

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

Efeito da alta pressão na cristalização e propriedades do vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$

Rafael Abel da Silveira

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Novembro de 2022

Efeito da alta pressão na cristalização e propriedades do vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ¹

Rafael Abel da Silveira

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Buchner, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Novembro de 2022

¹ Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

CIP - Catalogação na Publicação

Silveira, Rafael Abel da
Efeito da alta pressão na cristalização e
propriedades do vidro $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ / Rafael Abel da
Silveira. -- 2022.
69 f.
Orientador: Silvio Buchner.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Nucleação. 2. Cristalização. 3. Vitrocerâmicas.
4. Alta Pressão. 5. Soda cal sílica. I. Buchner,
Silvio, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Silvio Buchner, pela orientação, dedicação e apoio durante a execução deste projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA),

À Annelise Kopp Alves, ao Ariano de Giovanni Rodrigues e à Tania Maria Haas Costa, por terem aceito participar de minha banca.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da formação de vidros pela análise da entalpia. Adaptado de Zanotto e Mauro.....	4
Figura 2: Diagrama de fases do sistema binário $\text{CaSiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$	6
Figura 3: Força motriz para a nucleação em função da energia livre utilizada na criação da superfície de um núcleo e na liberada para criação de um volume ordenado.....	7
Figura 4: Gráfico esquemático do número de cristais por unidade de volume ao longo de um tempo de nucleação.....	9
Figura 5: Célula de reação para processamentos em a) temperatura ambiente e b) alta temperatura e c) câmaras toroidais com a célula de reação montada. Adaptado de Evaristo14, 67–70.....	15
Figura 6: a) Montagem do calibrante de pressão, onde: 1) cobre; 2) metal calibrante; 3) material isolante. Posição do calibrante para célula de reação com b) chumbo e c) hBN. Adaptado de Hippler.....	16
Figura 7: Tensão elétrica em função da pressão aplicada nos calibrantes de Bismuto e Itérbio.....	17
Figura 8: Desenho esquemático da montagem da célula de reação com o termopar.....	18
Figura 9: Microscopia ótica por reflexão de uma amostra processada em 4,0 GPa, com nucleação em $T_n = 585 \text{ }^\circ\text{C}$ durante $t_n = 30 \text{ min}$ e crescimento em $T_d = 720 \text{ }^\circ\text{C}$ durante $t_d = 4 \text{ min}$	21
Figura 10: Fluxograma dos experimentos e análises realizados neste trabalho.....	26
Figura 11: Difratoograma do vidro de partida.....	27
Figura 12: Análise térmica diferencial do vidro de partida apresentando a temperatura de transição vítrea (T_g), início do pico de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_c).....	28
Figura 13: Difratoogramas obtidos após a cristalização <i>in situ</i> nos valores especificados. A cor preta indica a medida experimental, em vermelho o resultado do refinamento Rietveld e, em azul, a diferença entre eles.....	29

Figura 14: Tamanho de cristalito obtido pela aproximação de Debye-Scherrer de todas amostras após a cristalização <i>in situ</i>	30
Figura 15: Parâmetros de rede e volume da célula unitária relativos obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras após a cristalização <i>in situ</i>	31
Figura 16: Espectros no infravermelho do vidro de partida e das amostras cristalizadas <i>in situ</i>	33
Figura 17: Espectros Raman do vidro de partida e das amostras cristalizadas <i>in situ</i>	35
Figura 18: Número de núcleos por unidade de volume após um tempo de nucleação. As curvas são ajustadas pela equação de Collins-Kashchiev.....	37
Figura 19: Raio dos cristais de acordo com o tempo de crescimento. O gráfico em <i>inset</i> é a taxa de crescimento de cristais de acordo com a pressão.....	38
Figura 20: Espectros Raman das amostras após o processamento em alta pressão. a) Os espectros completos e b) a região de alta frequência com a deconvolução dos picos Q ⁿ	39
Figura 21: Análise térmica diferencial para todas amostras após o processamento em alta pressão. As curvas foram transladadas em y para facilitar a visualização.....	40
Figura 22: Trincas radiais para as amostras processadas em a) 1 atm, c) 2,5 GPa, e) 4,0 GPa e g) 7,7 GPa e trincas laterais das amostras de b) 1 atm, d) 2,5 GPa, f) 4,0 GPa e h) 7,7 GPa..	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resolução limite obtida pela equação 13 para as lentes utilizadas.....	23
Tabela 2: Parâmetros de rede a e c , volume da célula unitária e fatores de ajuste (R_{wp} e χ^2) obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras após a cristalização <i>in situ</i> . O número em parênteses indica a incerteza, calculada pelo software, da última casa decimal.....	32
Tabela 3: Temperaturas características e os parâmetros de estabilidade calculados.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$N_1C_2S_3$	→ Vidro com composição química $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$;
LSR	→ Líquido super-resfriado;
T_m	→ Temperatura <i>liquidus</i> ;
T_g	→ Temperatura de transição vítrea;
CNT	→ Teoria clássica de nucleação;
r	→ Raio do embrião;
σ_{cl}	→ Energia de interface cristal-líquido;
ΔG_V	→ Força motriz para cristalização;
W	→ Trabalho para formação de um núcleo;
W^*	→ Trabalho crítico para formação de um núcleo;
r^*	→ Raio crítico;
T_{max}	→ Temperatura de máxima nucleação;
N_V	→ Número de cristais por unidade de volume;
t_n	→ Tempo de nucleação;
CK	→ Collins-Kashchiev;
I_{st}	→ Taxa de nucleação no estado estacionário;
τ	→ <i>time lag</i> ;
LS ₂	→ Dissilicato de lítio
hBN	→ Nitreto de boro hexagonal;
Q	→ Potência fornecida pela fonte de tensão;
T_{nGPa}	→ Curva de temperatura calibrada para pressão;
λ	→ Comprimento de onda;
T_n	→ Temperatura de nucleação;
T_d	→ Temperatura de desenvolvimento de cristais;
t_d	→ Tempo de desenvolvimento de cristais;
I	→ Taxa de nucleação;
U	→ Taxa de crescimento de cristais;

N_s	→ Número de cristais por unidade de superfície;
n	→ Número de cristais em uma imagem;
A	→ Área da imagem obtida por microscopia;
N_{vm}	→ Número de cristais por unidade de volume medido;
Z_p	→ Fator inversamente proporcional ao diâmetro médio dos cristais;
$k_p(d)$	→ Fator em termo da razão entre o diâmetro mínimo e máximo de cristais;
D	→ Diâmetro dos cristais;
f_c	→ Fator de correção devido ao limite de resolução do microscópio;
ε	→ Resolução limite do microscópio;
NA	→ Abertura numérica do microscópio;
R	→ Raio dos cristais;
T_x	→ Temperatura de início de cristalização;
T_c	→ Temperatura do pico de cristalização;
ΔT	→ Fator de Dietzel;
S	→ Fator de Saad-Poulain;
H'	→ Parâmetro termodinâmico associado ao controle sobre a nucleação;
μ	→ Tamanho de cristalito;
K	→ Fator de forma do cristal;
SNV	→ Método de normalização " <i>Standard Normal Variate</i> ".

RESUMO

O vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ foi produzido em pressão atmosférica pelo processo convencional de fusão e submetido a dois processos distintos: cristalização *in situ* e cristalização *ex situ*. No primeiro processo, amostras vítreas foram submetidas a altas pressões (2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa) e alta temperatura (720 °C/30 min) simultaneamente. Após os processamentos, a caracterização por difração de raios X apontou que a fase cristalina majoritária formada, a combeíta, independe da pressão, com pequenos indícios de uma transformação iniciando em 7,7 GPa; o refinamento Rietveld mostrou que os parâmetros de rede se mantiveram sem grandes alterações, mas o tamanho de cristalito diminuiu com a pressão, indicando um aumento da barreira cinética de cristalização. Com espectroscopia Raman foram identificados os modos vibracionais presentes na amostra e com FTIR, as bandas de absorção, cujos resultados apresentaram grande estabilidade estrutural da vitrocerâmica formada. O processo de cristalização *ex situ* foi feito a partir de amostras processadas em alta pressão (2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa) em temperatura ambiente e, posteriormente, cristalizadas em pressão atmosférica. A espectroscopia Raman realizada nas amostras processadas não apresentou mudanças nos modos vibracionais. A análise térmica diferencial mostrou um aumento na temperatura de transição vítrea e diminuição na estabilidade térmica. Ensaios de microdureza Vickers apresentaram trincas radiais com tamanhos similares em todas amostras e laterais maiores para amostras de pressões mais elevadas, indicando que o estresse interno nesse material aumentou com o processamento em pressões mais altas. A cristalização foi realizada por um tratamento duplo, nucleação em 585 °C seguido por crescimento em 720 °C, com tempos distintos para cada amostra. A análise da nucleação apontou uma diminuição no número de cristais por unidade de volume para valores maiores de pressão. Essa diminuição pode ser associada a um aumento na barreira cinética para cristalização, devido a um aumento na temperatura de transição vítrea, o que também distancia a temperatura de nucleação da temperatura de máxima nucleação, e também a um aumento no tempo de relaxação, visto o maior estresse presente no material.

ABSTRACT

A $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass was produced in atmospheric pressure by the conventional melting and rapid cooling method and subjected to two different processes: *in situ* crystallization and *ex situ* crystallization. In the first process, glassy samples were subjected to high pressures (2.5 GPa, 4.0 GPa and 7.7 GPa) and high temperature (720 °C/30 min) simultaneously. After the processing, x ray diffraction characterization indicated that the major crystalline phase formed, the combeite, is independent from pressure, with minor traces of a transformation starting at 7.7 GPa; Rietveld refinement showed that the lattice parameters remained constant, however, the crystallite size decreased with pressure, implying an increase in the kinetic barrier for crystallization. Raman spectroscopy identified the present vibrational modes and FTIR the absorption bands, with all results showing great structural stability of the formed glass-ceramic. The *ex situ* crystallization process was performed with samples processed under high pressure (2.5 GPa, 4.0 GPa and 7.7 GPa) at room temperature, and then crystallized in atmospheric pressure. With Raman spectroscopy no modifications in the vibrational modes were observed. Differential thermal analysis showed an increase in the glass transition temperature and a decrease in the thermal stability. Vickers microhardness presented radial cracks, with similar sizes, and lateral cracks, with bigger sizes for higher pressure values, implying that the internal stress of the material increased with the higher pressure processing. The crystallization was performed with a double stage treatment, nucleation at 585 °C followed by crystal growth at 720 °C, with different times for each sample. Nucleation analysis showed a decrease in the number of crystals per unit volume for higher pressure values. This decrease can be associated with an increase in the kinetic barrier for crystallization, due to an increase in the glass transition temperature, which distanced the maximum nucleation temperature, and also an increase in the relaxation period, since a higher stress was present in the material.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS.....	3
2.2 SISTEMA SODA-CAL-SÍLICA.....	5
2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO.....	7
2.4 ESTUDO DA ALTA PRESSÃO.....	11
2.5 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1 PREPARAÇÃO DO VIDRO.....	14
3.2 ALTA PRESSÃO.....	15
3.2.1 Calibração de Pressão.....	16
3.2.2 Calibração de Temperatura.....	17
3.2.3 Processamentos em Alta Pressão.....	19
3.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO.....	19
3.3.1 Cristalização <i>In Situ</i>	19
3.3.2 Cristalização <i>Ex Situ</i>	20
3.4 CARACTERIZAÇÕES.....	23
3.4.1 Análise Térmica Diferencial.....	23
3.4.2 Difração de Raios X.....	24
3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	24
3.4.4 Espectroscopia Raman.....	25
3.4.5 Microdureza Vickers.....	25
3.5 FLUXOGRAMA.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 CONFIRMAÇÃO DO ESTADO VÍTREO.....	27
4.2 CRISTALIZAÇÃO <i>IN SITU</i>	28
4.2.1 Formação da Vitrocerâmica em Alta Pressão.....	28

4.2.2 Espectroscopia FTIR e Raman.....	33
4.3 CRISTALIZAÇÃO <i>EX SITU</i>	36
4.3.1 Efeito da Alta Pressão Sobre a Cristalização.....	36
4.3.2 Efeito da Alta Pressão no Vidro.....	39
5 CONCLUSÕES.....	44
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	46
7 TRABALHOS RELACIONADOS À DISSERTAÇÃO.....	47
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
Apêndice A.....	56

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existem argumentos de que estamos vivendo a era dos vidros¹, devido ao fato deles serem materiais vastamente utilizados nas mais diversas áreas do conhecimento. Vidros são materiais que estão ao nosso redor por todo mundo, seja para o uso em janelas comuns, como também para geração de energia elétrica a partir de painéis solares², além de usos em componentes eletrônicos como *smartphones* com o Gorilla® Glass e telas de computadores³.

Vitrocerâmicas são materiais produzidos a partir de vidros cristalizados, portanto possuem pelo menos uma fase cristalina funcional e uma fase vítrea residual⁴. Esses materiais têm grande importância tecnológica com aplicações em diversas áreas, pois controlando o processo de formação das vitrocerâmicas é possível obter materiais com diferentes propriedades, otimizando-a para aplicações específicas.

O sistema soda-cal-sílica (a sigla em inglês, SLS, vem de soda-lime-silica) é muito utilizado ao redor do mundo, sendo o sistema comumente utilizado em vidros “comuns”, como janelas, contêineres, garrafas etc⁵, além de aplicações na indústria fotovoltaica na fabricação de painéis solares². O material de estudo deste trabalho será a composição $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$), que possui cristalização estequiométrica, ou seja, quando ocorre a formação da vitrocerâmica para esta composição, a fase cristalina formada tem a mesma estequiometria do vidro de partida⁶.

Em sua maioria, estudos de cinética de cristalização de vidros se concentram em condições experimentais com pressão atmosférica. Existem também diversos estudos sendo realizados que estudam amostras vítreas em alta pressão, onde foi possível identificar a formação de poliamorfismo induzido por pressão com o dissilicato de lítio⁷, diferentes fases cristalinas formadas e retidas após tratamentos

térmicos em alta pressão com o dissilicato de bário⁸, além de efeitos nas propriedades estruturais^{8, 9}, mecânicas⁹, ópticas¹⁰, térmicas^{11, 12} e na cinética de cristalização¹³ destes materiais.

Visto isso, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito que a alta pressão pode ter sobre o vidro da composição $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, através da aplicação de pressões de até 7,7 GPa em temperatura ambiente ou alta temperatura simultaneamente, para entender a cinética de cristalização sobre essas condições, mecanismos de densificação, além do efeito que a alta pressão pode causar nas propriedades deste material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS

Vidros são materiais amorfos, obtidos a partir do resfriamento rápido de líquidos. Zanotto e Mauro apresentaram, em 2017, uma definição recente e atualizada para o vidro como sendo um estado da matéria:

Vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio, não cristalino, que apresenta transição vítrea. A estrutura de vidros é similar à de líquidos super-resfriados (LSR), e eles relaxam espontaneamente para o estado LSR. O seu destino final é solidificar, i.e., cristalizar¹⁴.

