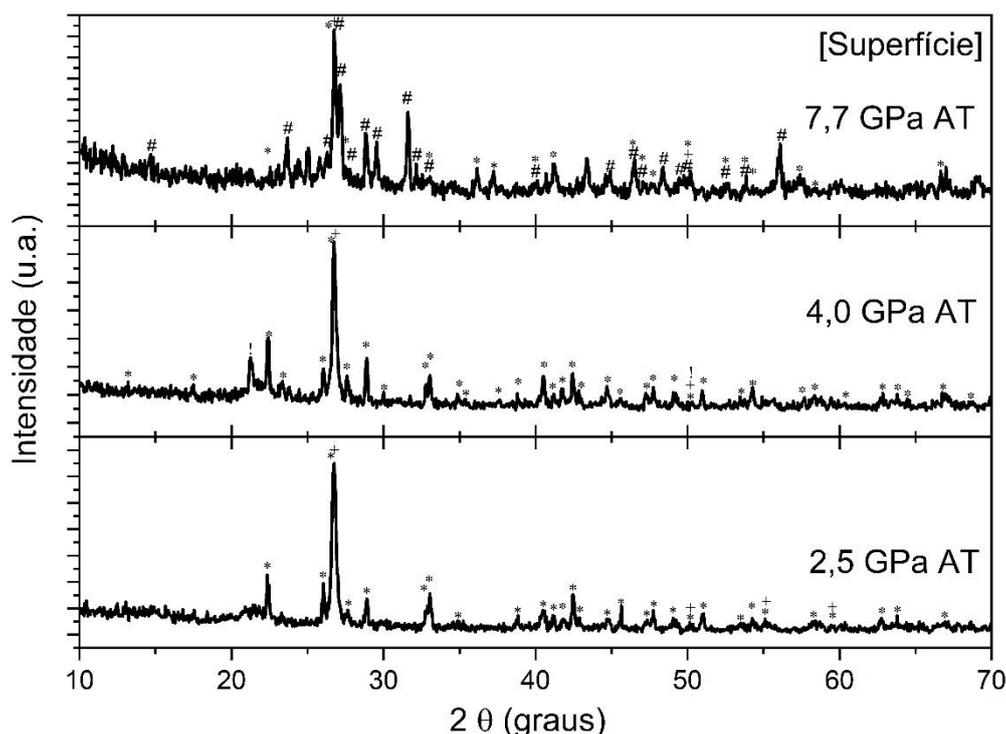


Figura 15. DRX da superfície das amostras 2,5 GPa AT, 4,0 GPa AT e 7,7 GPa AT. AT = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 0,5h. #  $\text{Ba}_6(\text{Si}_{10}\text{O}_{26})$ , \*  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  ortorrômbico, + h-BN, !  $\text{SiO}_2$ . OBS. AT\* = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 1h.

A principal diferença entre a superfície e o volume está na cristalização da fase estequiométrica  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  (PDF 010-83-1445) para quase todas as amostras independentes da temperatura, com exceção da amostra 7,7 GPa AT, no entanto isso mostra que a cristalização é homogênea ainda em alta pressão, o único fator que altera esse comportamento é o contato direto com a capsula de nitreto de boro hexagonal (h-BN). Cabe ressaltar que a superfície foi limpa, mas não foi passado nenhum material abrasivo que removesse parte da amostra. A influência citada do h-BN pode ser algo aderido à superfície e não reagido com a amostra.

### 4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados de espectroscopia Raman foram separados em duas partes. Na primeira são discutidos o efeito da pressão sobre o vidro e o efeito da pressão e temperatura ambiente sobre os modos vibracionais, já na segunda parte são discutidos os modos vibracionais em diferentes vitrocerâmicas que foram organizadas separadamente de acordo com a temperatura de tratamento térmico, e região de medição, como descrito na seção 3.7.

#### 4.3.1. Efeito Da Pressão e Temperatura Ambiente nos Modos Vibracionais

Na figura 16 são apresentados os espectros Raman obtidos a partir do volume, para o vidro BS2 e para o vidro submetido a diferentes valores de pressão à temperatura ambiente.

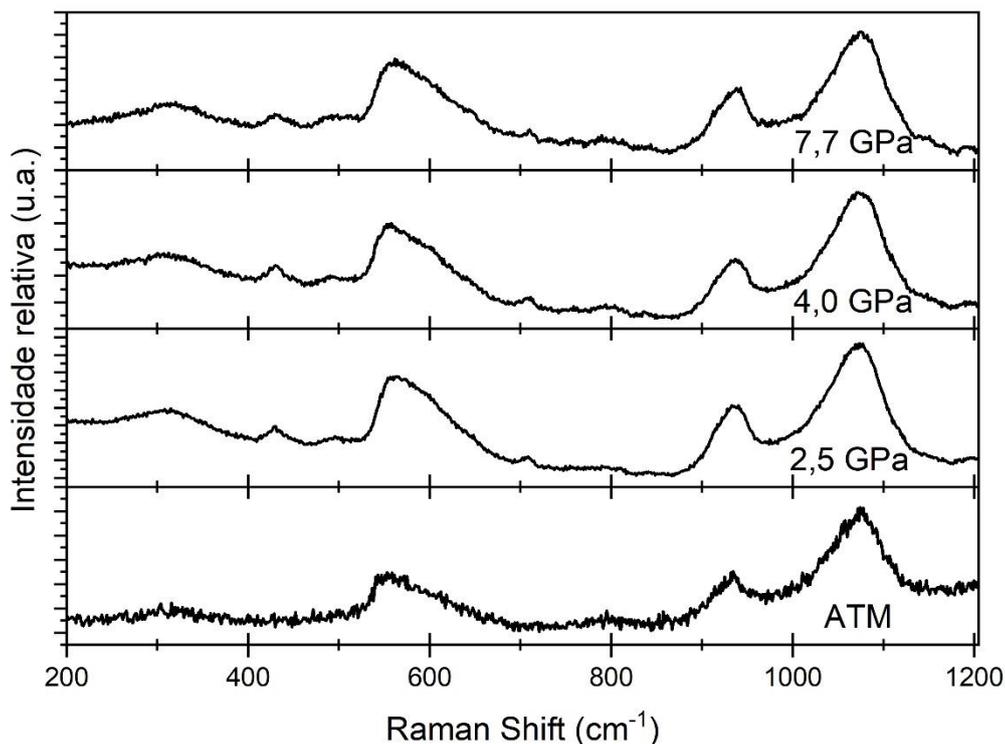


Figura 16. Espectros Raman do vidro e dos vidros após serem submetidos a 2,5 GPa TA, 4,0 GPa TA e 7,7 GPa TA.

Nesta figura a região de  $800\text{ cm}^{-1}$  até  $1200\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada aos modos vibracionais de alongamento de oxigênios não ligantes Si-O, e estão associadas às ligações  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  [21,34]. É possível observar que para o vidro BS2 há 2 picos nesta região, o pico

com frequência mais baixa, tem seu máximo em  $928\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a ligação  $Q^2$ , e o de frequência mais alta tem seu máximo em  $1071\text{ cm}^{-1}$  e está relacionada as espécies  $Q^3$  e  $Q^4$  [21]. O pico observado em  $1071\text{ cm}^{-1}$  no vidro de pressão atmosférica, não sofre nenhuma alteração em função do aumento da pressão. Já o pico em  $928\text{ cm}^{-1}$  sofre um pequeno deslocamento para altas frequências com o aumento da pressão, para  $935\text{ cm}^{-1}$  em 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa, esse deslocamento está associado à reorganização e densificação dos tetraedros de sílica em alta pressão. Os modos  $Q^n$  do vidro passam a ter outras organizações, aumentando o número de ligações  $Q^4$  e  $Q^2$  devido a aplicação de pressão.

A região de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $800\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os modos vibracionais de alongamento simétrico dos oxigênios, ligações Si-O-Si [34]. Para a amostra do vidro BS2, nesta região há um pico largo que é ajustado por duas gaussianas com máximos em  $555\text{ cm}^{-1}$  e  $599\text{ cm}^{-1}$ . Para as amostras de alta pressão o pico em  $555\text{ cm}^{-1}$  praticamente não é alterado em função da pressão,  $560\text{ cm}^{-1}$  (2,5 GPa),  $557\text{ cm}^{-1}$  (4,0 GPa) e  $560\text{ cm}^{-1}$  (7,7 GPa). Ainda, nesta região podem haver vibrações características associadas aos modos de flexão dos oxigênios ligantes Si-O-Si, na faixa de  $500\text{ cm}^{-1}$  até  $700\text{ cm}^{-1}$  [27]. Em alta pressão surge um pico em  $708\text{ cm}^{-1}$  e está associado aos modos vibracionais de flexão dos oxigênios ligantes, além de outros dois picos em  $430\text{ cm}^{-1}$  e  $490\text{ cm}^{-1}$ , estes picos estão relacionados com a densificação permanente do vidro, afetando a região de ligação simétrica dos oxigênios ligantes. Estes picos têm origem no processo de alta pressão já que não foram observados anteriormente.

A região de  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$  está relacionada as vibrações de alongamento das ligações de oxigênio com o íon modificador [34]. Pouco se investigou sobre esta região, no entanto, podemos ver que a pressão exerce influência sobre estes modos vibracionais, se mostrando mais definido para as amostras de alta pressão. Estes são indícios que a alta pressão atua na densificação do vidro, de modo que influencia na ordem de curto alcance e faz com que a estrutura densificada se organize com a presença de novos modos vibracionais, essa nova estrutura permanece após a remoção da alta pressão. Visto que o processo de alta pressão modifica a estrutura do vidro, o próximo passo é ver o efeito simultâneo da alta pressão e temperatura, na estrutura e formação da vitrocerâmica.

#### **4.3.2. Efeito da Pressão e Temperatura nos Modos Vibracionais da Vitrocerâmica BS2, Análise do Volume**

Os modos vibracionais Raman, observados no volume nas amostras BT\*, e BT em função da pressão são apresentados na figura 17. Além disso, a figura também mostra resultado

obtido para o vidro BS2 sem tratamento, para fins comparativos. Para a amostra ATM BT\* para altas frequências há apenas um pico intenso e muito fino com máximo em  $1074 \text{ cm}^{-1}$ . Com o favorecimento da cristalização há o favorecimento do pico em  $\approx 1070 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuído à ligação  $Q^3$ , e pode ser ajustado por apenas uma gaussiana, sem que haja indícios da vibração relacionada ao  $Q^4$ .

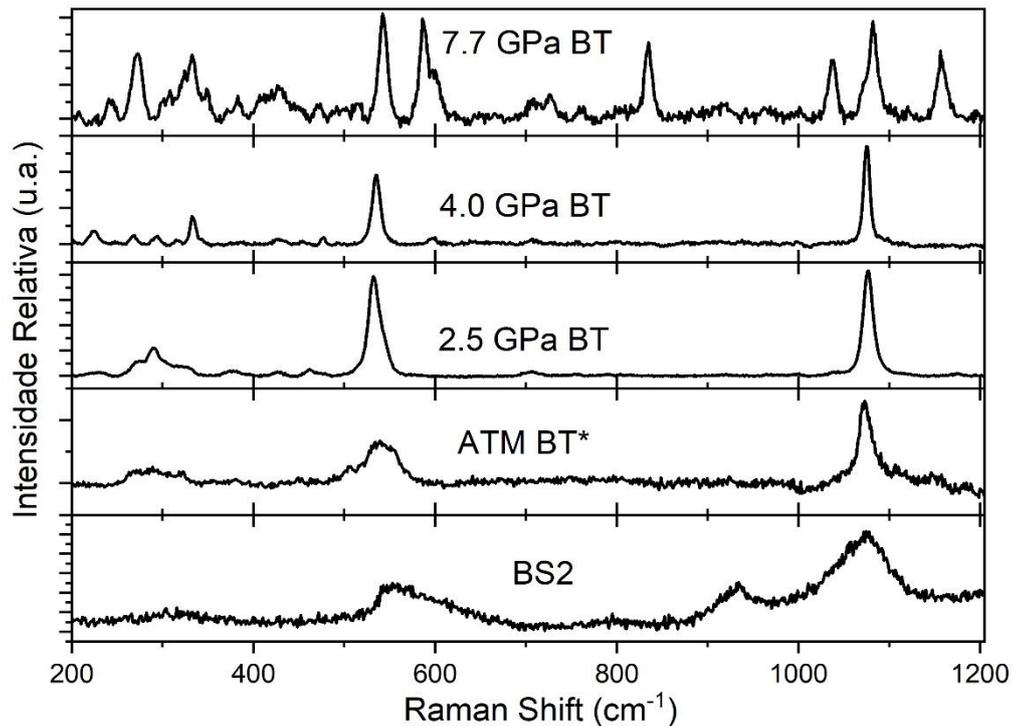


Figura 17. Espectro Raman do BS2 e do centro das amostras submetidas a diferentes P, T, t. ATM BT\*, 2,5 GPa BT, 4,0 GPa BT e 7,7 GPa BT. BT =  $710 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h seguido por  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  por 0,5h. BT\* =  $710 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h seguido por  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h.