A Figura 1 ilustra o processo de formação de vidros. Acima da temperatura *liquidus* (T_m) o material se encontra no estado líquido, apresentando escoamento viscoso. Reduzindo a temperatura para abaixo do ponto de fusão o material pode cristalizar, caso a taxa de resfriamento seja lenta o suficiente, ou pode manter a sua estrutura líquida, caso a taxa de resfriamento seja rápida a ponto de evitar a cristalização, formando um líquido super-resfriado (LSR), ou seja, um material com a estrutura líquida abaixo do ponto de fusão. Pelo seguimento da redução da temperatura os átomos perdem a mobilidade devido ao aumento da viscosidade, até um ponto limítrofe, denominada temperatura de transição vítrea (T_g), onde a estrutura do material "congela", obtendo-se assim o estado vítreo da matéria.

O vidro é um estado termodinamicamente instável da matéria com estrutura atômica similar à de um líquido e não apresenta relaxação estrutural em escalas de tempo observáveis em laboratório, em temperaturas abaixo da transição vítrea^{14, 15}. Para uma escala de tempo muito maior, o estado vítreo relaxa espontaneamente para o estado LSR e seu destino final é cristalizar. O LSR é um estado metaestável que precisa ultrapassar uma barreira de energia de ativação (energia de interface líquido-

crystal) e a variação da energia livre de Gibbs, para que ocorra a formação de um núcleo que pode crescer e se tornar um cristal.

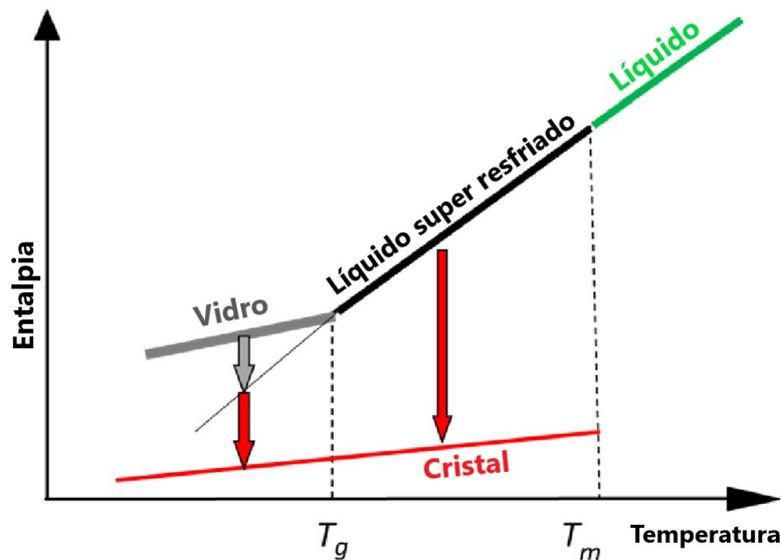


Figura 1: Representação esquemática da formação de vidros pela análise da entalpia. Adaptado de Zanotto e Mauro.

Essa definição se torna importante quando levantamos o fato de que vidros podem ser cristalizados. Inicialmente um vidro é amorfo, não apresenta ordenamento de longo alcance. Caso seja fornecida energia suficiente, o material pode passar por uma transformação e cristalizar, ou seja, ocorrerá a formação de cristais neste material, que por sua vez possuem ordenamento de longo alcance. Com isso em mente, novamente é necessária uma definição de um outro material, a vitrocerâmica, cuja sua definição mais recente foi proposta por Joachim Deubener em um artigo publicado em 2018:

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, preparados a partir da cristalização controlada de vidros a partir de diferentes métodos. Elas contêm, pelo menos, uma fase cristalina funcional e uma fase vítrea residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar de ppm até próximo de 100%⁴.

Vitrocerâmicas são materiais com grande potencial, pois, com tratamentos térmicos em condições adequadas, podemos controlar a fase cristalina formada e o

percentual cristalino. Como a fase cristalina possui propriedades diferentes daquelas encontradas em materiais amorfos, pode-se unir ambas e, assim, otimizar um material para uma dada aplicação.

2.2 SISTEMA SODA-CAL-SÍLICA

O sistema Soda-cal-sílica possui uma ampla gama de composições químicas com diversas aplicações. Composições comerciais são vastamente utilizadas como “vidros comuns”, sendo aplicados em janelas, garrafas e contêineres⁵. Esse sistema possui alta relevância tecnológica e científica, sendo frequentemente um objeto de estudo das propriedades de materiais vítreos e suas transformações.

Existem diversos estudos que analisaram o espectro Raman de composições deste sistema¹⁶⁻²¹. O espectro Raman geralmente é dividido em 3 regiões: a de baixa frequência ($< 450 \text{ cm}^{-1}$), associada aos cátions modificadores da estrutura^{17, 18}; a de média frequência ($450 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$), associada aos modos vibracionais dos oxigênios ligantes, como as vibrações de flexão (*bending*) de Si-O-Si^{17, 19}, vibrações de balanço (*rocking motions*) de unidades totalmente polimerizadas (SiO_4)^{20, 21}, vibrações de flexão de unidades estruturais depolimerizadas¹⁹⁻²¹ e vibrações de estiramento simétrico (*symmetric stretching*) do Si-O-Si^{20, 21}; e a de alta frequência ($> 800 \text{ cm}^{-1}$), que está associada às ligações da sílica tetraédrica, Q^n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$), onde Q^0 são monômeros (SiO_4^{4-}), Q^1 são dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$), Q^2 são ligações tipo correntes (SiO_3^{2-}), Q^3 são planos ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) e Q^4 são redes tridimensionais completas (SiO_2)²¹. Lin et al estudou a composição $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$, onde foi notado que a região de alta frequência apresenta somente as ligações $Q^0 - Q^3$, indicando que o vidro é altamente depolimerizado¹⁶. Além disso, quando cristalizado, este material apresenta majoritariamente ligações Q^2 , mostrando que a fase cristalina formada está estruturalmente organizada em forma de correntes ou de anéis de silicatos¹⁶.

Além de espectroscopia Raman, este sistema também foi vastamente estudado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica é comumente utilizada para identificação dos modos vibracionais de absorção presentes na amostra²²⁻²⁷. Nestes trabalhos os modos vibracionais de estiramento assimétrico do Si-O²²⁻²⁴, estiramento simétrico do Si-O-Si²³⁻²⁵, torção do O-Si-O^{22-24, 26, 27} e o estiramento do Ca-O²³ foram identificados. Poucos trabalhos utilizaram a composição $N_1C_2S_3$, Peitl et al estudaram uma composição similar ($N_{1.07}C_2S_3$), onde os mesmos modos vibracionais citados acima foram identificados²⁶.

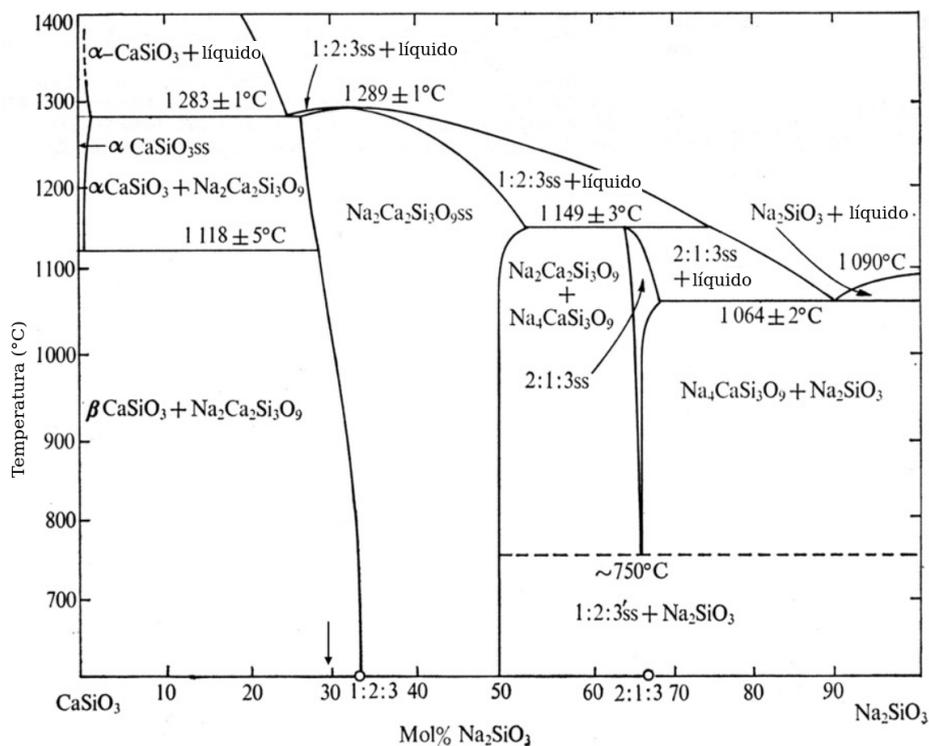


Figura 2: Diagrama de fases do sistema binário $CaSiO_3 - Na_2SiO_3$.

O sistema soda-cal-sílica possui várias composições que podem cristalizar para diferentes fases cristalinas, como pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 2. É notável que a composição $N_1C_2S_3$, quando cristalizada, forma a fase $Na_2Ca_2Si_3O_9$, também chamada de combeíta, mesmo resultado obtido por Lin et al¹⁶. Cabe ressaltar que essa composição se encontra muito próxima a uma

linha de transição para a formação das fases β $\text{CaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, onde a primeira fase também é chamada de β – Wollastonita.

2.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cinética de cristalização pode ser separada em duas etapas distintas: a nucleação e o crescimento de cristais. A nucleação é um processo estocástico da formação dos precursores de fases cristalinas²⁸. A teoria clássica de nucleação (CNT) é vastamente utilizada para descrever a nucleação de vidros. Essa teoria teve seus primeiros avanços entre 1925 e 1943, com trabalhos de Volmer e Weber²⁹, Becker e Doring³⁰ e Frenkel e Zeldovich³¹. A nucleação pode ocorrer de duas maneiras: homogênea, onde a probabilidade de formação de um núcleo é a mesma em qualquer ponto da região estudada, e heterogênea, onde existem sítios preferenciais para nucleação, como interfaces e defeitos no material²⁸.

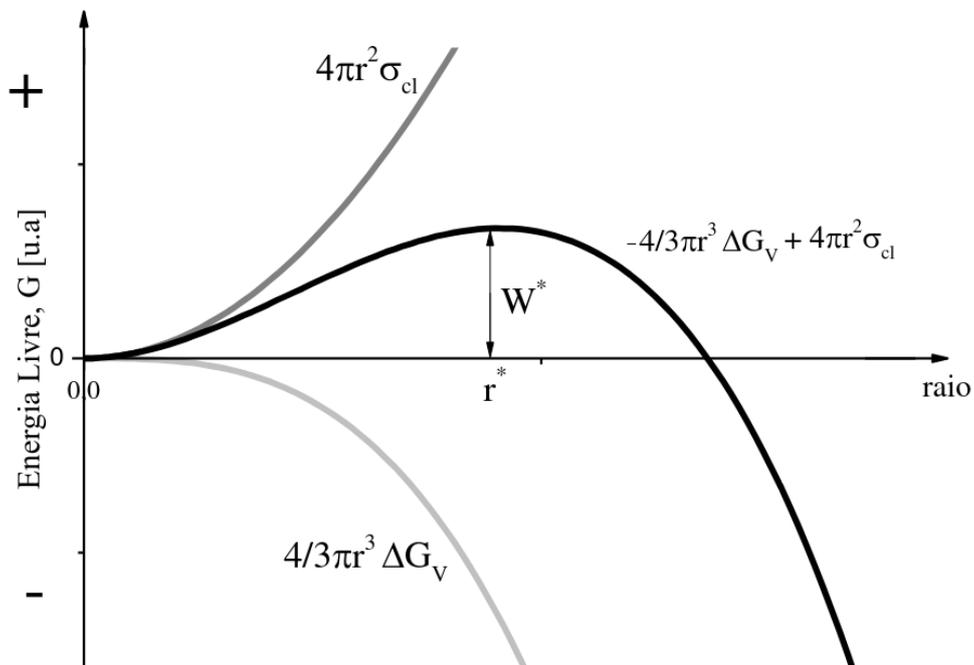


Figura 3: Força motriz para a nucleação em função da energia livre utilizada na criação da superfície de um núcleo e na liberada para criação de um volume ordenado.

Na Figura 3 está esquematizado o trabalho necessário para a formação de um núcleo, sendo a soma do termo da energia de superfície, $4\pi r^2 \sigma_{cl}$, onde r é o raio do cristal e σ_{cl} é a energia de interface cristal-líquido, com o termo da variação da energia livre de Gibbs devido à transformação do volume, $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$, onde ΔG_V é a força motriz para cristalização. A contribuição devido à energia de deformação elástica foi desconsiderada. O trabalho para formação de um núcleo será dado por:

$$W(r, T) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) + 4\pi r^2 \sigma_{cl} \quad (1)$$

O trabalho crítico para formação de um núcleo, W^* , com raio crítico r^* , podem ser obtidos diferenciando a equação 1, obtendo:

$$\left. \frac{dW}{dr} \right|_{r=r^*} = 0 \rightarrow r^* = \frac{2\sigma_{cl}}{\Delta G_V(T)} \quad (2)$$

$$W^*(T) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{cl}^3}{\Delta G_V(T)^2} \quad (3)$$

Fornecendo energia por meio do aquecimento do material vítreo, os átomos se rearranjam de maneira a ocupar o estado de menor energia livre. No início do processo de nucleação, antes de atingir o raio crítico, os átomos são rearranjados em uma estrutura denominada embrião, instável, que, caso removida a temperatura, se dissolvem. Caso a energia fornecida seja suficiente para que eles atinjam o raio crítico, são formados núcleos, estruturas estáveis que podem crescer e se tornar cristais³².

A taxa de nucleação dependerá de dois termos: a força motriz para cristalização, que diminui com a temperatura, e a mobilidade, que aumenta com a temperatura. Dessa maneira a taxa de nucleação tem uma temperatura intermediária

onde é máxima, T_{max} . Para diversos vidros, a T_{max} se encontra próxima a temperatura de transição vítrea, T_g ^{28,33}. É importante notar que, mesmo em temperaturas abaixo de T_g existe mobilidade atômica, podendo ocorrer a difusão e a formação de um ordenamento de curto alcance³⁴. Devido às altas taxas de resfriamento necessárias para produzir um vidro, a distribuição de núcleos no estado estacionário não pode ser mantida no vidro recém-produzido, logo é necessário um período no início do processo de nucleação, denominado *time lag*, onde a taxa de nucleação varia até a distribuição de núcleos atingir o estado estacionário²⁸. A Figura 4 ilustra a evolução do número de cristais por unidade de volume, N_v , ao longo de um tempo de nucleação, t_n . É notável o *time lag*, onde a taxa de formação desses núcleos não é constante, e o estado estacionário, com a taxa de nucleação máxima para uma dada temperatura de tratamento.

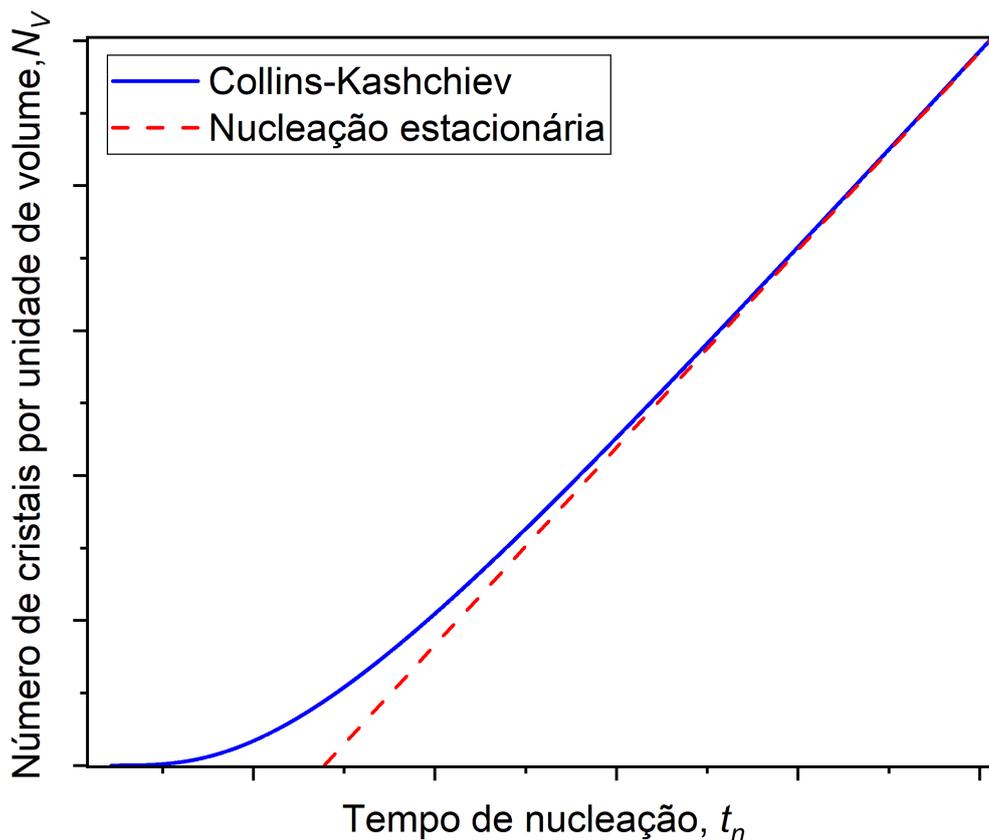


Figura 4: Gráfico esquemático do número de cristais por unidade de volume ao longo de um tempo de nucleação.

A maneira usual para estudar a cinética de nucleação de materiais vítreos é pelo uso da equação de Collins-Kashchiev (CK)^{35, 36} (eq. 4), que relaciona o número de cristais por unidade de volume dado um tempo de nucleação com a taxa de nucleação no estado estacionário, I_{st} e o *time lag*, τ . Diversos trabalhos usaram a CNT e a equação de CK para estudar a cinética de cristalização em diversas condições experimentais³⁷⁻⁴¹, como a variação da composição química ao longo da nucleação^{38, 39}, os efeitos da taxa de aquecimento até a temperatura de nucleação sobre a cinética⁴⁰ e o regime não estacionário⁴¹.

$$N_V(t_n) = I_{st}\tau \left(\frac{t_n}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t_n}{\tau}\right) \right) \quad (4)$$

A composição $N_1C_2S_3$, já foi utilizada em pesquisas da cinética de cristalização. Macena estudou a cinética de cristalização de várias composições do sistema binário $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2 - Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ em pressão atmosférica³⁷, onde se observou uma diminuição da taxa de nucleação com a variação da composição conforme esta se distanciava da $N_1C_2S_3$, devido ao aumento da energia interfacial sólido-vidro e da cinética de difusão. Além disso, a composição $N_1C_2S_3$ apresenta cristalização estequiométrica⁶, homogênea³³ e rápida, não sendo necessários longos tempos de tratamento térmico para a formação da vitrocerâmica, portanto é um bom objeto de estudo para investigar o efeito da alta pressão sobre a cinética de cristalização de materiais vítreos.

Trabalhos recentes apontam para um aprimoramento da CNT, tratando especialmente do período não estacionário. Esses trabalhos⁴²⁻⁴⁷ propõem que um vidro atingirá o estado estacionário somente após haver a relaxação completa para o estado líquido super-resfriado. Como a nucleação ocorre simultaneamente com a relaxação, o *time lag* é fortemente afetado, especialmente em temperaturas abaixo de T_{max} , onde até 500 horas foram necessárias para atingir o estado estacionário⁴³. De

maneira similar, Abyzov et al. mostraram que estresse presente no material reduz a força motriz para cristalização em um vidro, o que causa um aumento na barreira termodinâmica para cristalização, diminuindo a taxa de nucleação⁴⁸.

2.4 ESTUDO DA ALTA PRESSÃO

Submeter vidros a altas pressões pode causar mudanças nas suas propriedades. Estudos com o dissilicato de lítio (LS₂) mostraram que, após um processamento em alta pressão e temperatura ambiente, a taxa de nucleação *ex situ* diminuiu¹³ e que o vidro processado apresentou poliamorfismo⁷ em pressões de até 7,7 GPa. Fuss et al. também estudou o LS₂ em pressões de até 6,0 GPa em alta temperatura simultaneamente, onde foi reportado que o crescimento de cristais é suprimido devido a um aumento na viscosidade⁴⁹ e, em estudos posteriores, à grandes modificações nos modos vibracionais das ligações de Si-O⁵⁰.

A cristalização *in situ* de diferentes vidros apontou a formação de diferentes fases cristalinas com relação às obtidas em pressão atmosférica. Buchner et al.^{7, 10, 51} mostraram que em pressões de até 2,5 GPa ocorre a formação de Li₂Si₂O₅ e, com o aumento da pressão, há a formação do metassilicato de lítio (Li₂SiO₃), quartzo e coesita ou mantém uma fase amorfa em diferentes frações volumétricas dependendo da pressão utilizada, até 7,7 GPa.

Um estudo similar de Evaristo et al. mostrou que o dissilicato de bário (BS₂) apresenta fases distintas provenientes da cristalização *in situ*, podendo ser o Ba₆(Si₁₀O₂₆) monoclínico, Ba₂(Si₄O₁₀) ortorrômbico, metassilicato de bário ortorrômbico ou a coesita, dependendo da temperatura e pressão (até 7,7 GPa) utilizados durante a cristalização, além de modificações nos modos vibracionais observados, especialmente na região de alta frequência⁸. Estudos com o BS₂ em alta pressão e temperatura ambiente reportaram estabilidade nos modos vibracionais e alterações nas propriedades térmicas do vidro após o processamento¹².

Muniz et al. estudaram um vidro do sistema soda-cal-sílica, de composição $50\text{SiO}_2 \cdot 24\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{CaF}_2$, em alta pressão (até 19 GPa) e temperatura ambiente⁵². Neste estudo foram realizadas medidas de espectroscopia Raman *in situ*, onde foram relatados deslocamentos das bandas características deste material. Todavia, após o ciclo de compressão/descompressão, o espectro Raman teve um retorno quase absoluto, indicando que essa composição é altamente estável nessas condições⁵².

2.5 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O efeito da alta pressão sobre a composição $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$, até o momento, não foi verificado em amostras de grande volume. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo produzir amostras da composição $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$ e realizar dois processamentos distintos:

- A) Cristalização *in situ*, onde amostras do vidro serão submetidas à alta pressão e alta temperatura simultaneamente e, posteriormente, analisadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e FTIR;
- B) Cristalização *ex situ*, onde amostras do vidro serão submetidos à alta pressão em temperatura ambiente, cristalizadas *ex situ* e estudadas por análise térmica diferencial, espectroscopia Raman e avaliada a sua cinética de nucleação.

O presente trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Investigar o $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$ em pressão atmosférica;
- Formação de uma vitrocerâmica, partindo do vidro $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$, em alta pressão:
 - Identificar a fase cristalina formada em diferentes pressões;
 - Estudar a cristalização *in situ*;
 - Analisar os modos vibracionais Raman da fase cristalina;
 - Verificar os modos de absorção no infravermelho;
- Processamentos do vidro $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$ em alta pressão e temperatura ambiente:

- Analisar das propriedades térmicas do vidro processado;
- Investigar os modos vibracionais Raman;
- Estudar o efeito da alta pressão sobre a cinética de nucleação do vidro;
- Relacionar a cinética de nucleação com estresse interno e relaxação do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DO VIDRO

O vidro foi preparado a partir do método convencional de fusão e resfriamento rápido. Foi utilizada uma mistura dos seguintes reagentes: Na_2CO_3 ($\geq 99,5\%$ Sigma-Aldrich), CaCO_3 ($\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich) e SiO_2 (pulum p.a. Sigma-Aldrich). Os reagentes foram pesados previamente, secos em uma estufa por 4 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e, então, pesados novamente para obter a quantidade necessária para a composição estequiométrica utilizada neste trabalho, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

Os reagentes foram misturados, colocados em um cadinho de platina e submetidos a fusão em um forno de fusão de vidros. A fusão consistiu de uma rampa de aquecimento composta por duas etapas: primeiro a mistura é aquecida até $850\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nesta temperatura durante 90 minutos, para que ocorra a decomposição dos reagentes, removendo o carbono desta mistura, e então, a mistura é aquecida até $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida durante 2 horas, para fusão. Com o material fundido, ele foi vertido em uma placa de aço inoxidável e prensado por uma segunda placa de aço inoxidável, o que fornecerá o resfriamento rápido o suficiente para que não ocorra a formação de cristais. Após o material esfriar, ele foi quebrado utilizando um almofariz e pistilo de ágata e fundido novamente em 15 minutos. Esse processo foi repetido 5 vezes para garantir a homogeneidade do lote.

Após o vertimento final do vidro, ele foi submetido a um tratamento térmico de *annealing* em um forno mufla, de $510\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Este tratamento térmico tem como objetivo diminuir as tensões residuais presentes no material, para que seja possível usinar o vidro nos formatos necessários para os processamentos em alta pressão futuros. O vidro que foi preparado desta maneira é chamado de "vidro de partida".

3.2 ALTA PRESSÃO

Os processamentos em alta pressão são realizados utilizando uma prensa hidráulica de 400 Tonf com um sistema de câmaras toroidais, proveniente das bigornas de Bridgman^{53, 54}. As amostras são colocadas em uma célula de reação padrão (Figura 5) compostas de grafite, que atua como um forno em processamentos com alta temperatura; pirofilita para sustentação mecânica e como meio transmissor de pressão; hBN (Figura 5a) para processamentos em alta temperatura; ou chumbo (Figura 5b) para processamentos em temperatura ambiente, que garantem a pressão hidrostática na amostra durante o processamento. A célula de reação, com a amostra, é montada em uma gaxeta cerâmica, que atuará como um selo mecânico durante o processamento, fornecendo sustentação lateral ao sistema. A configuração é posta entre duas câmaras toroidais, conforme disposto na Figura 5c, que são colocadas na prensa hidráulica para iniciar o processamento.

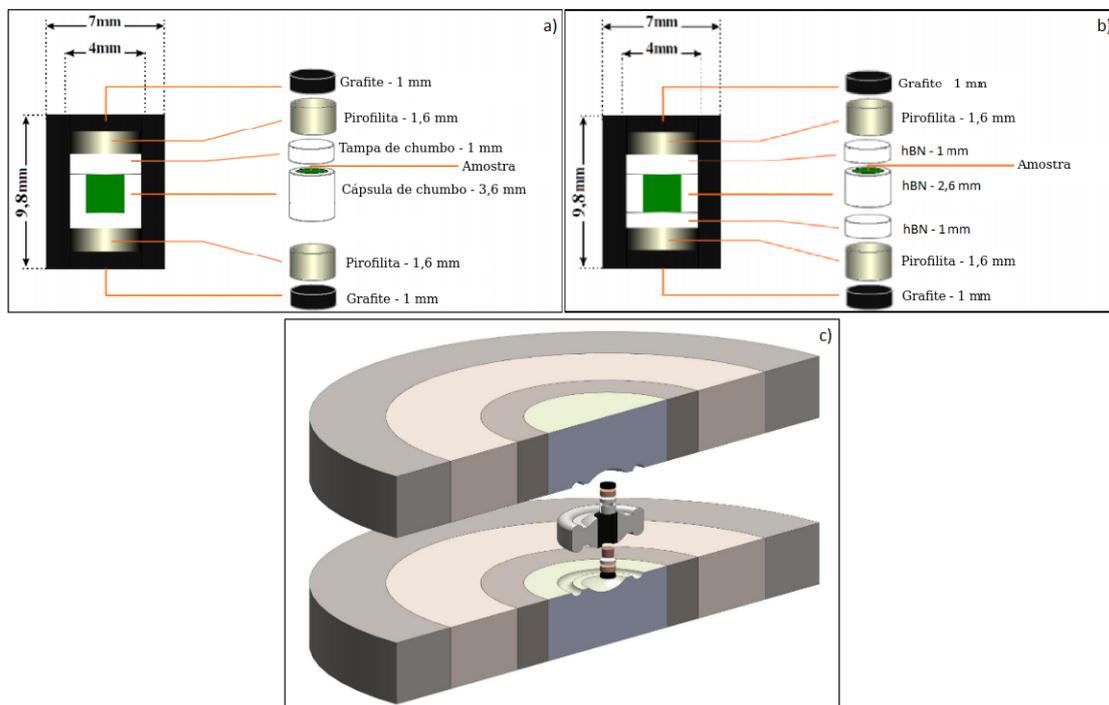


Figura 5: Célula de reação para processamentos em a) temperatura ambiente e b) alta temperatura e c) câmaras toroidais com a célula de reação montada. Adaptado de Evaristo^{14, 67-70}.

Para os experimentos em alta pressão e alta temperatura simultâneos, as câmaras toroidais são conectadas a uma fonte de tensão de maneira que uma corrente elétrica passe pelas câmaras e grafites na célula de reação, dessa maneira a amostra é aquecida por efeito Joule. Para os experimentos em temperatura ambiente, as câmaras toroidais não são conectadas à fonte de tensão.