Para as amostras 2,5 GPa BT e 4,0 GPa BT o modo vibracional Raman relacionado a ligação  $Q^3$  é o mais intenso, seu máximo foi identificado em  $1075 \text{ cm}^{-1}$  em 2,5 GPa e 4 GPa. O Raman da amostra 7,7 GPa BT revela grandes diferenças nesta região, são observados 3 picos intensos. O primeiro em  $835 \text{ cm}^{-1}$  que está associado à ligação  $Q^1$  [21] ou a formação de outras espécies de ligações entre os oxigênios não ligantes, Si-O [62]. Já o pico em  $1037 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado à ligação  $Q^3$ . O pico em  $1158 \text{ cm}^{-1}$  pode estar associado à ligação  $Q^4$ . Fuss et al. [36] relataram a possibilidade desta ligação estar presente em pressões acima de 6 GPa no dissilicato de lítio. Além disso, o grande deslocamento do pico na região de  $\approx 1070 \text{ cm}^{-1}$  para  $1082 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao modo  $Q^3$  [21]. Além, dos picos intensos, surgem novos modos

vibracionais que são observados em  $914\text{ cm}^{-1}$ ,  $967\text{ cm}^{-1}$ ,  $999\text{ cm}^{-1}$ , estes são associados às ligações  $Q^2$  [36]. O pico em  $967\text{ cm}^{-1}$  também pode estar associado à formação do metassilicato de bário, quando comparamos os resultados obtidos para o metassilicato de lítio [42], e é confirmado pelo DRX da figura 12. Os dois picos, observados em  $1120\text{ cm}^{-1}$  e  $1196\text{ cm}^{-1}$  são associados às ligações relacionadas ao  $Q^4$  [36]. A quantidade de modos vibracionais Raman desta amostra está em acordo com as possibilidades de estrutura discutidas a partir da figura 12. As fases formadas podem apresentar vibrações das ligações Si-O diferentes, pois a alta pressão permite outros tipos de organização dos  $Q^n$ .

Quanto a região de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , na amostra ATM BT\* o pico em  $\approx 555\text{ cm}^{-1}$  sofre um deslocamento para frequências mais baixas em comparação ao vidro BS2, com máximo em  $539\text{ cm}^{-1}$ , e há maior simetria no pico devido ao tratamento térmico [27,30,31,34], podendo ajustá-lo por apenas uma gaussiana. Os resultados obtidos para 2,5 GPa BT e 4,0 GPa BT apresentam espectros Raman muito semelhantes para esta região, havendo apenas um pequeno deslocamento para frequências menores, com a mudança da pressão, para  $533\text{ cm}^{-1}$  e  $535\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Nestas duas amostras (2,5 GPa BT e 4,0 GPa BT) ainda ocorre o surgimento de pequenos picos em torno do pico mais intenso, em especial o pico em  $476\text{ cm}^{-1}$  que está associado a formação de quartzo [40] com quantidade muito pequena e de difícil detecção por DRX. Há também o aparecimento de um pico em  $597\text{ cm}^{-1}$  na amostra 4,0 GPa BT. Este modo vibracional, provavelmente está associado à presença de mais modos de flexão do Si-O-Si. É possível notar também que para as duas amostras, 2,5 GPa BT e 4,0 GPa BT, ocorre o surgimento de um pico em  $707\text{ cm}^{-1}$ , próximo do limite desta região, que está relacionado à densificação do vidro de partida, como visto na figura 16.

Na amostra 7,7 GPa BT, na região de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , temos dois picos muito intensos. O primeiro modo vibracional em  $\approx 534\text{ cm}^{-1}$  da amostra ATM BT\* sofre um deslocamento para  $542\text{ cm}^{-1}$  na amostra 7,7 GPa BT. O outro pico se divide em dois picos com máximos em  $587\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Em relação a 4,0 GPa BT a pressão mais elevada pode apresentar distintas organizações estruturais. O pico adicional em  $600\text{ cm}^{-1}$ , reforça a ideia de que para a pressão de 7,7 GPa os modos vibracionais associados às torções dos oxigênios ligantes aparecem em maior quantidade. Estes modos vibracionais nesta região também podem estar associados à formação de fases metaestáveis como o  $\text{BaSiO}_3$  [20], e de fato isso ocorre, pois o DRX desta amostra revela a presença desta fase. Ainda, nesta região há o aparecimento de um pequeno pico em  $515\text{ cm}^{-1}$  que está associado ao modo vibracional da Coesita ( $\text{SiO}_2$ ) [43], corroborando com o resultado obtido no DRX (ver fig. 12). Podemos comparar ainda esta região do espectro com os resultados obtidos para o dissilicato de lítio, com a formação do

metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), obtidos para esta faixa de pressão que segundo a literatura, onde as vibrações em aproximadamente  $600\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao metassilicato de lítio [36,43].

As vibrações Raman relacionadas ao íon modificador ( $200\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) aumentam em quantidade e intensidade com o aumento da pressão, isto pode estar relacionado a formação de fases metaestáveis quando comparamos com espectros Raman da literatura [27,31] e, também com a organização de outras fases na vitrocerâmica. Em 7,7 GPa BT temos duas fases metaestáveis, isso pode contribuir para que haja outras vibrações do óxido modificador com a rede. Além disso, o Ba é o elemento que provavelmente teria uma mobilidade maior (Ba, O, Si), sendo o primeiro a sentir o efeito da densificação devido a pressão e temperatura e com isso evoluir para a região mais estável (menor energia), ficando com isso mais bem definido o seu modo vibracional. E isso ocorre, olhando para o espectro Raman do vidro, esta região apresenta somente um halo largo e pouco intenso, fig 16. A pressão começa a definir este modo vibracional, e quando associado a temperatura eles ficam bem definidos como observado nas figuras 17 e 18.

A figura 18 mostra a comparação do espectro Raman das amostras submetidas ao tratamento térmico com temperatura mais elevada, ou seja, AT\* e AT em diferentes condições de pressão. Os modos vibracionais da amostra ATM AT\* na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  até  $1200\text{ cm}^{-1}$  apresentam dois picos intensos, o primeiro em  $921\text{ cm}^{-1}$  e o segundo em  $1074\text{ cm}^{-1}$ . Como já discutido anteriormente (ver ATM BT\*), estes modos são atribuídos às ligações  $Q^2$  e  $Q^3$  respectivamente. Como podemos observar no espectro, conforme a cristalização ocorre o pico em  $1074\text{ cm}^{-1}$  fica mais fino, já o pico em  $921\text{ cm}^{-1}$  diminui e desloca para frequência menores quando comparada com o vidro BS2 [30,34]. O pico em  $\approx 1074\text{ cm}^{-1}$  nas amostras 2,5 GPa AT, 4,0 GPa AT, não sofre deslocamento em comparação com os modos vibracionais encontrados na amostra ATM AT\*. No entanto na amostra 4,0 GPa AT torna-se mais fino e há o aparecimento de um de segundo pico em  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Este novo pico pode implicar que há a existência de outras fases nesta vitrocerâmica, em pouquíssima quantidade, que não foram identificadas pelo DRX, ou ainda que a origem da natureza da ligação  $Q^3$  pode ser outra, em alta pressão. Na amostra 7,7 GPa AT, o pico intenso associado as ligações  $Q^3$  é observado em  $1071\text{ cm}^{-1}$ , e não apresenta deslocamento dentro do limite de resolução do instrumento.

O pico em  $\approx 921\text{ cm}^{-1}$  associado ao  $Q^2$  (ver BS2 e 2,5 GPa AT) de menor intensidade se mantém nas amostras e sofre um pequeno deslocamento para  $925\text{ cm}^{-1}$  nas amostras 4,0 GPa AT e 7,7 GPa AT. Na amostra 7,7 GPa AT há o surgimento de dois picos pouco intensos em  $962\text{ cm}^{-1}$  associado a ligação  $Q^2$  [21], e em  $803\text{ cm}^{-1}$ , cuja natureza deste pico é desconhecida.

A presença destes picos indica a presença de mais modos vibracionais e é compatível com as distintas fases cristalinas relatadas pelas medidas de DRX.

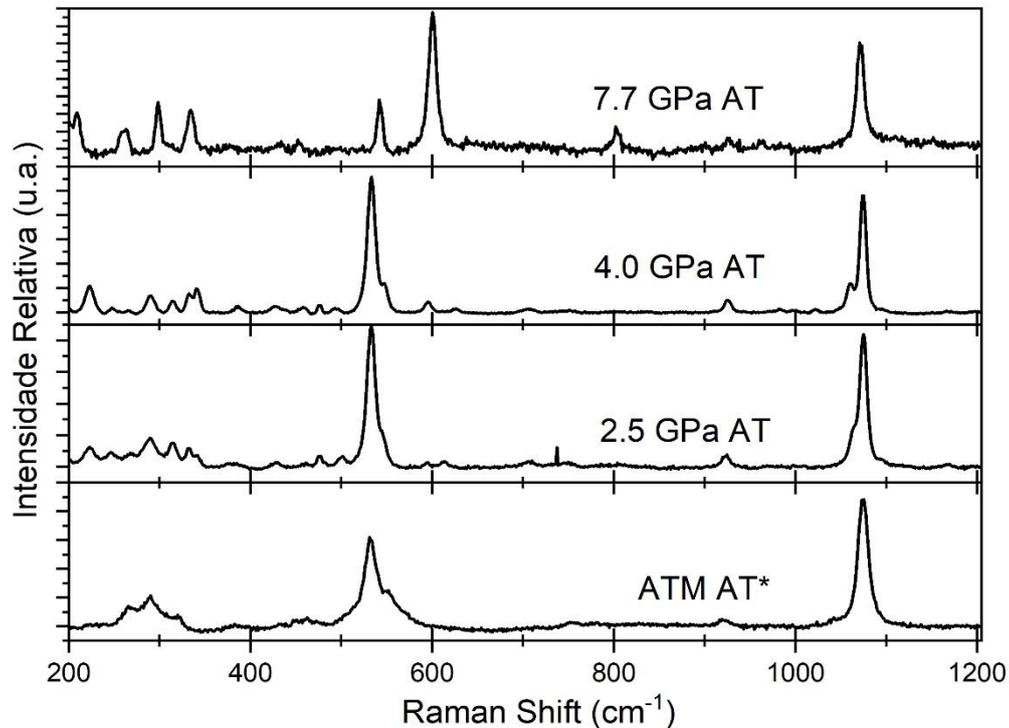


Figura 18. Espectro Raman do Centro das amostras submetidas a diferentes P, T, t. ATM BT\*, 2,5 GPa AT, 4,0 GPa AT e 7,7 GPa AT. AT = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 0,5h. AT\* = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 1h.

Na região de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $800\text{ cm}^{-1}$  para a amostra ATM AT\* o pico em  $\approx 554\text{ cm}^{-1}$  da amostra do vidro BS2 ao passar pelo tratamento térmico de cristalização se desloca para  $532\text{ cm}^{-1}$  e torna-se o pico principal. Já o pico em  $539\text{ cm}^{-1}$  diminui conforme a cristalinidade aumenta, este comportamento já foi relatado para amostras cristalizadas em pressão atmosférica por outros autores [30,34]. O pico em  $\approx 532\text{ cm}^{-1}$  se mantém muito intenso para as amostras 2,5 GPa AT e 4,0 GPa AT pois são associados a mesma origem e as mesmas fases cristalinas, e para estas duas amostras há um pequeno pico em  $476\text{ cm}^{-1}$  que está associado à formação de quartzo em pequena quantidade. Para 7,7 GPa AT, este pico desaparece, surgindo um outro pico em  $\approx 542\text{ cm}^{-1}$  que já havia aparecido em baixa intensidade na amostra 4,0 GPa AT, indicando que o quartzo foi dissolvido para formar a nova estrutura em alta pressão. Além das mudanças relatadas acima nestas amostras, temos ainda no caso de 2,5 GPa AT e 4,0 GPa AT um pequeno pico em  $595\text{ cm}^{-1}$  que amplifica a intensidade e desloca para  $600\text{ cm}^{-1}$  em 7,7 GPa

AT como já discutido anteriormente (ver fig. 15). O aparecimento e deslocamento destes picos pode estar relacionado com a formação de fases metaestáveis quando comparado com os espectros Raman obtidos em estruturas metaestáveis [27,31]. A intensidade com que os modos vibracionais se apresentam aqui sugerem que estão em maior quantidade, cabe ressaltar que a região de  $500\text{ cm}^{-1}$  até  $700\text{ cm}^{-1}$  está associada aos modos vibracionais de flexão dos oxigênios ligantes Si-O-Si [27].

Outra região de interesse corresponde a faixa de  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$  que ainda não é bem compreendida na literatura. No entanto, podemos notar que nesta região para a amostra ATM AT\* e 2,5 GPa BT tem um espectro muito parecido, e isto está ligado ao fato de possuírem a mesma fase cristalina. As amostras 2,5 GPa AT, 4,0 GPa BT e 4,0 GPa AT que também possuem a mesma fase cristalina possuem o mesmo espectro Raman nesta região, isso indica que a maneira como o óxido modificador está ligado na estrutura influencia fortemente nestas vibrações. Para a amostra 7,7 GPa AT que tem uma fase predominante, esta região apresenta picos intensos, e que podem ser encontrados na amostra 7,7 GPa BT, no entanto devido ao maior número de fases, esta (7,7 GPa BT) apresenta maior número de picos nesta região.