3.2.1 Calibração de Pressão

Na configuração utilizada nos processamentos, a relação de força por área para pressão não é mais válida, logo, é necessário que seja feita uma calibração de pressão prévia para cada lote de amostras, lote de gaxetas e para caso a célula de reação seja composta por hBN ou chumbo. A calibração é feita usando um calibrante montado com um material isolante, um metal condutor (no caso, o cobre) e um metal calibrante (onde utilizou-se Bismuto para as calibrações de 2,5 GPa e 7,7 GPa e Itérbio para a de 4,0 GPa). Os metais calibrantes são utilizados pois apresentam uma transição de fase devido a pressão nos valores indicados. A calibração é feita com uma célula de reação cortada acima da pirofilita quando utilizou-se chumbo e acima da amostra quando utilizou-se hBN, conforme pode ser visto na Figura 6.

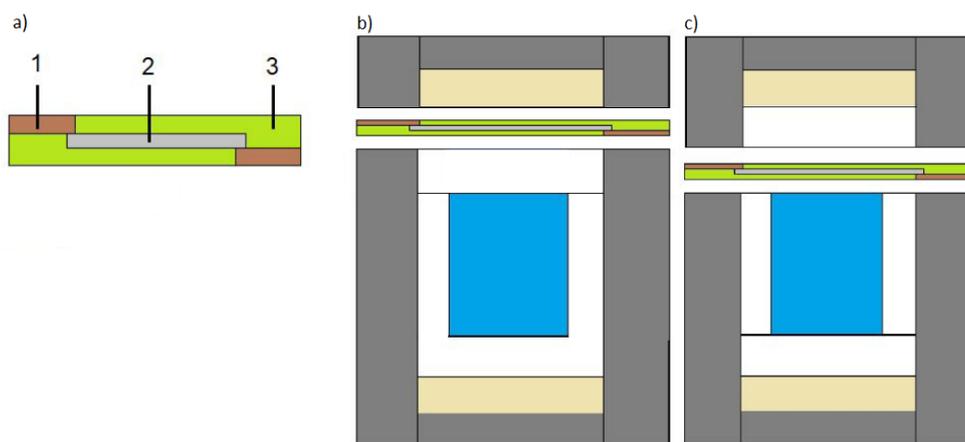


Figura 6: a) Montagem do calibrante de pressão, onde: 1) cobre; 2) metal calibrante; 3) material isolante. Posição do calibrante para célula de reação com b) chumbo e c) hBN. Adaptado de Hippler.

Durante a calibração, ao mesmo tempo em que a pressão na prensa hidráulica está aumentando, é passada uma corrente elétrica por um cilindro de grafite e, então, pelo contato de cobre e metal calibrante, fechando o circuito com o outro cilindro de grafite. A corrente elétrica é medida ao longo do processamento, de maneira que será possível identificar as transições de fase do metal calibrante devido a uma mudança brusca na resistividade do material, como exemplificado na Figura 7. O valor de pressão de óleo medido na prensa hidráulica no momento da transição de fase do metal calibrante é anotado e será usado nos processamentos futuros, sem a necessidade de utilizar o calibrante durante o processamento.

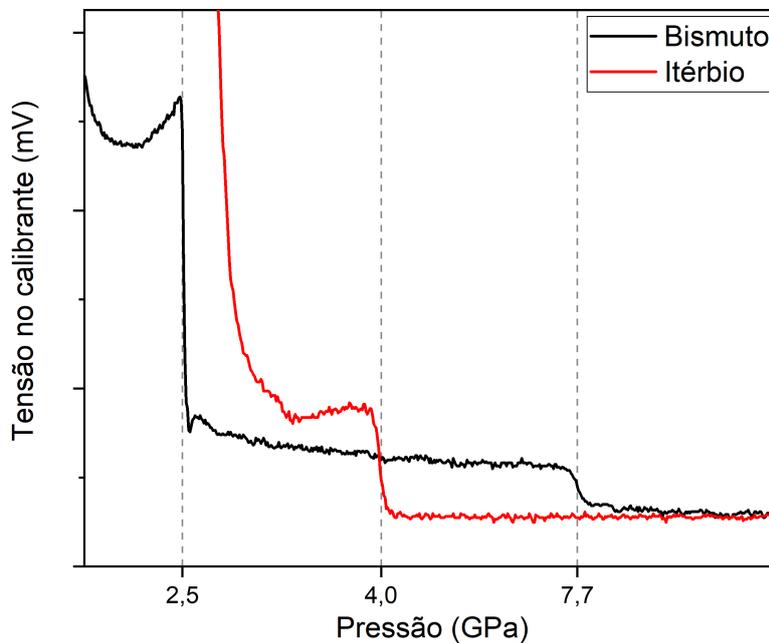


Figura 7: Tensão elétrica em função da pressão aplicada nos calibrantes de Bismuto e Itérbio

3.2.2 Calibração de Temperatura

Após a calibração de pressão é necessário a calibração de temperatura para cada valor de pressão, que é feita usando um termopar para verificar a relação de potência aplicada com a temperatura medida na amostra.

Conforme disposto na Figura 8, a calibração é feita furando a gaxeta e a célula de reação, de maneira que se possa inserir um tubo de alumina com um termopar PtRh13% em seu interior, a fim da posição do termopar ser equivalente ao centro da amostra. Com isso, inicia-se o processamento e eleva-se a pressão até o valor desejado e, então, é aplicada a corrente elétrica que passa pelo tubo de grafite e aquece a amostra (e o termopar) por efeito Joule. A potência fornecida pela fonte de tensão (Q) e a temperatura aferidas pelo termopar (T_{nGPa}) são medidas a todo momento, de maneira que será possível obter uma relação linear entre essas duas variáveis. Com esses dados, são obtidas curvas de calibração de temperatura para cada valor de pressão (equação 5 para 2,5 GPa; 6 para 4,0 GPa; e 7 para 7,7 GPa), que poderão ser utilizados nos processamentos futuros.

$$T_{2,5GPa} = 25 + 1,25Q \quad (5)$$

$$T_{4,0GPa} = 21,9 + 1,14Q \quad (6)$$

$$T_{7,7GPa} = 1,126Q - 10,098 \quad (7)$$

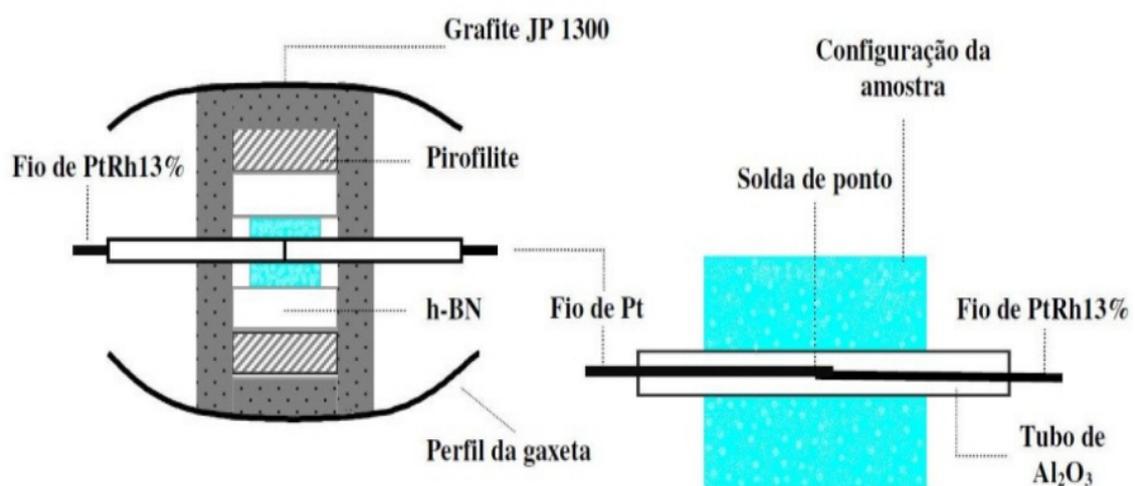


Figura 8: Desenho esquemático da montagem da célula de reação com o termopar.

3.2.3 Processamentos em Alta Pressão

Após as calibrações de pressão e temperatura podem ser feitos os processamentos. As amostras, inicialmente, são usinadas a fim de que sejam cilindros de 3 mm de diâmetro de 2,6 mm de altura e, então, montadas na célula de reação de acordo com o processamento que será feito. Inicialmente a pressão é aumentada até o valor desejado e, após a pressão estabilizar, a temperatura é elevada para os processamentos em alta pressão e alta temperatura simultâneos. Após o término do tempo de processamento, a fonte de tensão é desligada e são ligados jatos de ar comprimido direcionados às câmaras toroidais, de maneira que o resfriamento da amostra aconteça rapidamente. Finalmente, a pressão é liberada lentamente e a configuração é desmontada para recuperar a amostra.

3.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cristalização do material foi realizada em dois processos distintos: 1) cristalização *in situ*, ou seja, nucleação e cristalização em alta pressão e 2) cristalização *ex situ*, onde as amostras passaram por processamentos em alta pressão e temperatura ambiente e, posteriormente, foram nucleadas e cristalizadas em pressão atmosférica.

3.3.1 Cristalização *In Situ*

Para a cristalização *in situ* as amostras foram submetidas a alta temperatura e alta pressão simultaneamente, para que o tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais ocorra nessas condições. Os valores de pressão utilizados foram os obtidos pela calibração (2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa). O tratamento térmico realizado foi de estágio único, onde a nucleação e crescimento dos cristais ocorre simultaneamente, de 720 °C durante 30 minutos.

Devido à quantidade elevada de trincas presentes após o processamento, as amostras foram transformadas em pó e analisadas por difração de raios X, espectroscopia Raman ($\lambda = 632,8$ nm) e espectroscopia no infravermelho.

3.3.2 Cristalização *Ex Situ*

Para a cristalização *ex situ* as amostras foram submetidas a alta pressão, nos valores calibrados, em temperatura ambiente. Cada amostra foi submetida a alta pressão durante 5 minutos e, então, removida da configuração e tratada termicamente em pressão atmosférica, para os estudos de nucleação. Essas amostras foram analisadas por análise térmica diferencial, espectroscopia Raman ($\lambda = 532$ nm), microdureza Vickers e, após essas análises, usadas para um estudo de nucleação e crescimento de cristais.

A obtenção da curva de nucleação foi feita usando tratamentos térmicos com o método de Tamman, que consiste em um primeiro tratamento térmico em uma temperatura de nucleação ($T_n = 585$ °C) por um tempo t_n seguido de um segundo tratamento para o crescimento dos cristais, realizado na temperatura de desenvolvimento ($T_d = 720$ °C) por um tempo t_d ²⁸. Essas temperaturas são escolhidas de maneira que a taxa de nucleação (I) em T_n seja muito maior que em T_d , $I(T_n) \gg I(T_d)$, e que a taxa de crescimento de cristais (U) em T_d seja muito maior que em T_n , $U(T_d) \gg U(T_n)$. Tanto t_n quanto t_d variam para cada amostra, pois é necessário que o número de cristais (controlado aumentando t_n) seja elevado mas de pequeno diâmetro (controlado diminuindo t_d), para que não haja sobreposição significativa entre os cristais.

Após o tratamento térmico as amostras eram lixadas com lixas d'água (#200, #500, #800 e #1200), polidas com uma suspensão de CeO₂ e, finalmente, atacadas quimicamente com uma solução de 0,2% HCl e 0,1% HF. Imagens das amostras foram obtidas usando um microscópio óptico Carl Zeiss Axiotech 25 HD com luz refletida e

lentes de 10x, 20x ou 50x. A figura 9 mostra um exemplo de microscopia ótica por reflexão de uma amostra. Como a imagem obtida corresponde à seção transversal da amostra, os cristais observados são relacionados ao número de cristais por unidade de superfície, N_s , que pode ser obtido a partir de uma contagem do número de cristais (n) e dividir pela área da imagem (A).

$$N_s = \frac{n}{A} \quad (8)$$

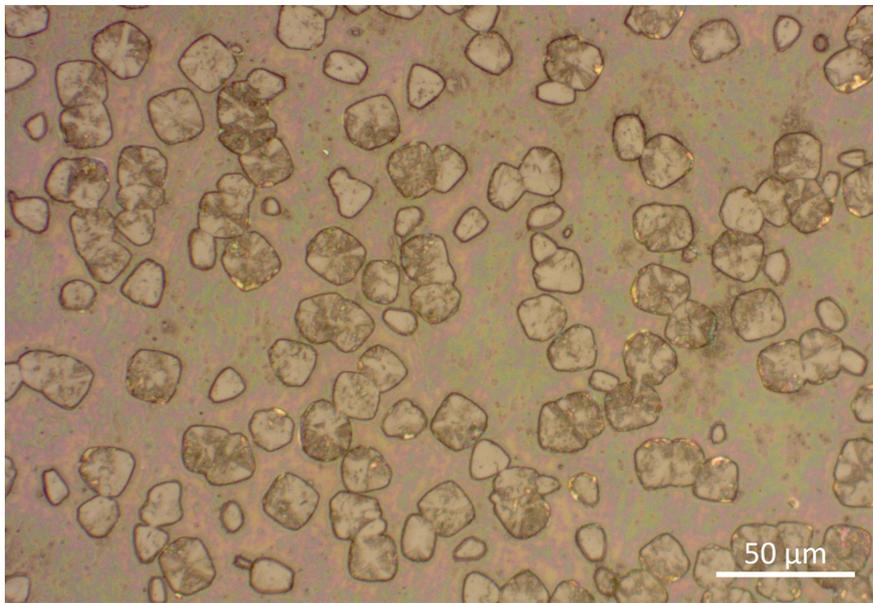


Figura 9: Microscopia ótica por reflexão de uma amostra processada em 4,0 GPa, com nucleação em $T_n = 585$ °C durante $t_n = 30$ min e crescimento em $T_d = 720$ °C durante $t_d = 4$ min.

Para obter o número de cristais por unidade de volume medido (N_{Vm}) é necessário uma transformação estereológica. Para isso, pode-se utilizar uma aproximação proposta por DeHoff e Rhines⁵⁵,

$$N_{Vm} = \frac{2N_s Z_P}{\pi k_p(d)} \quad (9)$$

onde $k_p(d)$ é um fator de forma da razão entre o diâmetro mínimo e máximo de cristais, que para este trabalho são considerados iguais, logo, $k_p(d) = 1$; e Z_P é um fator inversamente proporcional ao diâmetro médio dos cristais:

$$Z_P = \frac{\pi}{2D} \quad (10)$$

Como os tratamentos térmicos realizados foram feitos pelo método de Tamman, o diâmetro médio dos cristais, D , será o maior diâmetro observado em uma imagem, pois este valor corresponde à seção mais próxima do centro do cristal, ou seja, seu diâmetro real. Substituindo 10 em 9 obtêm-se a equação usada neste trabalho para determinar o número de cristais por unidade de volume.

$$N_{Vm} = \frac{N_S}{D} \quad (11)$$

Devido ao limite de resolução do microscópio é necessário que seja feita uma segunda correção no valor de N_{Vm} ^{56, 57}. Para sistemas monodispersos, um fator de correção, f_c , correspondente à fração de cristais não contados devido ao limite de resolução do microscópio, pode ser calculado usando:

$$f_c = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{\varepsilon}{D}\right) \quad (12)$$

onde ε é a resolução limite do microscópio, que pode ser calculado pelo critério de Rayleigh

$$\varepsilon = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (13)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz e NA a abertura numérica do microscópio, portanto o valor ε dependerá da lente utilizada, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Resolução limite obtida pela equação 13 para as lentes utilizadas.

Lente	10x	20x	50x
Resolução limite (m)	1,68E-06	8,39E-07	4,79E-07

Finalmente, para obter o número de cristais por unidade de volume real, N_V , foi utilizado a equação abaixo:

$$N_V = f_c N_{Vm} + N_{Vm} \quad (14)$$

Para cada amostra foram feitas no mínimo 4 imagens com ao menos 200 cristais por imagem, para garantir uma boa estimativa estatística de N_V . Com isso, foi plotado um gráfico $N_V \times t_n$ que foi ajustado a equação 4.

Por fim, para obtenção da taxa de crescimento dos cristais, obteve-se um gráfico do raio dos cristais (R) para cada diferente tempo de desenvolvimento, t_d . Um ajuste por regressão linear foi realizado nesses dados, onde a inclinação da reta corresponde à taxa de crescimento dos cristais, U .

3.4 CARACTERIZAÇÕES

3.4.1 Análise Térmica Diferencial

Para determinação das temperaturas características do material foi utilizado o equipamento DTA-50 da Shimadzu. As medidas foram feitas usando cadinhos de platina, amostras em monolito com massa de 25 ± 1 mg, taxa aquecimento a 10 °C/min até 1100 °C. Com essa análise puderam ser obtidas a temperatura de transição vítrea (T_g), o início da temperatura de cristalização (T_x) e a temperatura do pico de cristalização (T_c). Com esses valores, o fator de Dietzel⁵⁸ pode ser calculado

usando $\Delta T = T_c - T_g$, onde os valores menores de ΔT indicam um menor controle sobre a nucleação e cristalização; o fator de Saad-Poulain⁵⁹, definido como $S = \frac{(T_c - T_x)(T_c - T_g)}{T_g}$, que pode ser reescrito usando o termo $H' = \frac{T_c - T_g}{T_g}$, logo, $S = H'(T_c - T_x)^{60}$, onde um valor maior do parâmetro S indica maior estabilidade do vidro e o termo $T_c - T_x$ é associado à energia necessária para cristalização⁵⁹.

3.4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada para confirmar a estrutura amorfa do vidro de partida e identificar as fases cristalinas formadas após os diferentes tratamentos térmicos. Foi usado um Difratorômetro Siemens, Kristalloflex D500, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas em pó, de $2\theta = 10^\circ$ até $2\theta = 70^\circ$ com passo de 0,05 e tempo de contagem de 1 s. A geometria utilizada foi $\theta - 2\theta$.

Refinamento Rietveld foi realizado usando o software Match![®] da Crystal Impact, junto ao FullProf, com o objetivo de analisar o efeito da alta pressão sobre os parâmetros de rede da fase cristalina formada. O tamanho de cristalito, μ , foi calculado utilizando a aproximação de Debye-Scherrer⁶¹

$$\mu = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (15)$$

onde K é um fator de forma do cristal, aproximado como $K = 0,9$.

3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os modos de absorção. As medidas foram feitas usando uma mistura de 1% de amostra em pó com KBr com um espectrômetro Perkin-Elmer Spectro 400 MIR/FIR e um Bomem MB 100. As amostras e o KBr foram secas

previamente e, com o auxílio de uma prensa hidráulica manual, moldadas em pequenos discos.

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com dois espectrômetros distintos. Um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iHR 320, resfriado com nitrogênio líquido, foi utilizado com um laser de He-Ne com potência de 10 mW e $\lambda = 632,8$ nm com resolução de 2 cm^{-1} . O segundo espectrômetro utilizado era um LabRAM HR Evol com laser de Ar^+ ($\lambda = 532$ nm) com resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram normalizados usando o método *Standard Normal Variate* (SNV), que reduzirá a influência do preparo das amostras no espectro, e.g. a rugosidade, devido à normalização pelo desvio padrão.

3.4.5 Microdureza Vickers

Para as medidas de microdureza as amostras foram lixadas com lixas d'água de até #1200 e, então, polidas com uma suspensão de CeO_2 . Um microdurômetro tipo M da Shimadzu com uma ponteira Vickers foi usado. Como o material trincava com qualquer carga utilizada, as impressões foram feitas com uma carga de 500 mN durante 10 s, obtendo um total de 12 impressões por amostra com o objetivo de estudar as trincas.

3.5 FLUXOGRAMA

O fluxograma disposto na Figura 10 apresenta os experimentos executados para os dois processos distintos deste trabalho, cristalização *in situ* e cristalização *ex situ*, além das caracterizações realizadas para cada conjunto de amostras.

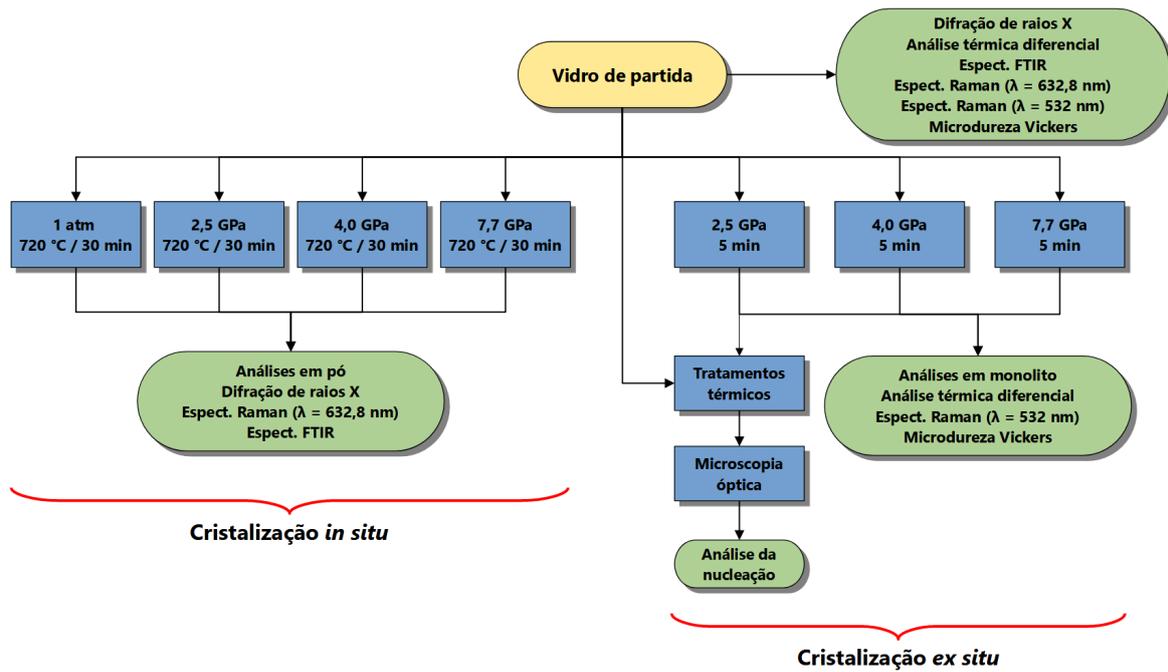


Figura 10: Fluxograma dos experimentos e análises realizados neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONFIRMAÇÃO DO ESTADO VÍTREO

Pela definição de Zanotto e Mauro, apresentada no capítulo 2, um vidro possui uma estrutura amorfa e apresenta transição vítrea. Para confirmação do estado vítreo nos lotes de vidro produzidos, foram realizadas análises iniciais com amostras do vidro de partida. A Figura 11 apresenta um difratograma medido. Esse resultado indica que o vidro de partida apresenta uma estrutura amorfa, visto que não são observados picos bem definidos referentes a uma fase cristalina, somente um halo amorfo em $2\theta \approx 32^\circ$. Além disso, a análise térmica diferencial do vidro de partida (Figura 12) apresenta um pico de cristalização, com a temperatura de início de cristalização, $T_x = 736^\circ\text{C}$, com máximo em $T_c = 760^\circ\text{C}$, e a temperatura de transição vítrea, $T_g = 596^\circ\text{C}$, confirmando, pela definição apresentada, o estado vítreo do vidro de partida.

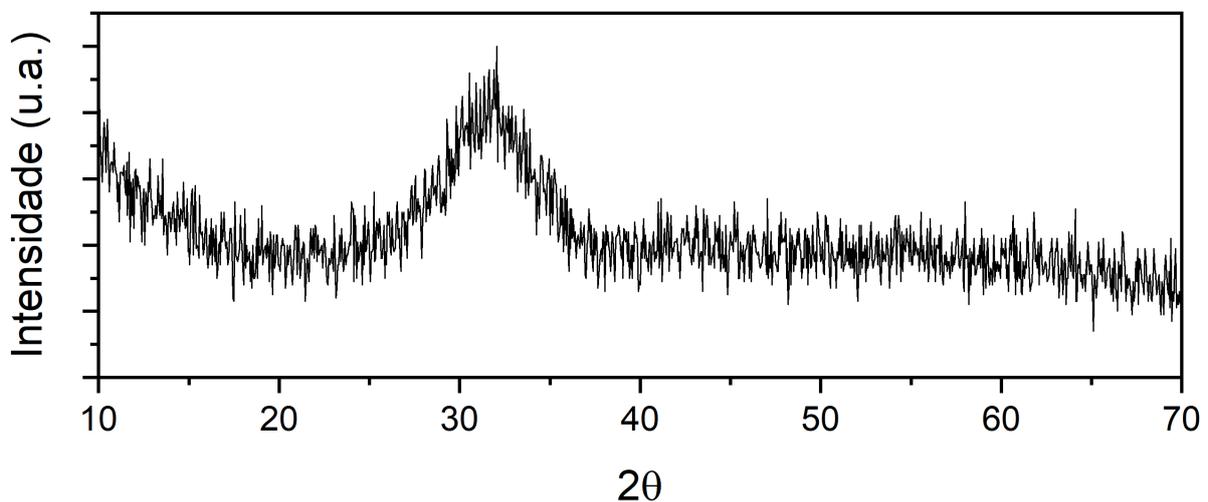


Figura 11: Difratograma do vidro de partida.

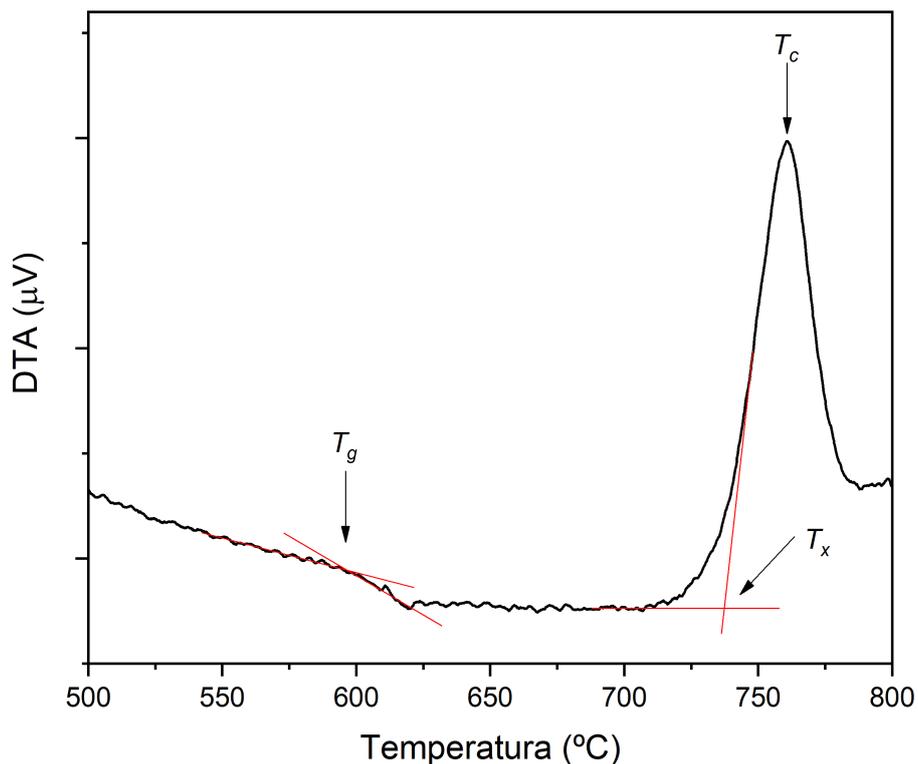


Figura 12: Análise térmica diferencial do vidro de partida apresentando a temperatura de transição vítrea (T_g), início do pico de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_c).

4.2 CRISTALIZAÇÃO *IN SITU*

4.2.1 Formação da Vitrocerâmica em Alta Pressão

A Figura 13 apresenta o resultado da análise por difração de raios X das amostras após a cristalização *in situ* ($T_n = T_d = 720$ °C/30 min). A fase cristalina formada foi identificada em todas amostras como a combeíta hexagonal, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (Powder Diffraction File: 010-75-1687). Para pressão atmosférica, dados da literatura apresentam essa fase com grupo espacial $P3_127$ e parâmetros de rede $a = 10,464$ Å e $c = 13,176$ Å⁶². Primeiramente, é notável que a formação dessa fase cristalina ocorreu

independente da pressão utilizada, entretanto, há alguns indícios do efeito da alta pressão sobre esse processo, afetando a cristalização. Os picos presentes no difratograma em $2\theta = 26,45^\circ$ e $2\theta = 26,85^\circ$, associados aos planos $(11\bar{3})$ e $(12\bar{1})$ respectivamente, uniram-se, como também observados nos picos de $2\theta = 33,60^\circ$ e $2\theta = 34,25^\circ$, associados aos planos (024) e (220) respectivamente, indicando uma compactação nesses planos devido à cristalização ocorrer em condições de alta pressão e alta temperatura simultaneamente.