### 4.3.3. Efeito do Gradiente de Pressão e Temperatura

Após discutirmos os modos vibracionais representativos e conectá-los com as difrações de Raios-X, serão discutidas aqui as possíveis diferenças e particularidades observadas em cada amostra, atentando para pequenos detalhes que possam surgir, em diferentes regiões das amostras, ou seja, medidas Raman realizadas em diferentes pontos das amostras, estes resultados são mostrados na figura 19. Os espectros Raman da amostra 2,5 GPa BT, para o centro, intermediário, borda e superfície. Em alta frequência ( $800\text{ cm}^{-1}$  até  $1200\text{ cm}^{-1}$ ), o pico mais intenso é pouco afetado em função da região em que a medida é realizada, a diferença está da ordem da resolução da medida Raman. Na região do centro ele está em  $1074\text{ cm}^{-1}$ , na região intermediária ele aparece em  $1079\text{ cm}^{-1}$  e na borda volta para  $1074\text{ cm}^{-1}$ , este pico está relacionado a ligação  $Q^3$ . Para a região de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $800\text{ cm}^{-1}$  os picos mais intensos também apresentam pequenos deslocamento, na região do centro o pico encontra-se em  $532\text{ cm}^{-1}$ , para a região intermediária em  $538\text{ cm}^{-1}$ , e  $533\text{ cm}^{-1}$  para a região da borda, estes picos estão associados a vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O-Si. Na região intermediária ocorre o surgimento de um pico em  $515\text{ cm}^{-1}$  como um pico associados a ligação de flexão dos oxigênios ligantes [27].

A região de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $800\text{ cm}^{-1}$  para a amostra 2,5 GPa BT e medida realizada na região do centro, intermediário e borda ela apresentam picos em  $429\text{ cm}^{-1}$  e  $704\text{ cm}^{-1}$ , estes picos estão associados a densificação do vidro de partida, e não aparecem na superfície, a região intermediária e de superfície apresentam um pico em  $\approx 490\text{ cm}^{-1}$  que também está associado à densificação do vidro de partida. Em  $619\text{ cm}^{-1}$  a vibração está associada aos modos vibracionais de flexão dos oxigênios ligantes [27] e surge na borda e intensifica na medida realizada na superfície. Na borda a vibração em  $475\text{ cm}^{-1}$  está associado a formação do quartzo e aparece no centro e no intermediário pouco intenso. Na região intermediária o pico em  $594\text{ cm}^{-1}$  é pouco intenso, no entanto na superfície se torna muito intenso, e está associado a flexão das ligações de Si-O-Si. Na superfície há a presença de um pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  diferentemente das outras regiões e está associado às ligações  $Q^1$ .

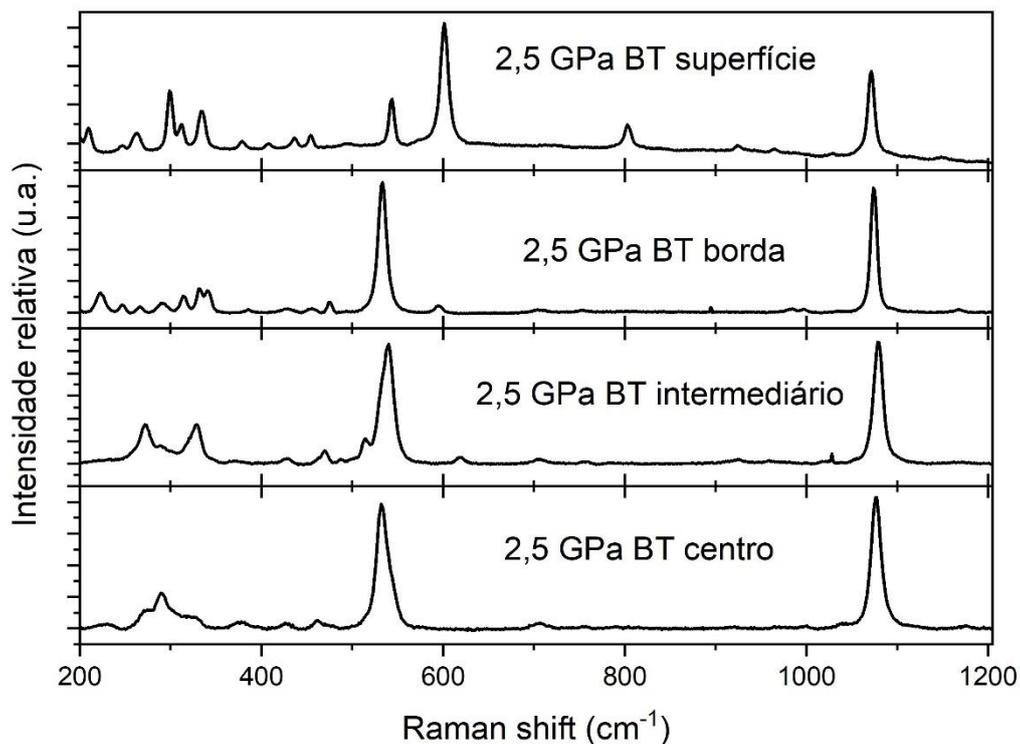


Figura 19. Espectros Raman da amostra 2,5 GPa BT. BT =  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2h seguido por  $860\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 0,5h.

A figura 20 apresenta os espectros Raman obtidos para a amostra 2,5 GPa AT, no geral os resultados obtidos para esta amostra, não apresentam diferenças significativas entre as regiões da amostra. A exceção é a superfície onde não foi possível verificar a existência de picos Raman, e isto pode estar ligado ao fato de existirem muitas quebras de ligações na

superfície da vitrocerâmica. Em comparação com a amostra 2,5 GPa BT, as principais diferenças são os picos mais intensos. O pico em  $\approx 540 \text{ cm}^{-1}$  é um único pico na superfície da amostra 2,5 GPa BT, e isso indica que pode haver um gradiente de temperatura na amostra, onde a superfície se encontra em maior valor de temperatura. Há também o surgimento de um pico em  $\approx 920 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra de alta temperatura e esse aparece pouco intenso na superfície da amostra 2,5 GPa BT. E como pode ser visto na amostra 2,5 GPa AT os picos na região de  $200 \text{ cm}^{-1}$  até  $400 \text{ cm}^{-1}$  estão melhor definidos, assim como a borda e superfície da amostra 2,5 GPa BT.

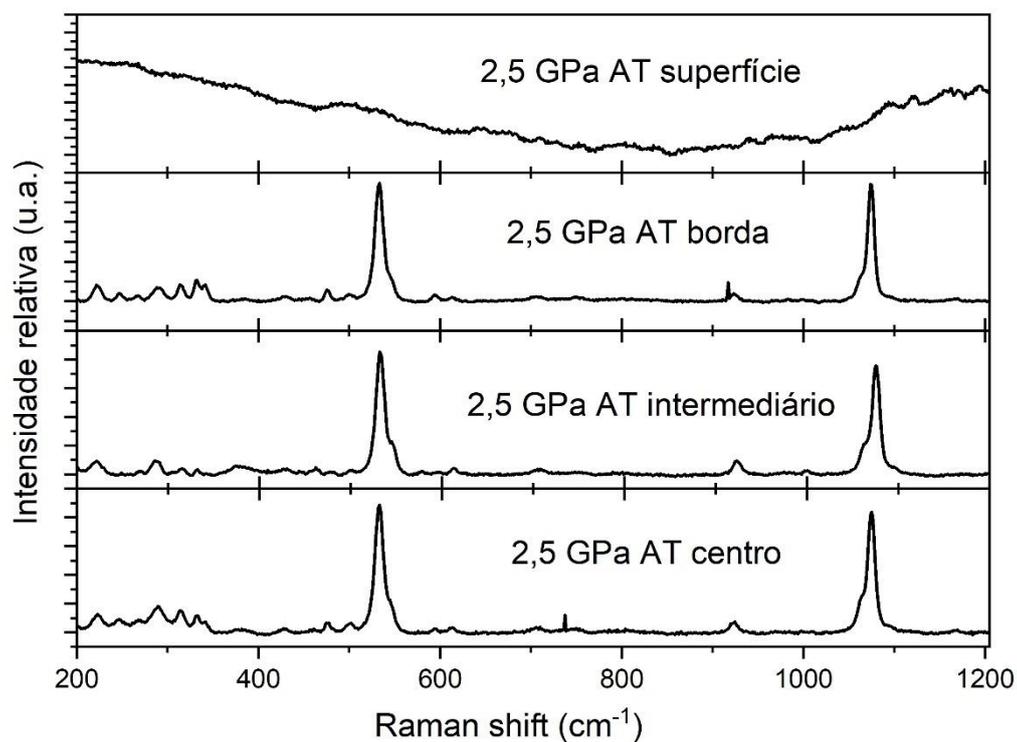


Figura 20. Espectros Raman da amostra 2,5 GPa AT. AT = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 0,5h.

A figura 21 apresenta os espectros Raman obtidos para a amostra 4,0 GPa BT, a região intermediária e a borda apresentam o mesmo espectro Raman, no entanto eles se mostram diferente do centro, a principal diferença é o aparecimento de um subpico, nos picos mais intensos, o aparecimento de picos em  $430 \text{ cm}^{-1}$  e  $490 \text{ cm}^{-1}$ , que estão associados a densificação do vidro como pode ser visto na figura 16, e  $925 \text{ cm}^{-1}$  associado a ligação  $Q^2$ , e isso pode estar ligado ao fato de haver um gradiente de pressão e temperatura. Comparando os espectros Raman desta amostra com a amostra 2,5 GPa AT vemos grande semelhança entre os espectros,

e isto está ligado ao fato da estrutura cristalina formada ser a mesma nas duas amostras, porém em 4,0 GPa BT os ombros nos picos mais intensos estão melhor definidos, e isto está ligado a alta pressão. Com uma maior cristalinidade na fase a estrutura está mais bem organizada as vibrações se tornam mais intensas contribui com esta melhor definição dos ombros.

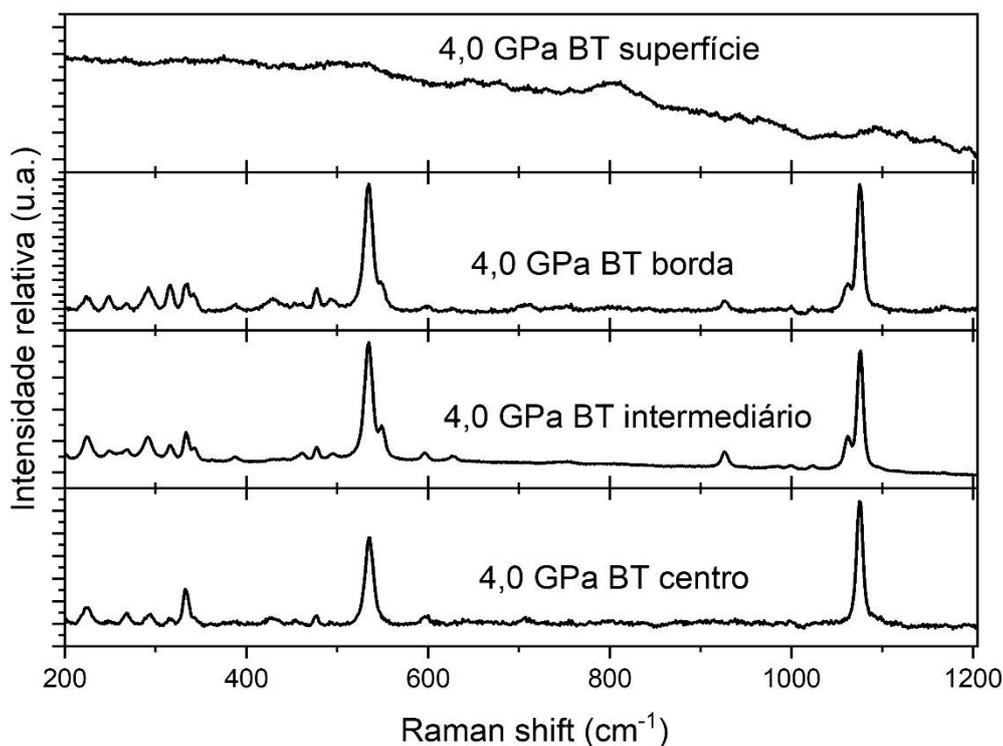


Figura 21. Espectros Raman da amostra 4,0 GPa BT. BT = 710 °C por 2h seguido por 860 °C por 0,5h.

A figura 22 apresenta os espectros Raman obtidos para a amostra 4,0 GPa AT, para a região de 800  $\text{cm}^{-1}$  até 1200  $\text{cm}^{-1}$  a principal diferença está em um pico em 1060  $\text{cm}^{-1}$  associado as vibrações da ligação  $Q^3$ , e um pico em 925  $\text{cm}^{-1}$  associado as vibrações da ligação  $Q^2$  que aparecem na parte central, e na parte intermediária, mas desaparecem na borda, indicando que na extremidade pode haver um gradiente de temperatura.

Para a região de 400  $\text{cm}^{-1}$  até 800  $\text{cm}^{-1}$  a amostra apresenta algumas sutis diferenças, como um pico em 547  $\text{cm}^{-1}$ , que está associado as torções do oxigênio ligante, e em 493  $\text{cm}^{-1}$ , que está associado a densificação do vidro devido a uma estrutura mais organizada, na parte central e intermediária, porém desaparecem na borda.

O espectro da borda da amostra 4,0 GPa BT (ver fig. 21) e o espectro do centro da amostra 4,0 GPa AT são muito próximos, isso pode estar ligado a alguns fatores, o primeiro

deles é o fato da estrutura cristalina formada serem as mesmas, assim como a amostra 2,5 GPa AT, outro fator pode ser um pequeno gradiente de pressão ao longo da amostra, e o gradiente de temperatura, pois o forno de grafite aquece a amostra da borda para o centro, enquanto no centro a pressão é maior que na borda, o fato dos espectros Raman serem semelhantes no centro da amostra 4,0 GPa AT com o intermediário de 4,0 GPa BT, pode indicar que a nucleação se mantém homogênea, aspecto a ser observado é que para as amostras 2,5 GPa AT, 4,0 GPa BT e 4,0 GPa AT a superfície não apresenta espectro Raman.