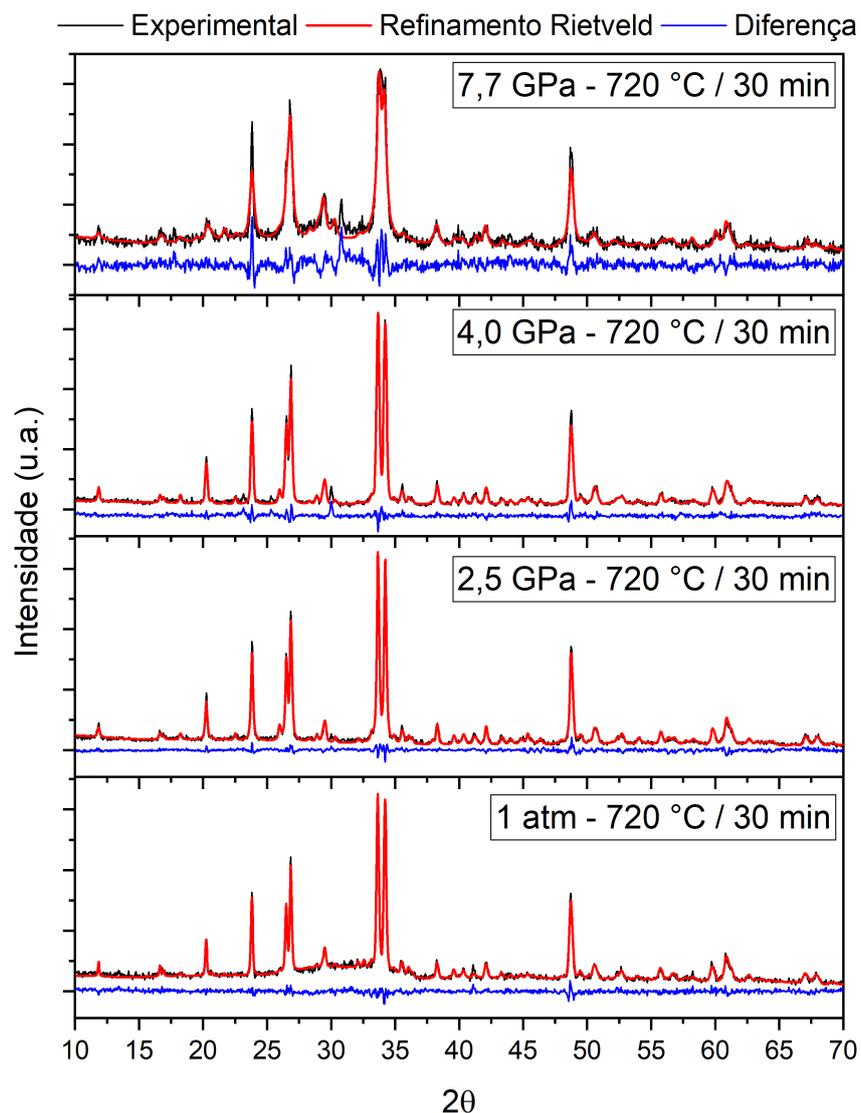


Figura 13: Difratogramas obtidos após a cristalização *in situ* nos valores especificados. A cor preta indica a medida experimental, em vermelho o resultado do refinamento Rietveld e, em azul, a diferença entre eles.

O tamanho de cristalito para cada amostra, obtido a partir da equação 15 e usando os dois picos mais intensos nos difratogramas da Figura 13, é apresentado na Figura 14. Bradtmuller et al.⁶³ estudaram a cristalização da composição $N_1C_2S_3$ em pressão atmosférica e encontraram o valor para o tamanho de cristalito como (30 ± 10) nm, distinto do valor encontrado neste estudo, (77 ± 10) nm, o que é plausível devido à temperatura de desenvolvimento utilizada por Bradtmuller et al. ser mais baixa ($T_d = 569$ °C)⁶³. É notável a diminuição no tamanho dos cristalitos para pressões mais altas, indicando que a alta pressão atua como uma barreira para o desenvolvimento de cristalitos, diminuindo a sua taxa de crescimento, como também observado por Fuss et al., para o LS_2 , onde a alta pressão suprimiu o crescimento de cristais⁴⁹.

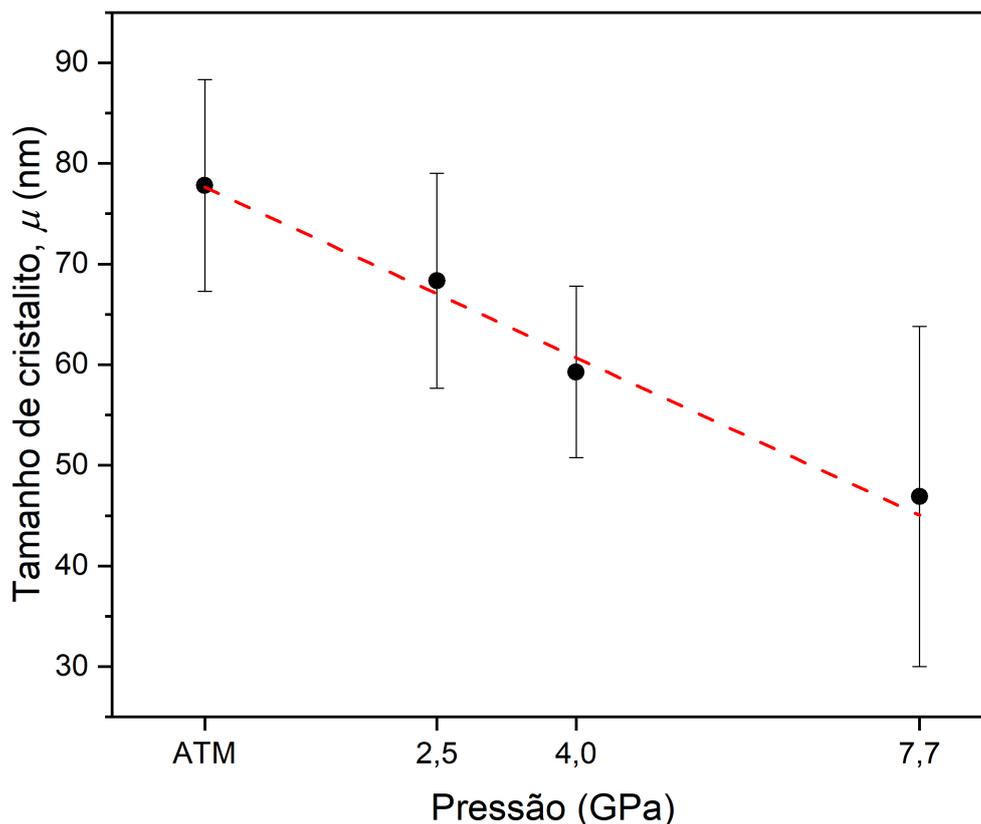


Figura 14: Tamanho de cristalito obtido pela aproximação de Debye-Scherrer de todas amostras após a cristalização *in situ*.

Os valores dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária obtidos pelo refinamento Rietveld estão dispostos na Tabela 2 e estão de acordo com os valores encontrados na literatura⁶², indicando que a formação da fase cristalina não foi severamente afetada pela alta pressão. Na figura 15 é mostrado como ambos parâmetros a e c diminuíram em 2,5 GPa, quando comparados à pressão atmosférica, e mantiveram valores similares em 4,0 GPa, entretanto, em 7,7 GPa as mudanças são mais significativas, onde houve um aumento de a e uma diminuição de c . O volume calculado para todas as amostras aponta uma diminuição para um valor similar das amostras cristalizadas em alta pressão quando comparadas à de pressão atmosférica, o que indica uma densificação da estrutura associado à união dos planos verificada anteriormente.

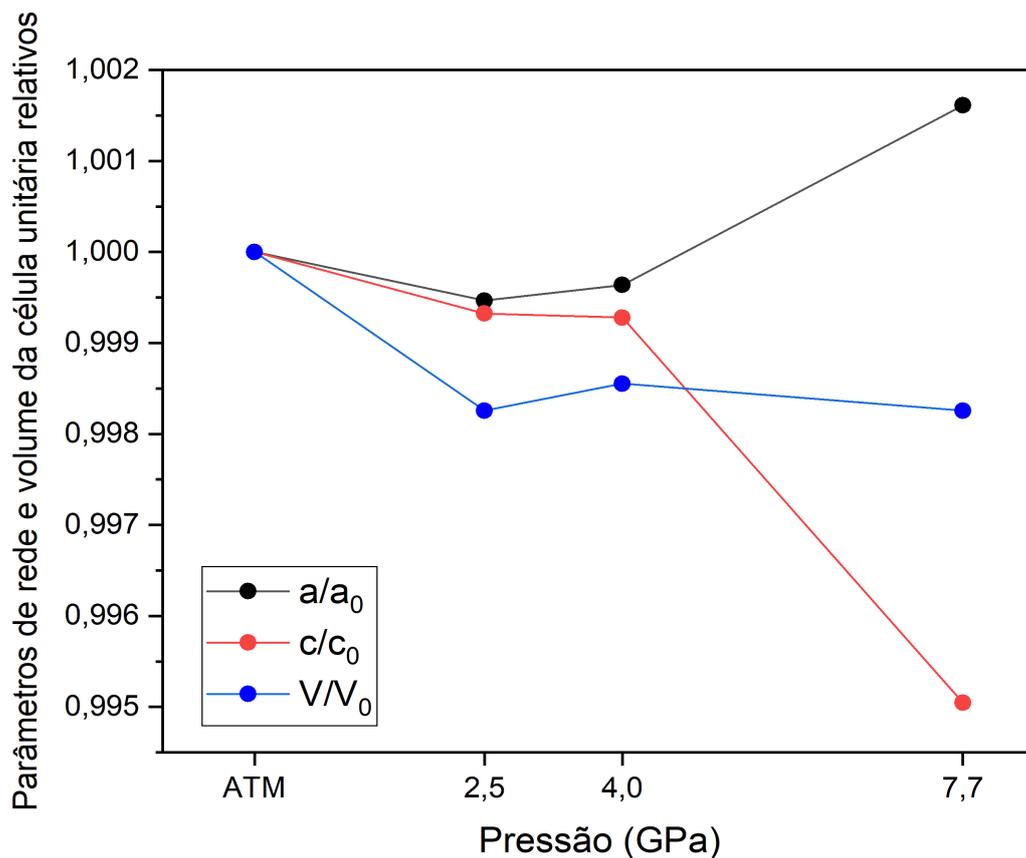


Figura 15: Parâmetros de rede e volume da célula unitária relativos obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras após a cristalização *in situ*.

Tabela 2: Parâmetros de rede a e c , volume da célula unitária e fatores de ajuste (Rwp e χ^2) obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras após a cristalização *in situ*. O número em parênteses indica a incerteza, calculada pelo software, da última casa decimal.

Pressão	1 atm	2,5 GPa	4,0 GPa	7,7 GPa
Rwp	11,7	7,6	8,4	11,4
χ^2	1,3	1,9	1,7	1,7
Parâmetros de rede (Å)				
a	10,4838(4)	10,4782(3)	10,4800(3)	10,501(1)
c	13,1626(7)	13,1537(5)	13,1531(7)	13,097(2)
Volume (Å³)	1252,88(9)	1250,70(9)	1251,07(8)	1250,7(3)

Diferentes autores relataram uma transição de fase devido à pressão em sistemas vítreos^{7,8}, entretanto, este estudo, na faixa de pressão utilizada, apresentou a mesma fase cristalina independente da pressão utilizada, a combeíta hexagonal, indicando que esta fase é altamente estável até 7,7 GPa. Cabe ressaltar que existem pequenos indícios de uma transformação iniciando nas amostras cristalizadas em alta pressão, visto que as amostras de 2,5 GPa e 4,0 GPa apresentaram um pico pouco intenso, não identificado, em $2\theta = 30,00^\circ$ e a amostra de 7,7 GPa apresentou um pico em $2\theta = 30,80^\circ$, também não identificado. A presença desses picos pode estar relacionada a formação de uma nova fase cristalina que apresente picos nesses valores, como a β – CaSiO₃, visto que a composição N₁C₂S₃ se encontra próxima a linha de transição onde ocorreria a formação desta fase (ver Figura 2). Uma segunda possibilidade é a precipitação de CaO, visto que este composto apresenta um pico em $2\theta = 32,20^\circ$ quando a difração de raios X é realizada em temperatura ambiente, e se desloca para valores menores com o aumento da temperatura, conforme observado por Fiquet et al.⁶⁴, logo, é possível que a precipitação tenha ocorrido em alta pressão e sido retida após o processamento, mantendo o 2θ menor, podendo ser

um dos picos não identificados pela combeíta. Esses picos indicam o início de uma transformação ocorrendo no material, porém não é possível identificar precisamente qual é essa mudança por não haver evidências o suficiente a ponto de quantificá-las.

4.2.2 Espectroscopia FTIR e Raman

A Figura 16 apresenta o espectro no infravermelho do vidro de partida e das amostras cristalizadas *in situ*. Em geral, os espectros das amostras cristalizadas são similares entre si, indicando que não há grandes diferenças entre os modos de absorção da fase cristalina formada. O vidro de partida apresenta um vale em 918 cm^{-1} , que é deslocado para 914 cm^{-1} em todas amostras cristalizadas, e pode ser associado ao modo vibracional de estiramento assimétrico do $\text{Si-O}^{22, 23, 25-27}$, assim como em aproximadamente 730 cm^{-1} há a presença de um vale em todas amostras, associado ao modo vibracional de estiramento simétrico do $\text{Si-O-Si}^{22, 23, 25}$.

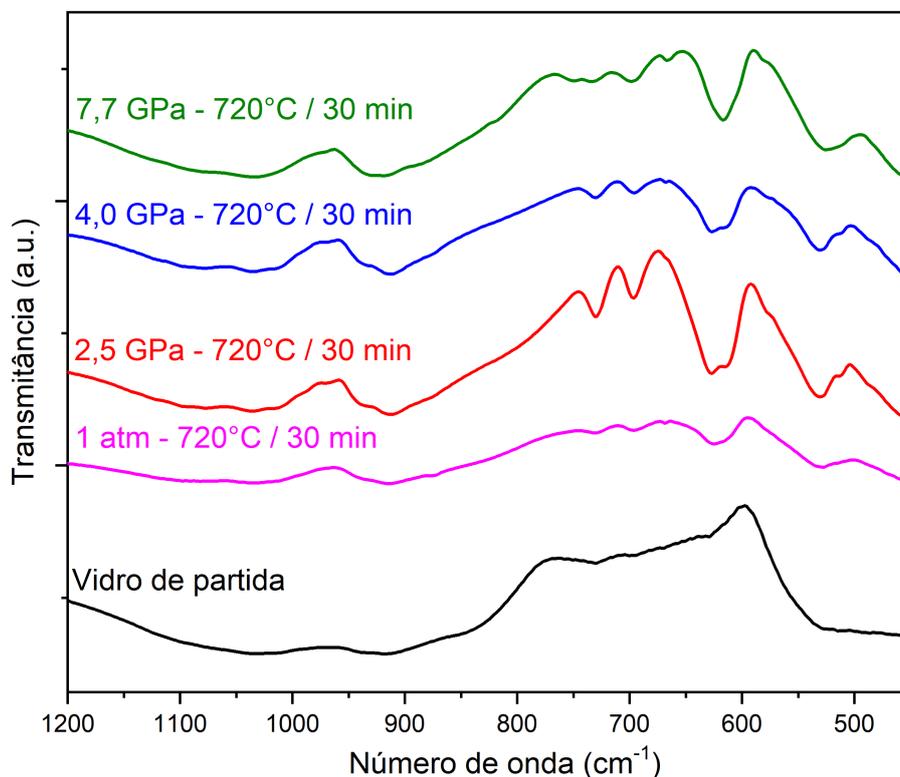


Figura 16: Espectros no infravermelho do vidro de partida e das amostras cristalizadas *in situ*.

O modo vibracional de flexão pode ser identificado pelo vale presente em 695 cm^{-1} em todas amostras. Nas amostras cristalizadas também pode ser observado um vale em 668 cm^{-1} , que fica mais intenso com valores mais altos de pressão, também associado ao modo vibracional de flexão^{22, 23, 26}. O vidro de partida apresenta um vale em 628 cm^{-1} que aparece na mesma posição em todas amostras, já um vale em 611 cm^{-1} pode ser observado na amostra de 1 atm e deslocado para valores mais altos com o aumento da pressão, até o valor limite de 7,7 GPa onde ambos vales se juntam em um vale em 617 cm^{-1} , também associado ao modo vibracional de flexão^{22, 23, 26}.

Como o vidro de partida apresenta o cálcio e oxigênio, é esperado que haja a presença de vales associados às ligações desses elementos no FTIR. O vale em 520 cm^{-1} pode ser observado no vidro de partida e é característico do modo vibracional de estiramento do Ca-O^{22, 23}. Quando a amostra é cristalizada, esse modo vibracional deslocada para 530 cm^{-1} e se mantém em todas amostras. Um segundo vale em 578 cm^{-1} , também associado ao modo vibracional de estiramento do Ca-O²³, pode ser observado somente nas amostras cristalizadas em alta pressão, indicando uma possível precipitação do CaO nessas amostras.

Os espectros Raman estão dispostos na Figura 17. É observado um pico em 427 cm^{-1} no vidro de partida e na amostra cristalizada em 1 atm, nas pressões intermediárias não está presente e reaparece em 7,7 GPa. Este pico pode ser associado à flexão do Ca-O^{16-18, 52}, indicando a possível precipitação de CaO. Os picos em 493 cm^{-1} e em 533 cm^{-1} são característicos dos modos vibracionais do cátion – oxigênio e estão presentes em todas amostras tratadas termicamente, exceto a de 4,0 GPa, possivelmente devido a uma razão de sinal e ruído para essa medida.

O modo vibracional no vidro de partida em 707 cm^{-1} é associado ao 'defect' mode (anéis de três membros) D_2 ²⁰, assim como o pico que aparece somente em 7,7 GPa, em 657 cm^{-1} . Isso pode ser atribuído aos modos vibracionais de flexão das ligações do oxigênio em estruturas defeituosas formadas pela quebra das ligações do Si-O⁶⁵, podendo estar relacionado a formação de uma nova estrutura a partir das

quebras do Si-O. Entretanto, não é possível identificar com precisão o que causou essa estrutura defeituosa, devido à baixa quantidade de evidências.

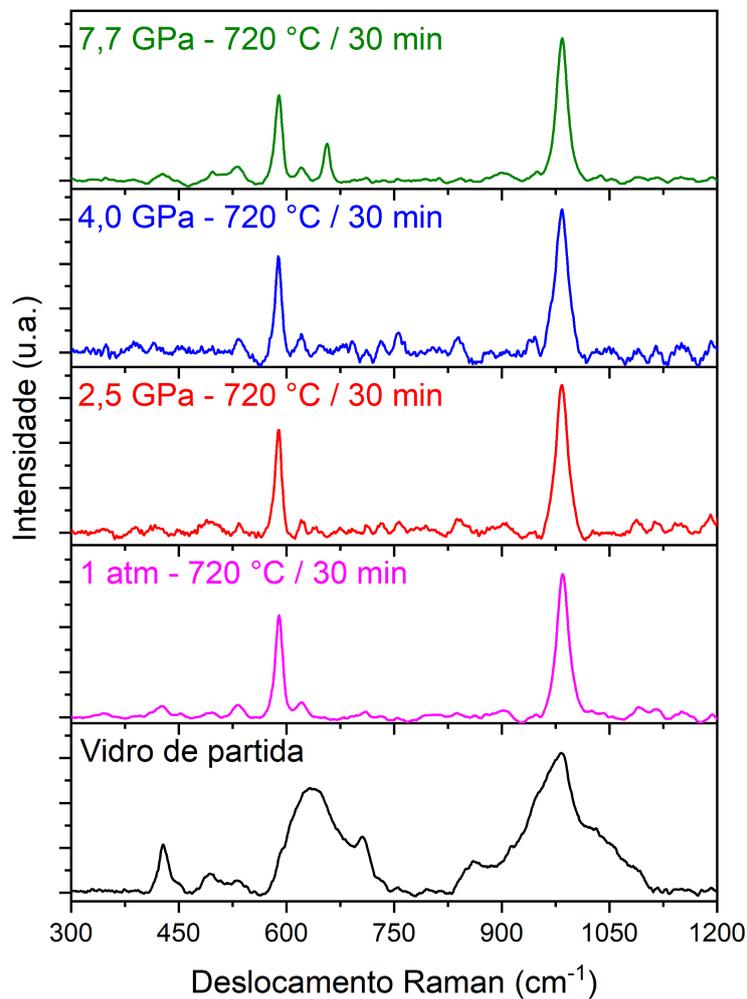


Figura 17: Espectros Raman do vidro de partida e das amostras cristalizadas *in situ*.

A região de alta frequência, entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , é associada aos modos vibracionais de estiramento simétrico da sílica tetraédrica, as unidades Q^n , onde $n = 0, 1, 2, 3, 4$. A composição $N_1C_2S_3$ foi estudada por Lin et al.¹⁶ e foi identificado que o pico em $\approx 860\text{ cm}^{-1}$ é associado as unidades Q^0 , em ≈ 905 às unidades Q^1 , em $\approx 980\text{ cm}^{-1}$ às unidades Q^2 e em $\approx 1040\text{ cm}^{-1}$ às unidades Q^3 , além de um pico em $\approx 1020\text{ cm}^{-1}$ associado ao oxigênio ligante. Q^4 não é observado nessa composição. É notável a presença desses picos no vidro de partida (ver Figura 17), com a intensidade maior

do Q^2 . Pode-se verificar que, após a cristalização, o aumento de Q^2 ocorreu com o decréscimo das outras unidades Q^n , indicando que a fase cristalizada é um silicato anelar, como a combeíta⁶². Contudo, é importante notar que ainda há o pico associado a Q^0 nas amostras cristalizadas em 2,5 GPa assim como em 7,7 GPa, indicando que ainda existem tetraedros de sílica livres no material. Em 4,0 GPa também pode haver a presença de unidades Q^0 , porém não com intensidade o suficiente, visto a baixa razão sinal ruído nesta amostra, todavia, o pico relacionado ao Q^1 é claramente observado em 4,0 GPa e 7,7 GPa. Esse resultado indica que a aplicação de alta pressão pode estar atuando como uma barreira para cristalização, de maneira que o vidro residual ainda é observado nessas amostras.

4.3 CRISTALIZAÇÃO *EX SITU*

Como visto na cristalização *in situ*, a fase cristalina formada é a mesma para os valores de pressão investigados. Logo, utilizar a composição $N_1C_2S_3$ para estudar a cinética de cristalização se torna interessante, visto que não haverá a formação de fases cristalinas distintas, então a cinética de cristalização pode ser isolada para somente uma fase. A etapa de cristalização *ex situ* teve como objetivo estudar o efeito que a aplicação prévia da alta pressão teria sobre a cinética de nucleação do $N_1C_2S_3$.

4.3.1 Efeito da Alta Pressão Sobre a Cristalização

A Figura 18 mostra o número de cristais por unidade de volume, N_V , após um tempo de nucleação t_n . A equação 4 foi ajustada usando $m = 7$, visto que a curva convergiu para a mesma quando usada $m = 6$. É possível ver que N_V apresenta valores similares para t_n curtos, porém, para valores maiores começa a existir uma divergência, onde com valores maiores de pressão foram obtidos valores menores para N_V . Essa divergência está relacionada, principalmente, à natureza estocástica do

processo de nucleação. Devido a isso, neste estudo serão considerados, especialmente, os valores de N_V quando $t_n = 150$ min, onde o efeito da alta pressão é claro e a natureza estocástica é minimizada. Buchner et al. observaram uma diminuição de ~30% em N_V de 1 atm em comparação à 7,7 GPa do vidro LS_2 ¹³, resultado similar ao que foi obtido neste estudo para o $N_1C_2S_3$, uma diminuição de 40% nos mesmos valores de pressão.

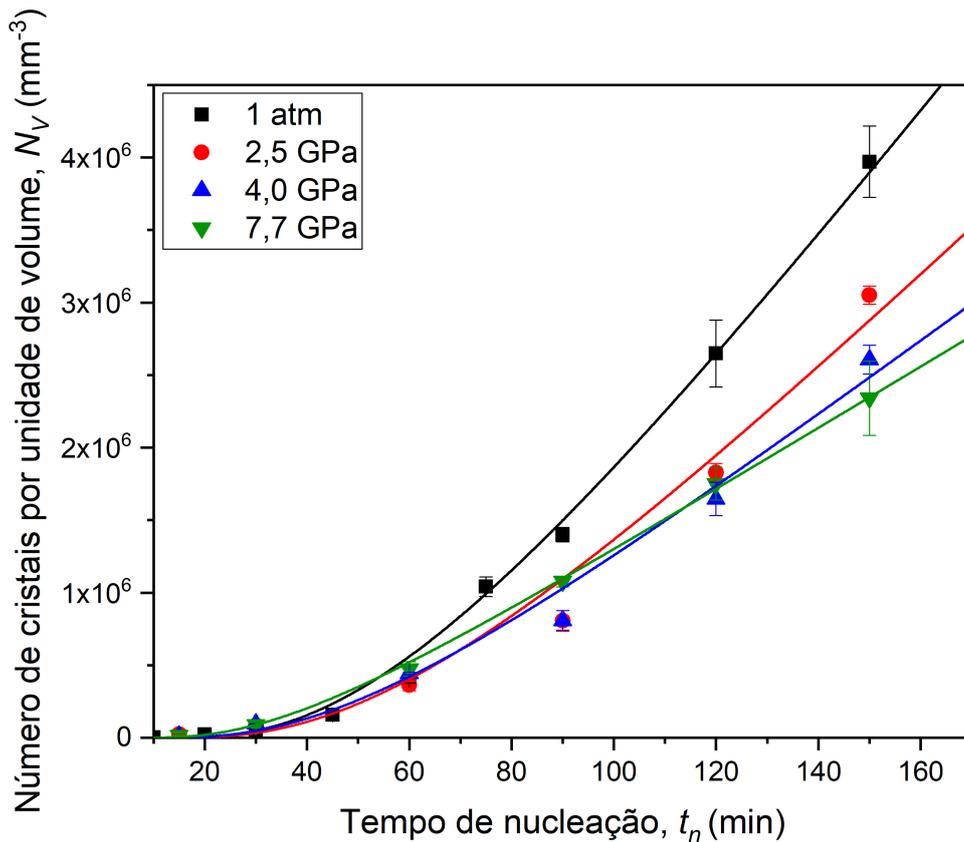


Figura 18: Número de núcleos por unidade de volume após um tempo de nucleação. As curvas são ajustadas pela equação de Collins-Kashchiev.

Como a temperatura usada nos tratamentos térmicos, $T_n = 585$ °C, é menor que a $T_g = 596$ °C desse vidro, a nucleação não atingiu o estado estacionário, visto que este só seria atingido após centenas de horas quando $T_n < T_g$ ⁴³, de qualquer maneira, ainda existe mobilidade atômica bastante significativa abaixo da T_g ³⁴. A curva de CK obtida será usada somente como um guia para estudar a taxa de

nucleação, visto que os parâmetros de ajuste não são válidos fora do estado estacionário. A temperatura T_n foi escolhida para melhor observar o efeito que a alta pressão pode ter sobre a relaxação do material.

A taxa de crescimento de cristais (Figura 19) se manteve constante até 4,0 GPa, porém diminuiu consideravelmente em 7,7 GPa, indicando que a alta pressão está aumentando a barreira cinética para cristalização. Como o crescimento de cristais é relacionado com a difusão no material¹⁵, pode-se associar essa queda em U com um aumento na barreira de energia para difusão. Esse resultado é similar ao observado para cristalização *in situ*, onde o tamanho de cristalito diminuiu com o aumento da pressão. Neste caso a alta pressão causou mudanças permanentes no vidro que afetaram a taxa de nucleação observada. Esse efeito pode ter algumas explicações, que serão discutidas a diante.

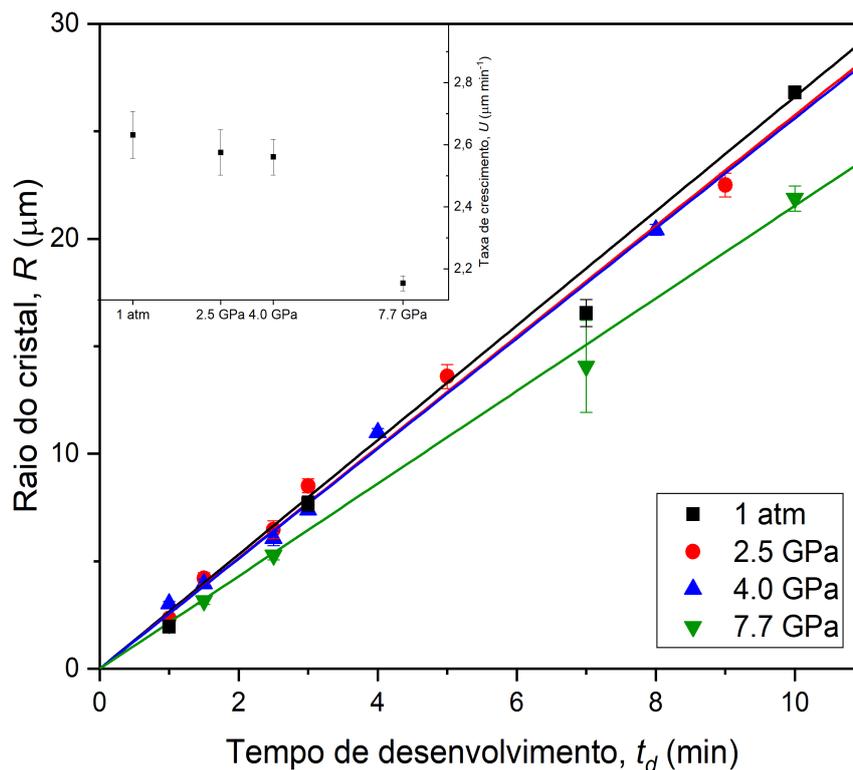


Figura 19: Raio dos cristais de acordo com o tempo de crescimento. O gráfico em *inset* é a taxa de crescimento de cristais de acordo com a pressão.