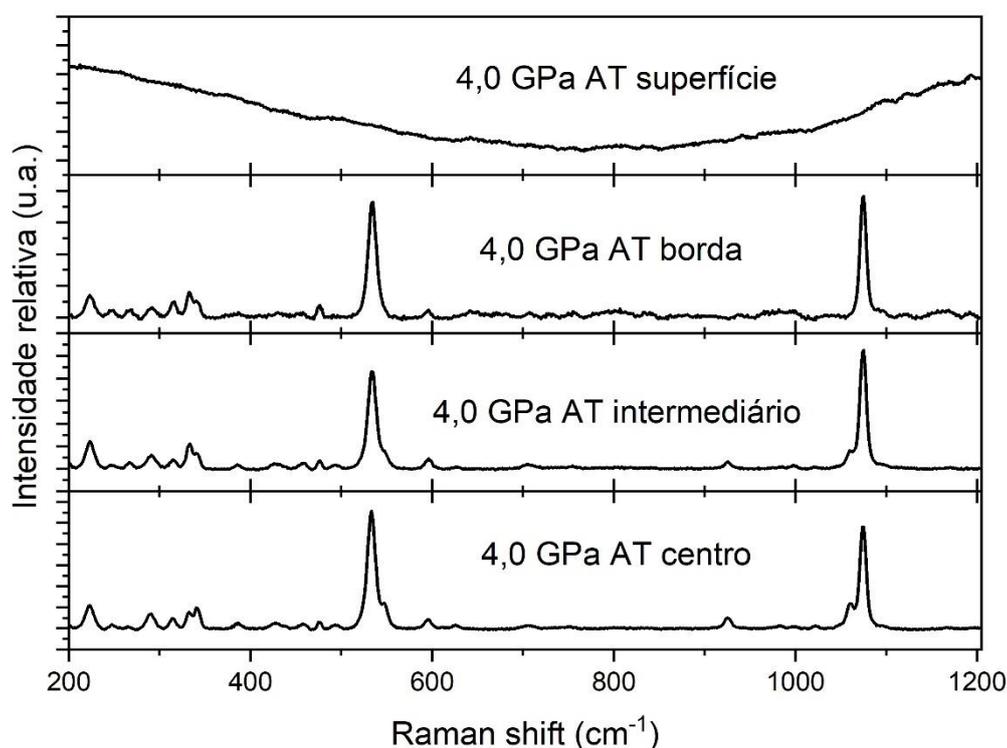


Figura 22. Espectros Raman da amostra 4,0 GPa AT. AT = 710 °C por 2h seguido por 960 °C por 0,5h.

Na figura 23 são apresentados os espectros Raman obtidos para a amostra 7,7 GPa BT. Para a região de 1000 até 1200 cm<sup>-1</sup>, existem grandes diferenças nos espectros Raman nos diferentes locais de medição. No centro existem três picos muito intensos em 1038 cm<sup>-1</sup>, 1082 cm<sup>-1</sup> e 1156 cm<sup>-1</sup>, e dois picos com intensidade menor em 1120 cm<sup>-1</sup> e 1196 cm<sup>-1</sup>. Para a parte intermediária, o pico mais intenso (1069 cm<sup>-1</sup>) é visto na região do centro como um subpico, e o pico em 1082 cm<sup>-1</sup> na parte do centro perde intensidade na região intermediária. Na superfície o pico mais intenso é em 1070 cm<sup>-1</sup>. A vibração em 1196 cm<sup>-1</sup> sofre um grande deslocamento,

do centro para a região intermediária, para frequências menores ( $1180\text{ cm}^{-1}$ ), e desaparece na borda, no entanto, na superfície parece que há uma superposição de todas estas vibrações sendo a mais intensa em  $1070\text{ cm}^{-1}$ . A principal diferença na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  até  $1000\text{ cm}^{-1}$ , são os picos em  $834\text{ cm}^{-1}$ , que desaparecem na borda e na superfície, e o pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  que não aparece na região do centro.

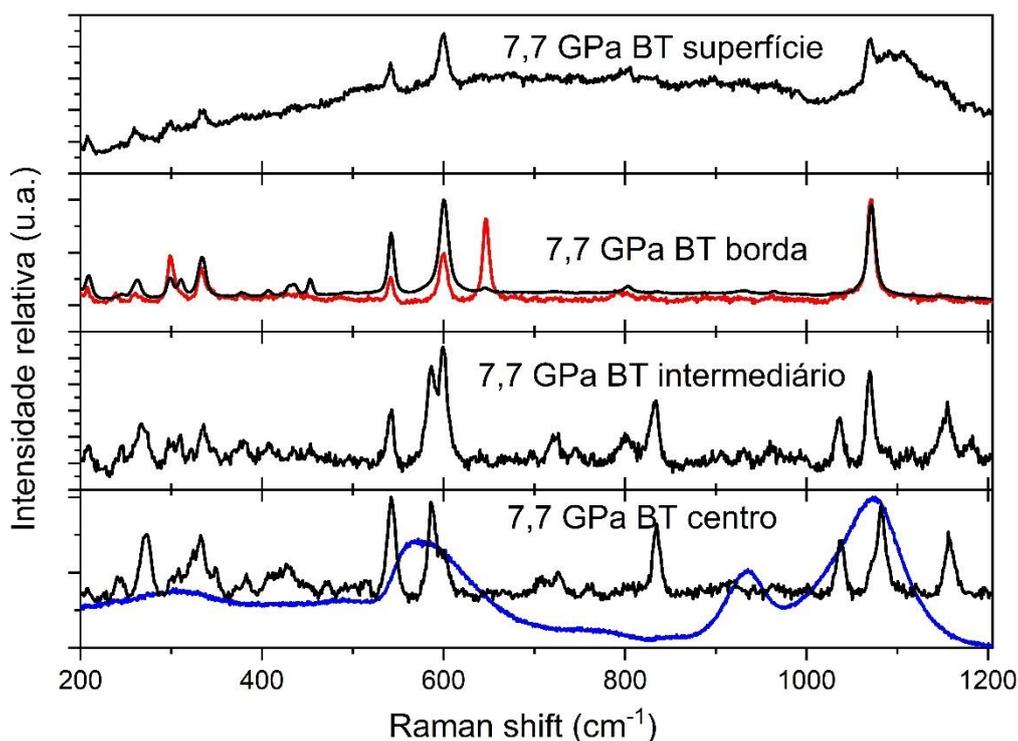


Figura 23. Espectros Raman da amostra 7,7 GPa BT, em vermelho é um espectro particular encontrado na borda, em azul espectro particular encontrado no centro. BT =  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2h seguido por  $860\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 0,5h.

Para a região de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $800\text{ cm}^{-1}$ , o pico em  $542\text{ cm}^{-1}$  aparece em todas as regiões, porém diminui a intensidade conforme a medição se afasta do centro. Podemos ver a evolução do pico em  $600\text{ cm}^{-1}$ , que começa no centro como um pequeno pico e se torna cada vez mais intenso nas outras regiões, este pico está na região de flexão dos oxigênios ligantes, e com a alta pressão a estrutura busca novas maneiras de organização, e fazem com que essa vibração seja mais intensa. O pico em  $726\text{ cm}^{-1}$  não aparece na borda e na superfície e assim como o pico em  $708\text{ cm}^{-1}$ , e este está relacionado a densificação do vidro, e aparece apenas na região do centro. O pico em  $586\text{ cm}^{-1}$  aparece apenas na região do centro e intermediária e desaparece na borda e na superfície. Outra grande diferença está na medição particular da região da borda

(figura 23, em vermelho) que tem um pico muito intenso em  $646\text{ cm}^{-1}$ , este pico é pouco intenso na região intermediária, e no espectro representativo da borda, e não aparece no centro e na superfície, ele é muito intenso neste caso particular, e está associado às torções das ligações Si-O-Si. Em azul um espectro Raman particular, obtido na região central da amostra, com espectrômetro HR800 usando uma grade de alta resolução (1800 gr/mm), fonte de 532 nm, orifício confocal de 100 nm. Essa medida têm uma resolução espacial lateral  $<2\text{ }\mu\text{m}$  e uma boa resolução de frequência ( $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ ), este espectro aponta que há vidro residual após o tratamento térmico em alta pressão, e isto concorda com a heterogeneidade da amostra 7,7 GPa BT, como também é mostrado na DRX com a presença de mais de uma fase cristalina.

A figura 24 apresenta os espectros Raman obtidos para a amostra 7,7 GPa AT, os espectros não apresentam diferenças entre eles, este resultado pode estar associado ao fato da grande quantidade de uma única fase cristalina observado no DRX.

Em comparação com todas as outras amostras, esta apresenta os picos de  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$  muitos bem definidos, isto indica que o óxido modificador está muito bem organizado.

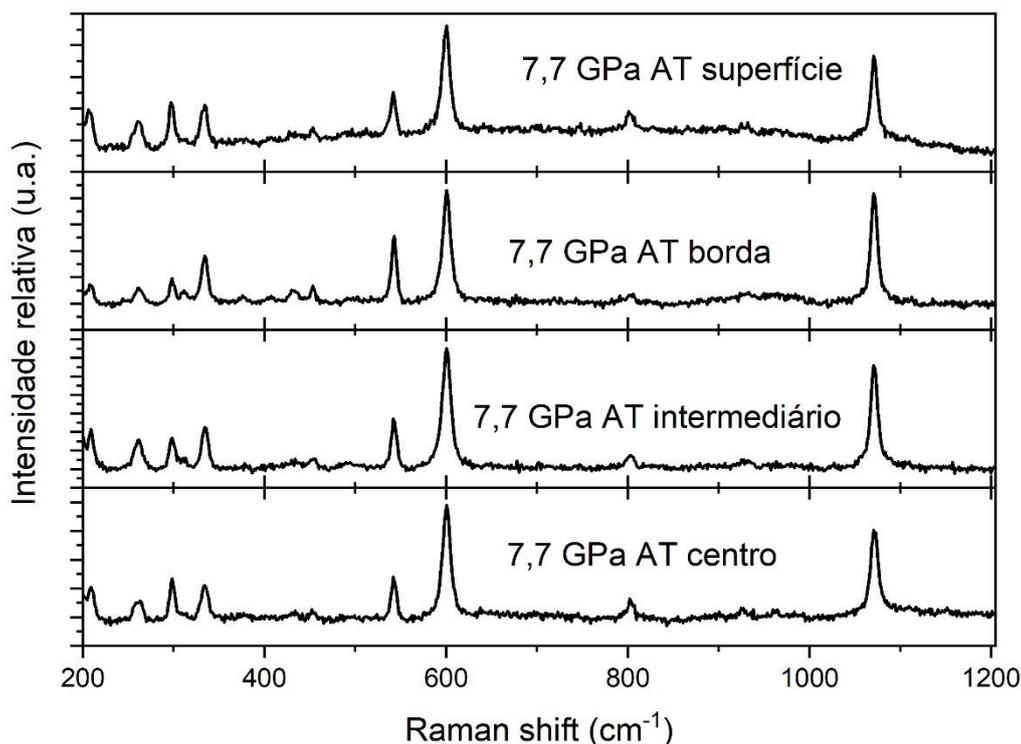


Figura 24. Espectros Raman da amostra 7,7 GPa AT. BT =  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2h seguido por  $960\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 0,5h.

#### 4.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

Após análise estrutural e vibracional, as microestruturas das vitrocerâmicas foram investigadas através de microscopia óptica, os resultados foram separados de acordo com a pressão em que os tratamentos térmicos foram realizados.

Na figura 25 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica dos cristais das amostras BT\* e AT\* em pressão atmosférica. Os cristais em formato esférico formados no tratamento térmico BT\* (ver fig. 25.a), estão semelhantes dos obtidos na literatura [7,26,63] para a amostras cristalizadas nesta faixa de temperatura, no entanto, alguns cristais menores que as esferas parecem ser formadas por um aglomerado de fagulhas, e são de difícil visualização. Os cristais formados em tratamento térmico AT\* (ver fig. 25.b) em pressão atmosférica, tem formato de pequenas fagulhas e aparecem por toda a amostra de maneira uniforme.

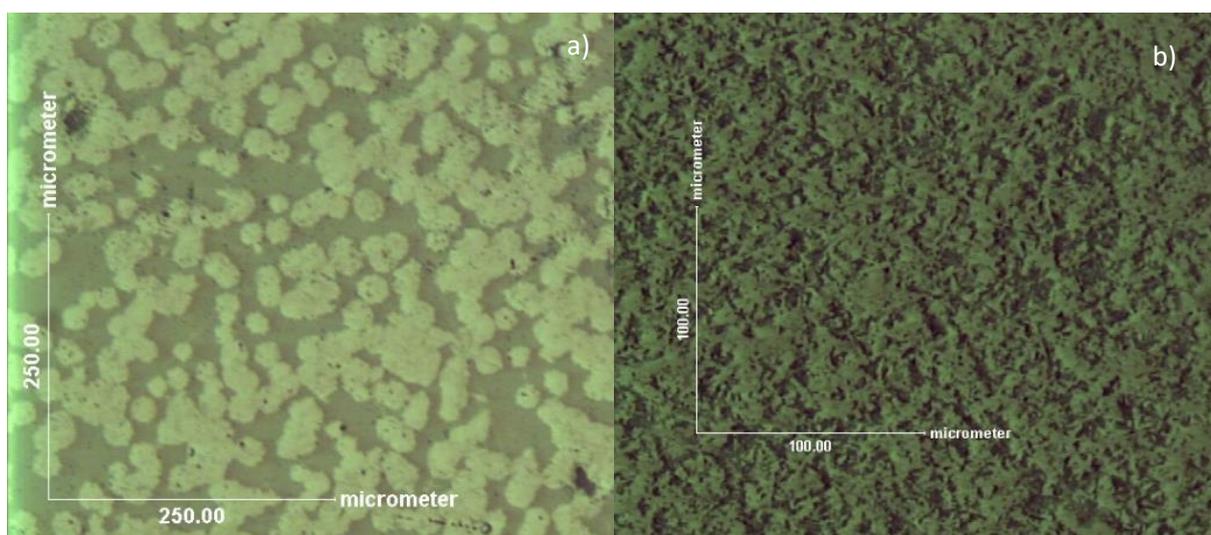


Figura 25. Imagem dos cristais formados. a) ATM BT\* b) ATM AT\*

Na figura 26 é possível visualizar os cristais formados na amostra 2,5 GPa BT. A figura 26.a parece ter evidências de ser uma evolução da estrutura vista na amostra ATM AT\* (ver fig.25.b) onde as fagulhas cresceram de tal forma a serem uma única estrutura, isso vai de encontro com a medida de DRX pois a fase formada é a mesma, monoclinica de alta temperatura  $Ba_2Si_4O_{10}$  (PDF 010-71-0797). Esta imagem é da região intermediária e borda da amostra. No centro forma a estrutura da figura 26.b, e como já discutido na espectroscopia Raman desta amostra (ver fig. 19) na região de  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$  há grandes diferenças, isso pode também ser visualizado a fig. 26.b.

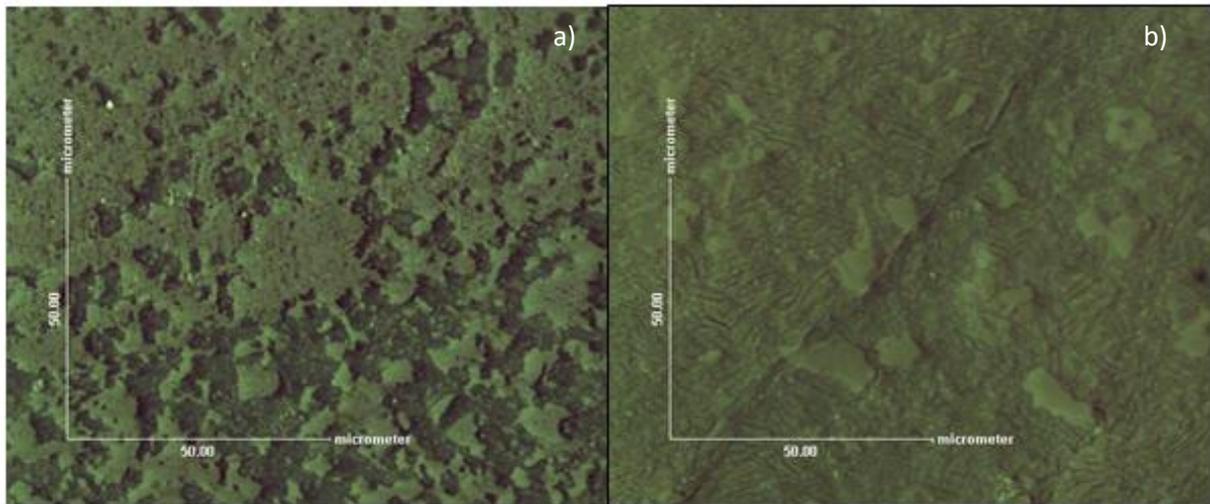


Figura 26. Imagem dos cristais formados na amostra 2,5 GPa BT. a) Imagem obtida na região intermediária da amostra. b) Imagem obtida no centro da amostra.

A figura 27 apresenta os cristais formados na amostra 2,5 GPa AT, esta estrutura é muito semelhante a encontrada na amostra ATM BT\*, com cristais esferulíticos, e além da fase formada ser a mesma nas duas amostras. Porém, os cristais formados em 2,5 GPa AT são muito maiores, da ordem de 100 $\mu$ m. Em alguns cristais é possível notar um pequeno ponto no centro dos maiores cristais esférolíticos (ver fig. 27.b). Uma das possibilidades é que estes pontos possam estar associados a fases metaestáveis que vão se decompondo para formar o cristal estável. A difícil visualização dos cristais pode estar associada ao fato do ataque químico atacar o cristal quase na mesma intensidade que a matriz vítrea, além de a cristalização ser grande nesta amostra.



Figura 27. Imagem dos cristais formados na amostra 2,5 GPa AT. a) Imagem obtida do cristal esferulítico. b) Imagem obtida do cristal esferulítico com outro cristal no interior. Os círculos pontilhados delimitam o cristal.

A figura 28 apresenta os cristais formados na amostra 4,0 GPa BT, aqui mais uma vez há distinção entre as regiões, no centro (fig. 28.b) e no resto da amostra (fig. 28.a). Comparando esta amostra com a amostra 2,5 GPa BT, a estrutura formada no centro é muito parecida, e isso está de acordo quando comparamos os espectros Raman das regiões da amostra 4,0 GPa BT (ver fig. 21), a região do centro é diferente das demais.

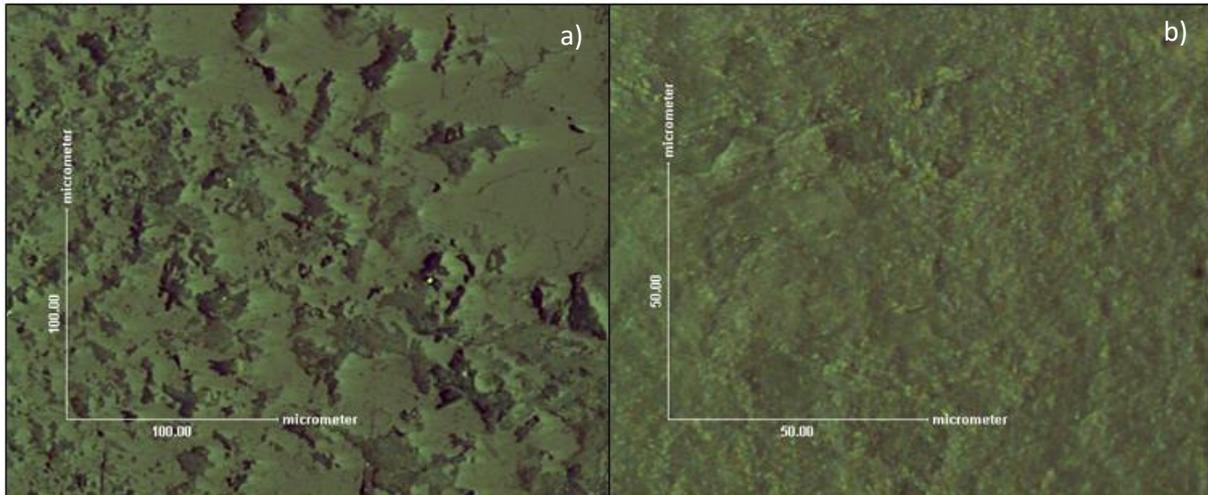


Figura 28. Imagem dos cristais formados na amostra 4,0 GPa BT. a) Imagem obtida na região intermediária da amostra. b) Imagem obtida no centro da amostra.

A figura 29.a e b. apresentam os cristais formados na amostra 4,0 GPa AT. Diferente da amostra 4,0 GPa BT, esta apresenta uma uniformidade ao longo da amostra.

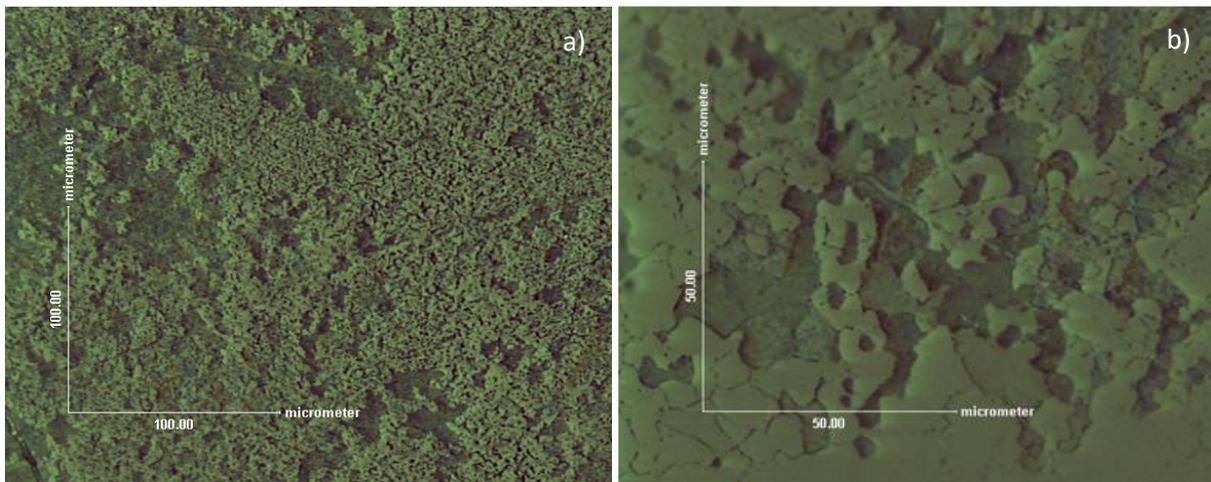


Figura 29. Imagem dos cristais formados na amostra 4,0 GPa AT. a) Imagem obtida na região intermediária da amostra. b) Imagem obtida no centro da amostra.

Porém por mais uniforme que sejam os cristais formados ao longo da amostra, é semelhante a encontrada na amostra 4,0 GPa BT (ver fig. 28.a) as duas amostras apresentam a

mesma fase cristalina  $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  (PDF 010-83-1445) ortorrômbico, e as diferenças podem estar associados a cinética de cristalização.

A figura 30 apresenta imagens dos cristais formados na condição de 7,7 GPa BT. No centro da amostra (fig. 30.a) há a formação de uma estrutura de quase 500 micrometro e muito maior em comparação a formada no restante da amostra.

Olhando o restante da amostra (fig. 30.b) podemos ver a formação de pequenos cristais, que podem ser de uma outra fase. Comparando com a espectroscopia Raman desta amostra (ver fig. 23) podemos ver que há várias diferenças em todo o espectro, isso indica que a pressão de 7,7 GPa afeta todos os modos vibracionais de silício e oxigênio e do óxido modificador por consequência das distintas estruturas formadas.

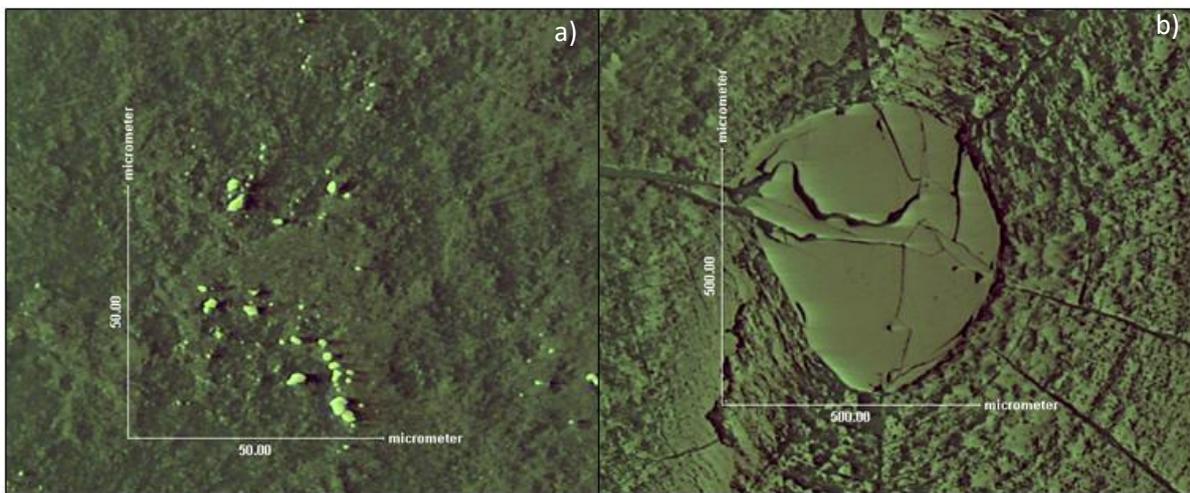


Figura 30. Imagem dos cristais formados na amostra 7,7 GPa BT. a) Imagem obtida na região intermediária da amostra. b) Imagem obtida no centro da amostra.

As figuras 31.a e b apresentam as imagens dos cristais formados na amostra 7,7 GPa AT. É nítida a presença de dois tipos de cristais, e que estão distribuídos de maneira uniforme ao longo da amostra.

Os cristais têm tamanhos da ordem de 200  $\mu\text{m}$ , e maiores que a amostra 2,5 GPa AT (ver fig. 27.a). O formato dos cristais formados são circulares e quadrados, e devido ao tamanhos eles acabam se fundindo, além disso é possível perceber que o cristal quadrado está no centro de um dos cristais circulares como mostrado na figura 31.a, no entanto o difratograma apresenta apenas uma fase cristalina e o formato dos cristais pode estar associado a diferentes taxas de crescimentos

Em comparação com a amostra 7,7 GPa BT (ver fig.30), notamos grandes diferenças, e isto pode estar associado ao fato da amostra 7,7 GPa BT apresentar mais fases que a amostra

7,7 GPa AT, outro fator que contribui para isto é a temperatura que combinado com a pressão leva a estabilidade de fases no diagrama PxT.

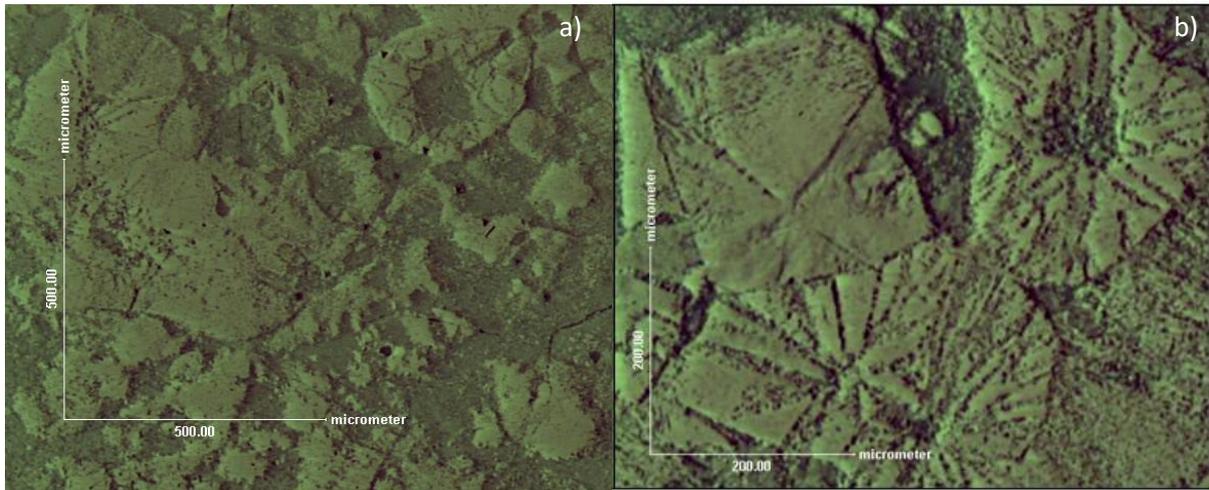


Figura 31. Imagem dos cristais formados na amostra 7,7 GPa AT. A) Imagem obtida na região intermediária b) Imagem obtida no centro da amostra.

De maneira geral, a partir das análises da microestrutura, podemos ver que as amostras submetidas a tratamento térmico BT apresentam regiões distintas no volume, enquanto as amostras submetidas a tratamento térmico AT tendem a ter uma estruturas uniforme ao longo da amostra, e isto pode ser corroborado com as análises das regiões Raman (ver fig. 20, 22 e 24).

#### 4.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Após a caracterização estrutural e vibracional, as amostras foram submetidas a ensaios instrumentados de propriedades mecânicas. A figura 32 mostra os resultados de dureza ( $H_{IT}$ ) obtidos para as amostras produzidas em diferentes condições de pressão e temperatura.

O valor de  $H_{IT}$  obtido para o vidro BS2 neste trabalho foi de  $5,7 \pm 0,3$  GPa, enquanto na literatura é de  $H_{IT} = 6,50 \pm 0,07$  GPa, [64]. A diferença pode estar associada a medidas serem conduzidas em diferentes equipamentos, além disso são provenientes de lotes de vidros distintos, produzidos em outros laboratórios. Além disso só foi encontrado um valor de  $H_{IT}$  para comparação. Outros vidros silicatos como o soda-lime-sílica tem valor de dureza de  $5,46 \pm 0,06$  GPa [65] e o dissilicato de lítio tem dureza de  $6,3 \pm 0,8$  [44], e levando em consideração a incerteza da medida, o valor está próximo do valor encontrado neste trabalho para o BS2.

Já a amostra ATM BT a dureza encontrada foi  $H_{IT} = 4,6 \pm 0,1$  GPa, um pouco menor que a obtida no vidro BS2, e isto está associado à estrutura formada provocar uma diminuição na dureza, no entanto outra amostra foi produzida nas mesmas condições de pressão e temperatura, mas com tempo de nucleação de 5h e 2h de crescimento de cristais, e esta apresentou valores de dureza de  $4,7 \pm 0,1$  GPa, resultado muito próximo ao valor encontrado para a amostra ATM BT. Já a amostra ATM AT\* tem um acréscimo no valor médio de dureza em relação ao vidro de partida e a amostras ATM BT. A tabela 03 apresenta de forma compacta os valores médios de dureza e modulo de elasticidade com suas respectivas incertezas, para o vidro e vitrocerâmicas produzidas em diferentes condições de pressão e temperatura.

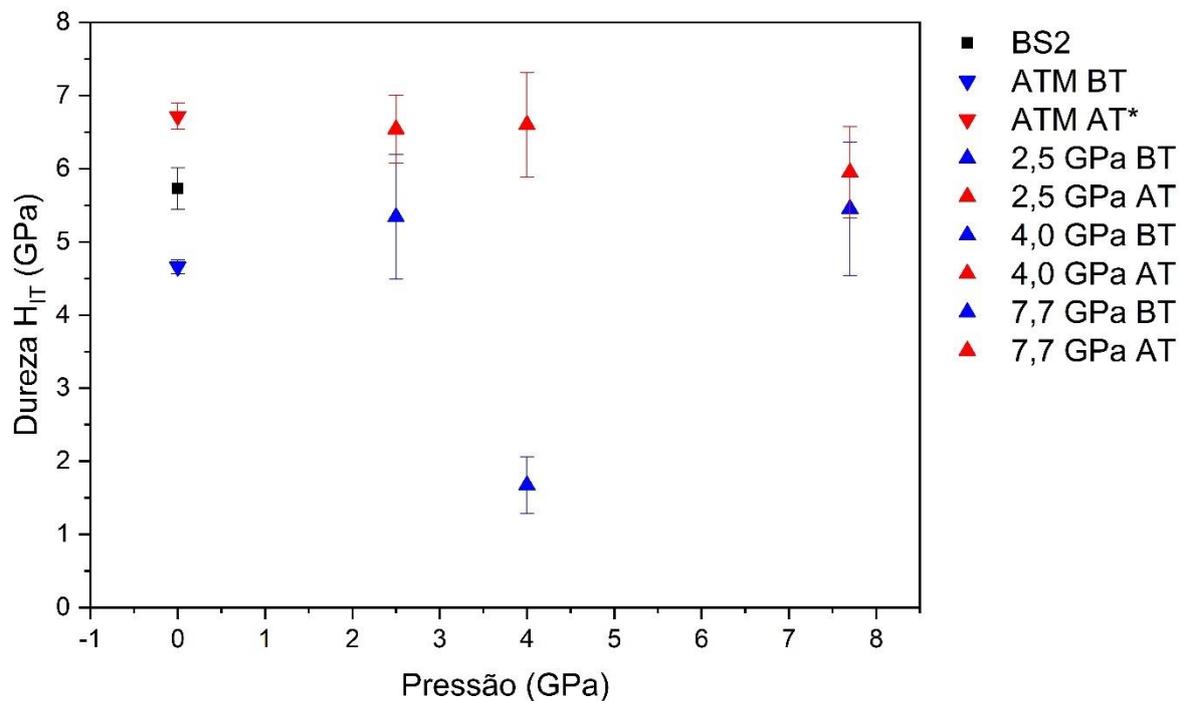


Figura 32. Dureza ( $H_{IT}$ ) obtida por indentação instrumentada em função da pressão e/ou temperatura aplicada.

Quando comparamos os valores médios de dureza obtidos para as vitrocerâmicas submetidas a tratamento térmico BT podemos ver que o valor aumenta com o tratamento térmico realizado em alta pressão, com exceção da amostra 4,0 GPa BT. Os resultados apresentam uma barra de incerteza grande, que pode estar associado a diferentes fases (cristais) nas amostras. Já as amostras submetidas a tratamento térmico AT em alta pressão tem um valor próximo ao obtido em pressão atmosférica, se considerarmos as barras de incerteza. Todas as vitrocerâmicas com tratamento térmico AT apresentam valores médios de dureza maiores que

as amostras submetidas a tratamento térmico BT, isto pode estar associado a maior mobilidade dos átomos em maior temperatura, o que favorece a cristalização e conseqüentemente o aumento no valor, levando a fases distintas ou a melhor homogeneização/cristalização que leva ao aumento das propriedades.

Tabela 03 – Dureza ( $H_{IT}$ ) e módulo elástico ( $E_{IT}$ ) do vidro e vitrocerâmicas.

Amostra	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
BS2	$5,7 \pm 0,3$	$50 \pm 3$
ATM BT	$4,7 \pm 0,1$	$55 \pm 2$
2,5 GPa BT	$5,3 \pm 0,8$	$73 \pm 7$
4,0 GPa BT	$1,7 \pm 0,4$	$30 \pm 6$
7,7 GPa BT	$5,5 \pm 0,9$	$75 \pm 10$
ATM AT*	$6,7 \pm 0,2$	$73 \pm 0,5$
2,5 GPa AT	$6,5 \pm 0,5$	$72 \pm 3$
4,0 GPa AT	$6,6 \pm 0,7$	$85 \pm 5$
7,7 GPa AT	$5,9 \pm 0,6$	$79 \pm 4$

O valor de dureza obtido foi muito afetado pelas trincas que surgiram, como pode ser visto na figura 33. Para as amostras submetidas a alta pressão, as indentações apresentam grandes trincas, este fenômeno pode ter ocorrido devido a microtrincas já existentes do processo de alta pressão, um exemplo é a vitrocerâmica 4,0 GPa BT (ver fig. 33.e), onde é registrado o menor valor médio de dureza.

A figura 33.a e 33.b mostram as indentações das vitrocerâmicas produzidas em pressão atmosférica, podemos ver pelas imagens que elas não apresentam trincas. A amostra 2,5 GPa BT (ver fig. 33.c) apresenta trincas radiais primárias, que começam a partir dos cantos da indentação, trincas laterais, que tem forma circular de um canto a outro da indentação, e trincas radiais secundárias, que são parecida com as radiais primárias, porem aparecem nas laterais da indentação [66]. A figura 33.d foi obtida para a amostra 2,5 GPa AT e apresenta pequenas trincas radiais e laterais. Em 4,0 GPa BT foi obtido o menor valor de dureza entre todas as amostras, como pode ser visto na figura 33.e a amostra apresenta grande trincas, provenientes do resfriamento rápido após o tratamento térmico, e apresenta significativas trincas laterais. Já a amostra 4,0 GPa AT (ver fig. 33.f) apresenta uma grande trinca radial primária.

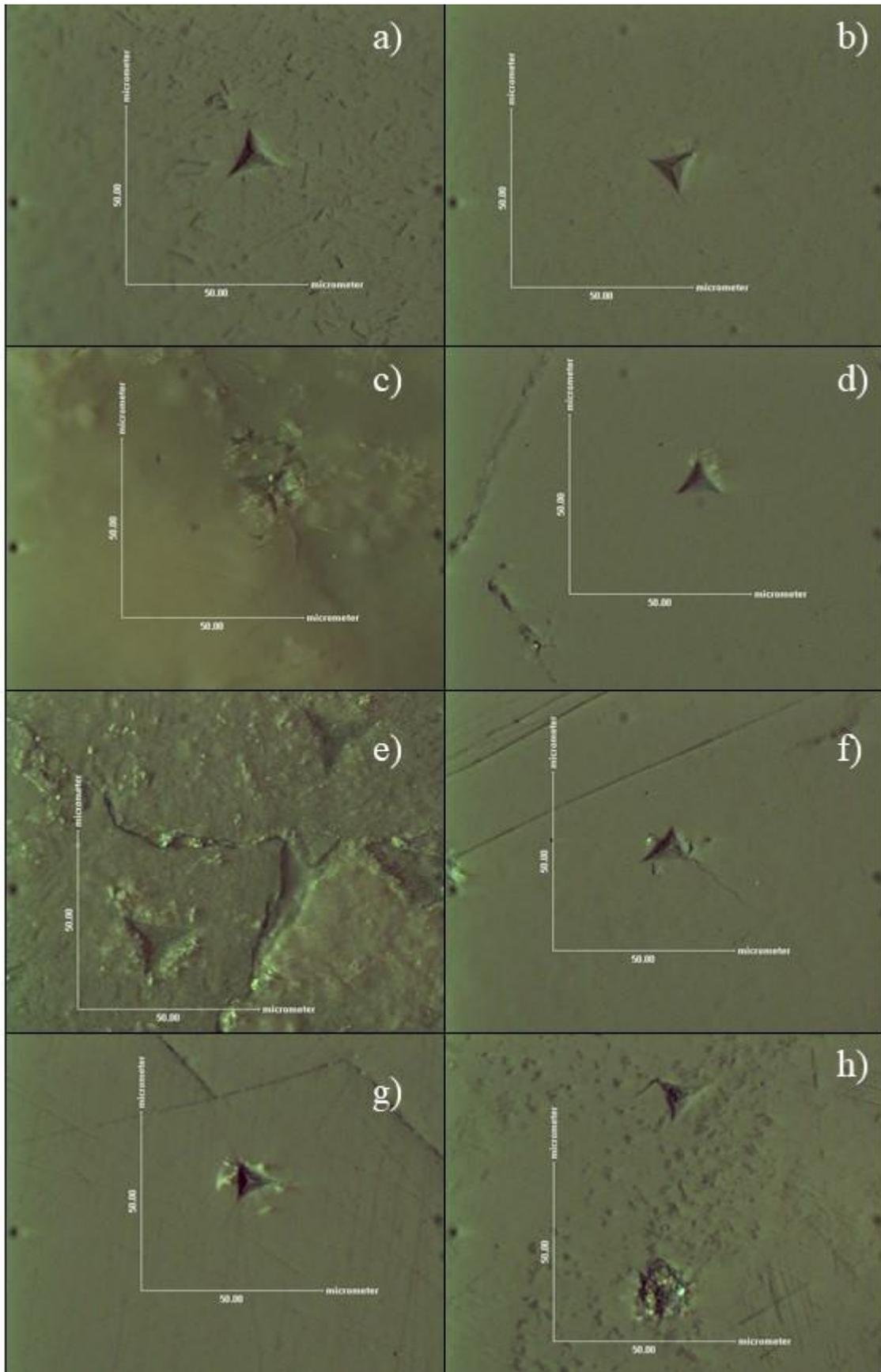


Figura 33. Imagem das Indentações. a) ATM BT b) ATM AT\* c) 2,5 GPa BT d) 2,5 GPa AT e) 4,0 GPa BT f) 4,0 GPa AT g) 7,7 GPa BT h) 7,7 GPa AT.

As amostras produzidas em 7,7 GPa também apresentam trincas, a amostra 7,7 GPa BT (ver fig. 33.g) mostra trincas radiais primárias e laterais, porém pequenas. Já a amostra 7,7 GPa AT apresenta trincas radiais primárias pouco extensas. Como pode ser visto nas imagens, as amostras submetidas a tratamento térmico BT manifestaram muito mais trincas nas indentações do que as amostras submetidas a tratamento térmico AT, no entanto cabe ressaltar que o processo de resfriamento utilizado foi no sentido de reter as fases formadas, dando prioridade ao resfriamento rápido a fim de investigar as estruturas formadas. Estas amostras não foram otimizadas para obter amostras sem defeitos ou sem tensões internas. A otimização de propriedades mecânicas será um dos temas futuros a serem investigados. Além da  $H_{IT}$  a indentação instrumentada permite a obtenção do módulo de elasticidade,  $E_{IT}$  das vitrocerâmicas (ver fig. 34).

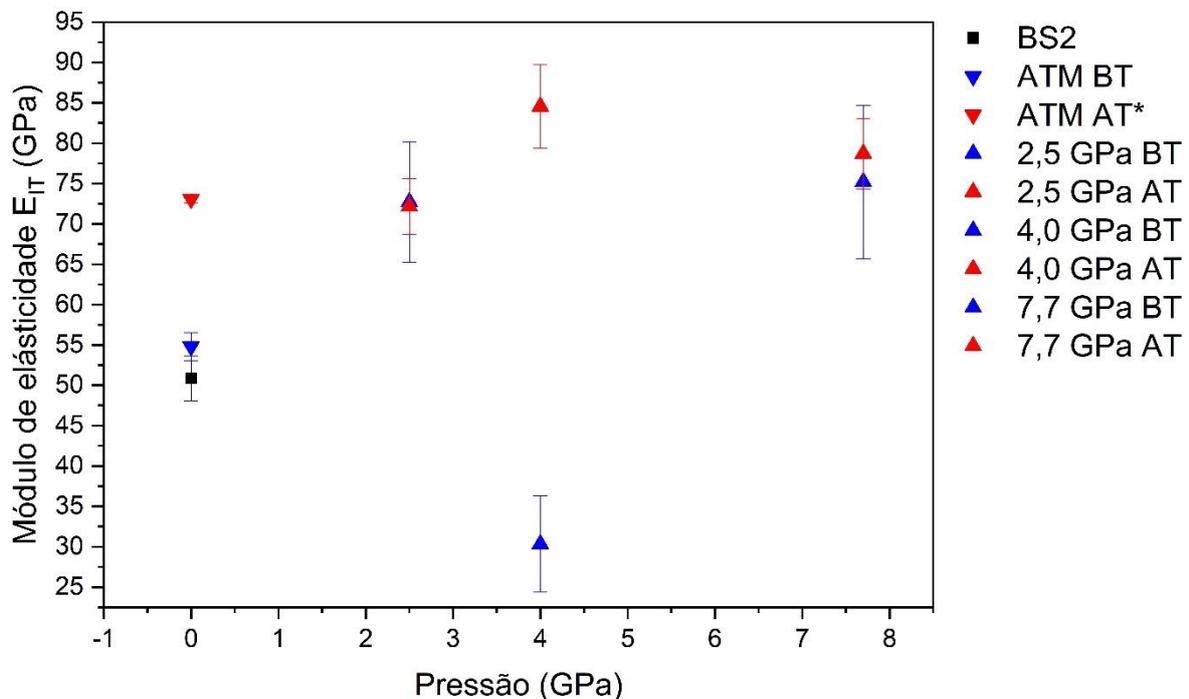


Figura 34. Módulo de elasticidade ( $E_{IT}$ ) obtido em função da pressão e/ou temperatura aplicada.

O valor do módulo de elasticidade encontrado para o vidro BS2 na literatura é de 75,3 GPa  $\pm$  0,6 [64], para outro sistema como o soda-lime-sílica o valor   de 71,9  $\pm$  0,6 [65] e para o dissilicato de lítio é de 82  $\pm$  1 no entanto este valor é diferente do encontrado neste trabalho que foi de 50 GPa  $\pm$  3, o processo de alívio de tensões pode ter contribuído para o baixo valor. Justo [64] na produção do vidro, utiliza a temperatura de 640  C por 2 h para alívio de tensões residuais, neste trabalho a temperatura foi de 600  C por 3 h. Na figura 34 são apresentados

todos os valores obtidos de  $E_{IT}$  nas diferentes amostras, é possível ver que em pressão atmosférica, os valores de módulo das vitrocerâmicas são superiores ao do vidro, como esperado.

Em alta pressão podemos ver pequeno aumento no módulo de elasticidades para as vitrocerâmicas submetidas a tratamento térmico AT. Mas ainda dentro da barra de incertezas. Na figura 34 também é possível ver que a amostra 4,0 GPa BT apresentou um valor muito baixo, porém isto está associado a fatores já discutidos anteriormente para os valores de dureza.

Em comparação com o dissilicato de lítio, que apresenta aumento significativo da dureza e módulo de elasticidade em função do aumento da pressão [44], o dissilicato de bário não apresenta o mesmo comportamento nos valores de  $H_{IT}$  e  $E_{IT}$ . A diferença dos comportamentos pode estar associada a serem vitrocerâmicas produzidas com composições distintas, com cinética de cristalização distinta e ainda como discutido, neste caso não foram otimizados os tratamentos térmicos e resfriamento a fim de otimizar estas propriedades. Em geral a aplicação de alta pressão e temperatura não aumenta significativamente os valores de  $H_{IT}$  e  $E_{IT}$ , na vitrocerâmica BS2. Mas como relatado, há evidências de trincas nas amostras devido o processo de resfriamento que foi realizado de maneira brusca em alta pressão, esse processo teve como objetivo reter as fases produzidas em alta pressão e não a otimização das propriedades mecânicas.

#### **4.6. SUMÁRIO**

De acordo com os resultados de DRX podemos ver que as fases em pressão atmosférica variam com a temperatura, são compatíveis com a literatura, e tem difratogramas característicos de vitrocerâmicas (ver fig. 12 e 13) por possuírem ainda um pequeno halo amorfo, indicando que ainda não ocorreu a cristalização completa das amostras. Para a pressão de 2,5 GPa as fases também variam com a temperatura, no entanto para as mesmas condições de temperatura e menores tempos apresentam picos no difratograma muito mais definidos, quando comparadas com as vitrocerâmicas produzidas em pressão atmosférica, indicando que a alta pressão favoreceu a cristalização, assim como para as amostra submetidas aos tratamentos térmicos em 4,0 GPa e 7,7 GPa (ver fig. 12 e 13). A fase cristalina formada em 4,0 GPa é a mesma, independente da temperatura, indicando uma única fase estável nesta faixa de pressão e temperatura investigada. No caso da máxima pressão investigada no presente trabalho, 7,7 GPa, ocorre uma diferença significativa de fases em função da temperatura de tratamento térmico, e a formação de fases metaestáveis (pressão atmosférica), que são retidas após o processo de alta

pressão. A tabela 04 apresenta de forma esquematizada as fases obtidas no volume, de acordo com a faixa de temperatura do tratamento térmico e pressão aplicados.

Tabela 04 - Fases cristalinas formadas nas vitrocerâmicas em função da pressão e tratamento térmico aplicado.

Pressão	BT	AT
7,7 GPa	Ba <sub>6</sub> (Si <sub>10</sub> O <sub>26</sub> ) monoclinico (PDF 010-83-1444) BaSiO <sub>3</sub> (PDF 000-26-1402) ortorrômbico Coesita (SiO <sub>2</sub> ) (PDF 010-83-1833)	Ba <sub>6</sub> (Si <sub>10</sub> O <sub>26</sub> ) monoclinico (PDF 010-83-1444)
4,0 GPa	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) ortorrômbico (PDF 010-83-1445)	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) ortorrômbico (PDF 010-83-1445)
2,5 GPa	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) monoclinico (PDF 010-71-0797)	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) ortorrômbico (PDF 010-83-1445)
ATM	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) ortorrômbico (PDF 010-83-1445) Ba <sub>6</sub> (Si <sub>10</sub> O <sub>26</sub> ) monoclinico (PDF 010-83-1444)	Ba <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) monoclinico (PDF 010-71-0797)

Todos estes resultados de XRD são complementados com os espectros Raman das respectivas amostras. Podemos ver as mudanças significativas na região de 800 cm<sup>-1</sup> até 1200 cm<sup>-1</sup> que estão relacionados aos modos vibracionais de alongamento de oxigênios não ligantes Si-O, com o aparecimento de muitos picos para as amostras tratadas em 7,7 GPa, indicando que as ligações Q<sup>n</sup> dos tetraedros de silício estão em uma configuração diferente da encontrada em pressão atmosférica. Na região de 500 cm<sup>-1</sup> até 700 cm<sup>-1</sup>, que estão associadas aos modos vibracionais de flexão dos oxigênios ligantes, Si-O-Si, podemos ver a formação da coesita (SiO<sub>2</sub>) (ver 7,7 GPa BT) com o pico formado em 515 cm<sup>-1</sup>. Já em baixas frequências (200 cm<sup>-1</sup> até 400 cm<sup>-1</sup>) é possível ver o efeito da alta pressão sobre as vibrações associadas ao óxido modificador. Podemos destacar também que apesar das semelhanças do sistema BS2 com o

LS2, o dissilicato de bário apresenta cinética de cristalização diferente. Para ambos os sistemas a pressão é a responsável pelas mudanças estruturais, principalmente pela cristalização e retenção de fases metaestáveis. A formação do metasilicato de Bário ( $\text{BaSiO}_3$ ) em 7,7 GPa é semelhante a formação do metassilicato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) na mesma faixa de pressão. É possível notar as mudanças estruturais no vidro BS2 submetido a alta pressão e temperatura ambiente, por espectroscopia Raman, e como isto afeta as propriedades térmicas do material, alterando os valores das temperaturas características do vidro como  $T_g$ ,  $T_{c1}$  e  $T_{c2}$ .

A análise por microscopia óptica revelou que vitrocerâmicas submetidas a tratamento térmico AT em alta pressão apresentam uma maior homogeneidade ao longo da amostra e isto pode ser visto também na espectroscopia Raman das diferentes regiões que não apresentam grandes mudanças. Em questão de propriedades mecânicas, apesar das condições das amostras e das trincas originadas no processo de medição, é possível ver uma sutil melhora no módulo de elasticidade das vitrocerâmicas submetidas a alta pressão, no entanto carecem de mais investigação a fim de otimização, assim como para o estudo de dureza.

Este trabalho revela grandes mudanças estruturais na vitrocerâmica BS2, em função da pressão e temperatura. As fases formadas dependem das condições experimentais utilizadas (P e T). A formação de fases metaestáveis (pressão atmosférica) ocorre em alta pressão e se mantém após a remoção da pressão e temperatura, indicando que estas fases são na verdade estáveis para as pressões e temperaturas investigadas, e são retidas após o processamento de alta pressão.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES**

O efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário foi investigado neste trabalho através da utilização de diferentes técnicas de análises como DTA, DRX, espectroscopia Raman, microscopia óptica e indentação instrumentada. Destacamos as seguintes conclusões obtidas neste trabalho:

- As fases formadas a partir do tratamento térmico do vidro BS2 são muito distintas e dependente das condições de pressão e temperatura aplicada.
- A espectroscopia Raman e o DRX associados, confirmam que há mais de uma fase formada no tratamento térmico em alta pressão.

- As fases formadas em alta pressão são metaestáveis em pressão atmosférica, no entanto permanecem após a retirada da pressão. Indicando que são as fases estáveis nestas condições de pressão e temperatura.
- A análise térmica revela que após o vidro ser submetido a alta pressão há mudanças permanentes na estrutura que alteram as temperaturas características do vidro.
- As propriedades mecânicas não apresentam mudança expressiva, levando em conta as condições experimentais.
- A amostra submetida a 7,7 GPa e tratamento térmico BT apresenta grandes modificações nos modos vibracionais relacionados a ligações de alongamento simétrico dos oxigênios não ligantes.
- Os modos vibracionais de flexão dos oxigênios ligantes Si-O-Si são fortemente afetados em tratamentos térmicos em pressão de 7,7 GPa.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar a formação de fases de alta pressão em função da temperatura de tratamento térmico.
- Realizar uma série de experimentos em 7,7 GPa variando a temperatura a fim de mapear as fases formadas.
- Nas amostras com mais de uma fase, ampliar os tratamentos térmicos a fim de fazer refinamento das fases.
- Identificar o efeito da alta pressão no dissilicato de bário por espectroscopia infravermelho com medidas in-situ (projeto ELETTRA - Proposal number: 20200250).
- Estudar o efeito da alta pressão por difração de raios-X com medidas in-situ (projeto ELETTRA - Proposal number: 20200256).
- Verificar o efeito da alta pressão na densidade do dissilicato de bário.
- Investigar o efeito da pressão na vitrocerâmicas dissilicato de bário por ressonância nuclear magnética (RMN).
- Estudar o efeito de pressões acima de 7,7 GPa no dissilicato de bário.

## TRABALHOS RELACIONADOS A DISSERTAÇÃO

### Artigo publicado

L.L. Evaristo, B.J.A. Moulton, P.S. Pizani, S. Buchner, “**Effect of high pressure on the structure of barium disilicate glass-ceramics**”, J. Non. Cryst. Solids. 550 (2020) 120380. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120380>.

### Apresentação de trabalhos em congressos.

L.L. Evaristo, S. Buchner, “**Effect of high pressure on the structure and properties of barium disilicate glass-ceramic**”, 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT27), 2019 Rio de Janeiro (Brazil).

L.L. Evaristo, S. Buchner, “**Effect of high pressure on the structure and properties of barium disilicate glass-ceramic**”, Brazilian Symposium on Glass and Related Materials (XII BRAZGLASS), 2019 Lavras – Minas Gerais (Brasil).

### Artigo em fase de redação

Benjamin J. A. Moultona, Laís D. Silva, Simone R. F. Sabino, Leonardo L. Evaristo, David V. Sampaio, Silvio Buchner, Francisco C. Serbena, Paulo S. Pizani, Edgar D. Zanotto, “**Unusual crystallization pathways of six barium disilicate glasses**”, 2021.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ATUALIZADAS

- [1] J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 5 (2014) 313–327. <https://doi.org/10.1111/ijag.12087>.
- [2] S.D. Stookey, History of the Development of Pyroceram, *Res. Manage.* 1 (1958) 155–163. <https://doi.org/10.1080/00345334.1958.11755484>.
- [3] M. Akerman, *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*, (2000) 1–37.
- [4] M. Rai, G. Mountjoy, Molecular dynamics modelling of the structure of barium silicate glasses BaO-SiO<sub>2</sub>, *J. Non. Cryst. Solids.* 401 (2014) 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.026>.
- [5] N. CHANTHIMA, J. KAEWKHAO, C. KEDKAEW, W. CHEWPRADITKUL, A. POKAIPISIT, P. LIMSUWAN, Study on Interaction of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO and BaO in Silicate Glass System at 662 keV for Development of Gamma-Rays Shielding Materials, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 1 (2011) 106–109. <https://doi.org/10.15669/pnst.1.106>.
- [6] C. Lara, M.J. Pascual, A. Durán, Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Zn), *J. Non. Cryst. Solids.* 348 (2004) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.140>.
- [7] A.M. Rodrigues, D.R. Cassar, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 479 (2018) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.007>.
- [8] E.D. Zanotto, Isothermal and adiabatic nucleation in glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 89 (1987) 361–370. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80278-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80278-8).
- [9] P.F. James, Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 73 (1985) 517–540. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90372-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90372-2).
- [10] A.S. Abyzov, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Predicting homogeneous nucleation rates in silicate glass-formers, *J. Non. Cryst. Solids.* 500 (2018) 231–234. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.002>.
- [11] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 321 (2003) 52–65. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00089-9).
- [12] A.M. Rodrigues, J.P. Rino, P.S. Pizani, E.D. Zanotto, Structural and dynamic

- properties of vitreous and crystalline barium disilicate: Molecular dynamics simulation and Raman scattering experiments, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 435301.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/43/435301>.
- [13] P.W. Bridgman, I. Šimon, Effects of very high pressures on glass, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 405–413. <https://doi.org/10.1063/1.1721294>.
- [14] T. Fuss, C.S. Ray, N. Kitamura, M. Makihara, D.E. Day, Pressure induced nucleation in a  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 318 (2003) 157–167.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01878-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01878-1).
- [15] S. Buchner, Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio, (2011) 88.
- [16] P.W. McMillan, *Glass-ceramics, Non-metall*, Academic Press, London, 1964.
- [17] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2681–2714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074>.
- [18] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [19] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 501 (2018) 3–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.
- [20] M.J. Davis, E.D. Zanotto, Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope, *MRS Bull.* 42 (2017) 195–199.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.27>.
- [21] H. Schlenz, A. Kirfel, K. Schulmeister, N. Wartner, W. Mader, W. Raberg, K. Wandelt, C. Oligschleger, S. Bender, R. Franke, J. Hormes, W. Hoffbauer, V. Lansmann, M. Jansen, N. Zotov, C. Marian, H. Putz, J. Neuefeind, Structure analyses of Ba-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 297 (2002) 37–54.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00922-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00922-X).
- [22] G.D.S. MACENA, Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , 2019.
- [23] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and technology*, 2nd ed., 2013.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [24] M.C.C. Araujo, W.J. Botta, M.J. Kaufmann, R.S. Angelica, J.M.R. Mercury, A.A.

- Cabral, Residual glass and crystalline phases in a barium disilicate glass-ceramic, *Mater. Charact.* 110 (2015) 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.10.019>.
- [25] L.A. Silva, J.M.R. Mercury, A.A. Cabral, Determining the crystal volume fraction of BS2 glass by differential scanning calorimetry and optical microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 130–136. <https://doi.org/10.1111/jace.12097>.
- [26] A.H. Ramsden, P.F. James, The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 2894–2908. <https://doi.org/10.1007/bf01026965>.
- [27] B.J.A. Moulton, A.M. Rodrigues, D. V. Sampaio, L.D. Silva, T.R. Cunha, E.D. Zanotto, P.S. Pizani, The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid, *CrystEngComm.* 21 (2019) 2768–2778. <https://doi.org/10.1039/c8ce02054j>.
- [28] Y. Takahashi, H. Masai, T. Fujiwara, Nucleation tendency and crystallizing phase in silicate glasses: A structural aspect, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3206931>.
- [29] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, T. Fujiwara, Transmission electron microscopy and in situ Raman studies of glassy sanbornite: An insight into nucleation trend and its relation to structural variation, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3487473>.
- [30] Y. Takahashi, R. Ihara, T. Fujiwara, M. Osada, Crystallization and morphology of glassy sanbornite, *Key Eng. Mater.* 485 (2011) 301–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.485.301>.
- [31] Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, R. Ihara, T. Fujiwara, Formation of spherulite and metastable phase in stoichiometric Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> glass, *J. Ceram. Soc. Japan.* 118 (2010) 955–958. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.955>.
- [32] T. Nakanishi, S. Tanabe, Preparation of BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> glass ceramic phosphors and luminescent properties, *J. Light Vis. Environ.* 32 (2008) 93–96. <https://doi.org/10.2150/jlve.32.93>.
- [33] L. Cai, R.E. Youngman, D.E. Baker, A. Rezikyan, M. Zhang, B. Wheaton, I. Dutta, B.G. Aitken, A.J. Allen, Nucleation and early stage crystallization in barium disilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 548 (2020) 120330. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120330>.
- [34] B.J.A. Moulton, A.M. Rodrigues, P.S. Pizani, D.V. Sampaio, E.D. Zanotto, A Raman investigation of the structural evolution of supercooled liquid barium disilicate during

- crystallization, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 9 (2018) 510–517.  
<https://doi.org/10.1111/ijag.12356>.
- [35] S.K. Lee, G.D. Cody, Y. Fei, B.O. Mysen, Nature of polymerization and properties of silicate melts and glasses at high pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 4189–4200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.002>.
- [36] T. Fuss, A. Moguš-Milanković, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 4101–4111.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.038>.
- [37] K. Shimoda, H. Miyamoto, M. Kikuchi, K. Kusaba, M. Okuno, Structural evolutions of CaSiO<sub>3</sub> and CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> metasilicate glasses by static compression, *Chem. Geol.* 222 (2005) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.003>.
- [38] N. Kitamura, K. Fukumi, H. Mizoguchi, M. Makihara, A. Higuchi, N. Ohno, T. Fukunaga, High pressure densification of lithium silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 274 (2000) 244–248. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00190-3).
- [39] T. Fuss, C.S. Ray, C.E. Lesher, D.E. Day, In situ crystallization of lithium disilicate glass: Effect of pressure on crystal growth rate, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2073–2081. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.005>.
- [40] S. Buchner, F.R. Kulbieda, V.M. Fokin, P. Soares, Á.D. Machado, J.W.P. Schmelzer, N.M. Balzaretto, Thermal stability of lithium metasilicate produced under high pressure from lithium disilicate glass, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 10 (2019) 522–531.  
<https://doi.org/10.1111/ijag.13416>.
- [41] S. Buchner, A.S. Pereira, J.C. De Lima, N.M. Balzaretto, X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism, *J. Non. Cryst. Solids.* 387 (2014) 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.003>.
- [42] S. Buchner, P. Soares, A.S. Pereira, E.B. Ferreira, N.M. Balzaretto, Effect of high pressure in the Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> crystallization, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 3004–3008. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.027>.
- [43] S. Buchner, N.M. Balzaretto, Pressure and temperature stability range of crystalline lithium metasilicate in a binary Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> glass, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.03.024>.
- [44] S. Buchner, C.M. Lepienski, P.C.S. Jr, N.M. Balzaretto, Effect of high pressure on the mechanical properties of lithium disilicate glass ceramic, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 3921–3924. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.095>.

- [45] S. Buchner, M.B. Pereira, N.M. Balzaretto, Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 826–831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.018>.
- [46] M.E. Fleet, G.S. Henderson, Structure-composition relations and Raman spectroscopy of high-pressure sodium silicates, *Phys. Chem. Miner.* 24 (1997) 345–355. <https://doi.org/10.1007/s002690050048>.
- [47] Y. Kudoh, M. Kanzaki, Crystal chemical characteristics of  $\alpha$ -CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a new high pressure calcium silicate with five-coordinated silicon synthesized at 1500°C and 10 GPa, *Phys. Chem. Miner.* 25 (1998) 429–433. <https://doi.org/10.1007/s002690050132>.
- [48] P. McMillan, B. Piriou, R. Couty, A Raman study of pressure-densified vitreous silica, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 4234–4236. <https://doi.org/10.1063/1.447455>.
- [49] A.M. Rodrigues, Processos difusionais, cristalização e escoamento viscoso em dissilicato de bário vítreo, (2014) 139.
- [50] A.E.L. Villanueva, Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões, (2003) 84.
- [51] W.F. Sherman, A.A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, 1st ed., JOHN WILEY & SONS LTD, Chichester, 1987.
- [52] M.L. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University press, New York, 1996.
- [53] P.R. Rovani, Amorfização Induzida Por Pressão E Em Estruturas Poliedrais Abertas Em Estruturas Poliedrais Abertas, Tese Apresentada Ao Inst. Física Da Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul, Para Obtenção Do Grau Doutor Em Ciências. (2015).
- [54] E.Y. Tonkov, E.G. Ponyatovsky, *Phase transformations of elements under high pressure*, CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9781420037609>.
- [55] Á.M. Turatti, A. Resistência, A.O. Desgaste, *Alta Resistência Ao Desgaste*, (2009).
- [56] A. Emel, L. Villanueva, Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes, 2012.
- [57] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, (2004).
- [58] A. Herrmann, A. Simon, C. Rüssel, Preparation and luminescence properties of Eu<sup>2+</sup>-doped BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramics, *J. Lumin.* 132 (2012) 215–219. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.024>.

- [59] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, T. Fujiwara, Structural heterogeneity and homogeneous nucleation of 1BaO-2 SiO<sub>2</sub> glass, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3142394>.
- [60] I. Gutzow, B. Durschang, C. Rüssel, Crystallization of glassforming melts under hydrostatic pressure and shear stress: Part I Crystallization catalysis under hydrostatic pressure: Possibilities and limitations, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5389–5403. <https://doi.org/10.1023/A:1018683331603>.
- [61] V. Dmitriev, P. Tolédano, Theory of reconstructive phase transitions between polymorphs, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 11911–11921. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11911>.
- [62] A. Wang, J.J. Freeman, B.L. Jolliff, Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 829–845. <https://doi.org/10.1002/jrs.4680>.
- [63] M.H. Lewis, G. Smith, Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 2015–2026. <https://doi.org/10.1007/PL00020327>.
- [64] V.M. Justo, A INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA MEDIDA DE TENACIDADE PELA TÉCNICA DE MICRODUREZA EM VIDROS, 2014.
- [65] E. Kilinc, R.J. Hand, Mechanical properties of soda-lime-silica glasses with varying alkaline earth contents, *J. Non. Cryst. Solids.* 429 (2015) 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.013>.
- [66] R.F. Cook, G.M. Pharr, Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 787–817. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x>.