4.3.2 Efeito da Alta Pressão no Vidro

Os espectros Raman após o processamento em alta pressão podem ser vistos na Figura 20a e serão divididos em 3 regiões: a de baixa frequência, entre 200 cm^{-1} e 450 cm^{-1} ; a de média frequência, entre 450 cm^{-1} e 800 cm^{-1} ; e a de alta frequência entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . A Figura 20b mostra a região de alta frequência com a deconvolução dos picos associados à sílica tetraédrica, Q^n . A aplicação da alta pressão não causou o deslocamento relevante das bandas observadas, indicando alta estabilidade dos modos vibracionais do vidro.

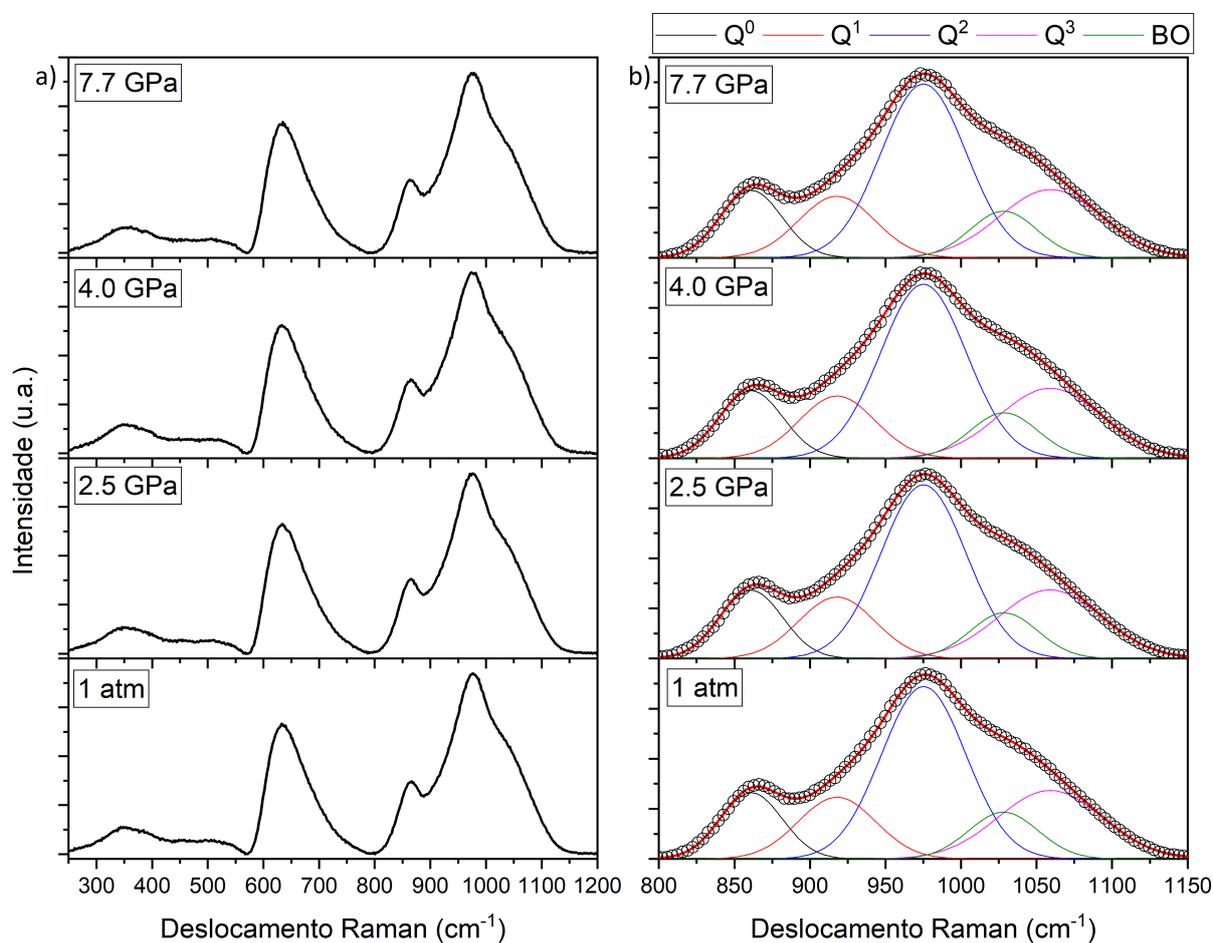


Figura 20: Espectros Raman das amostras após o processamento em alta pressão. a) Os espectros completos e b) a região de alta frequência com a deconvolução dos picos Q^n .

A região de baixa frequência apresenta uma banda em 350 cm^{-1} , associada as vibrações dos cátions modificadores da rede, Na^+ e Ca^+ , que pode ser relacionada com a vibração acoplada de $\text{Ca/Na} - \text{O}$ com as redes do SiO_4 , provavelmente Ca-O , visto que há uma maior quantidade de cálcio neste vidro^{17, 18}. A banda intermediária é associada com o oxigênio ligante nos modos vibracionais de estiramento simétrico do Si-O-Si ^{19, 52}, e nenhuma mudança significativa foi observada nos espectros das amostras processadas. A região de alta frequência foi deconvolucionada com os picos de Q^0 ($\approx 861\text{ cm}^{-1}$), Q^1 ($\approx 917\text{ cm}^{-1}$), Q^2 ($\approx 975\text{ cm}^{-1}$), Q^3 ($\approx 1059\text{ cm}^{-1}$) e do oxigênio ligante, BO ($\approx 1028\text{ cm}^{-1}$). Q^4 não é observado neste vidro¹⁶. Os resultados da deconvolução pode ser vistos no apêndice A. A análise dos espectros Raman indicam que não houve modificações nos modos vibracionais das amostras após o processamento em alta pressão, similar ao que foi observado na cristalização *in situ*, logo, a diminuição do N_V não pode estar associado a isso.

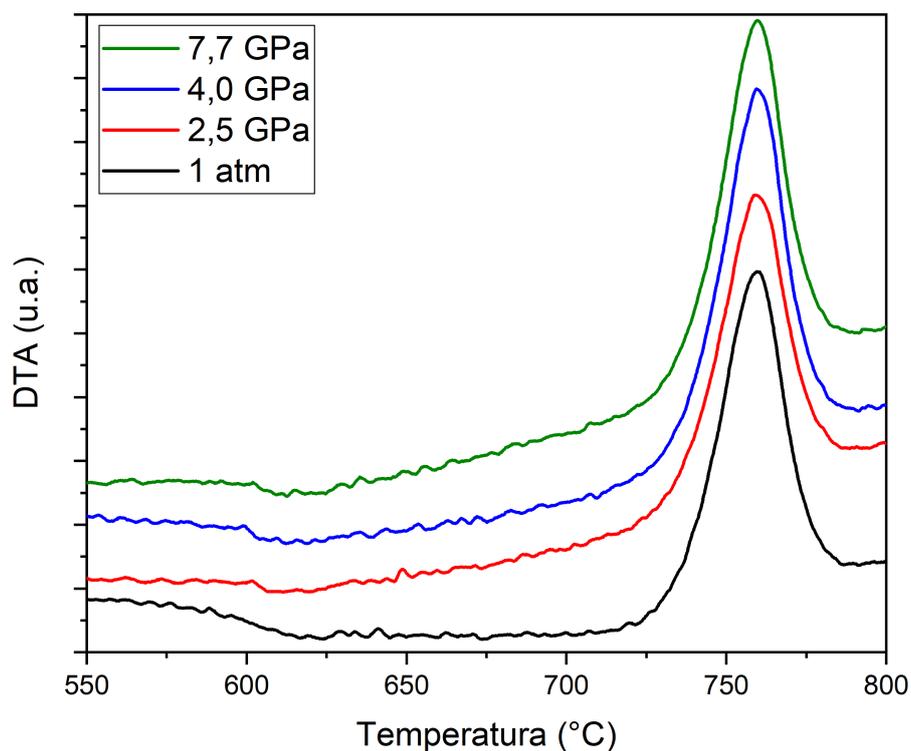


Figura 21: Análise térmica diferencial para todas amostras após o processamento em alta pressão. As curvas foram transladadas em y para facilitar a visualização.

A análise térmica diferencial pode ser vista na Figura 21 para todas amostras. Os valores para T_g , T_x e T_c , assim como os valores calculados para ΔT , S e H' , estão dispostos na Tabela 3. Pode ser notado que o valor de T_g aumentou e os parâmetros de estabilidade diminuíram para valores similares com a aplicação da alta pressão. A diminuição do valor de ΔT e H' indicam que um menor controle pode ser obtido sobre a nucleação e cristalização deste material⁵⁹. Quando cada termo da equação de S (disposta no capítulo 3.4.1) são analisados separadamente é notável que, como $T_c - T_x$ manteve-se constante, a mesma energia é necessária para cristalização, entretanto, o vidro processado é menos estável quando comparado ao vidro de partida, devido à diminuição observada para os valores de S das amostras processadas.

Tabela 3: Temperaturas características e os parâmetros de estabilidade calculados.

Pressão	T_g (± 1 °C)	T_x (± 1 °C)	T_c (± 1 °C)	ΔT (± 2 °C)	S (± 0.4)	H' (± 0.003)
1 atm	588	735	760	172	7,3	0,29
2,5 GPa	602	736	759	157	6,0	0,26
4,0 GPa	600	735	759	159	6,4	0,27
7,7 GPa	601	738	760	159	5,8	0,27

Fokin et al.²⁸ mostraram que a temperatura de máxima nucleação, T_{max} , é próxima a T_g . Para vidros que apresentam a temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{gr} = T_g / T_m$) próximo de 0,55 a razão entre T_{max} e T_g se aproxima de 1. O vidro $N_1C_2S_3$ possui $T_{gr} = 0,55$ ³³, logo, T_{max} é igual à T_g deste vidro. Como houve um aumento em T_g , o valor de T_{max} também aumentou, de maneira que a nucleação em T_n ocorreu a uma distância maior de T_{max} para as amostras processadas, diminuindo a taxa de nucleação e, por consequência, os valores de N_V medidos. Entretanto, como os valores de T_g das amostras processadas são similares, esse não pode ser o único efeito que causou a diminuição de N_V .

O efeito da pressão também foi avaliado em termos de propriedades macroscópicas, especificamente a microdureza Vickers. As impressões de

microdureza estão apresentadas na Figura 22. Como todas amostras apresentaram trincas, a dureza Vickers não pôde ser calculada com exatidão, contudo, o comprimento das trincas radiais e laterais foram comparadas entre as amostras. Todas impressões possuem trincas radiais com valores similares ($\approx 10 \mu\text{m}$), já as trincas laterais aumentaram de 1 atm ($\approx 17,8 \mu\text{m}$) para valores mais altos ($\approx 28,0 \mu\text{m}$ para 7,7 GPa).

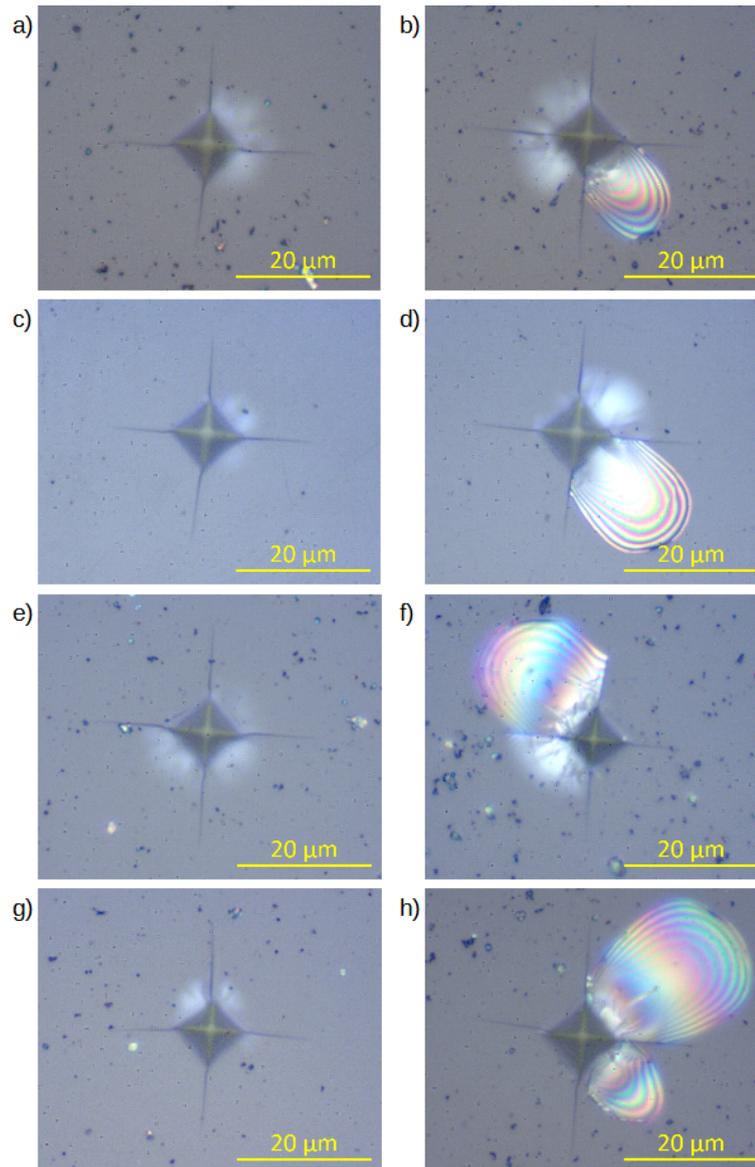


Figura 22: Trincas radiais para as amostras processadas em a) 1 atm, c) 2,5 GPa, e) 4,0 GPa e g) 7,7 GPa e trincas laterais das amostras de b) 1 atm, d) 2,5 GPa, f) 4,0 GPa e h) 7,7 GPa.

É esperado que o processamento em alta pressão aumente o estresse do material, que pode ser confirmado, mas não quantificado, pelo aumento das trincas laterais ⁶⁶. Abyzov et al. demonstraram que o aumento do estresse elástico diminui a força motriz para cristalização, aumento a barreira para nucleação ⁴⁸. Como a alta pressão causou um aumento na tensão interna do material, o tempo para completar o processo de relaxação será maior, causando a diminuição no valor de N_V observado, visto que a nucleação estacionária, que possui a taxa de nucleação máxima, só será atingida quando os tempos de tratamento térmico forem longos o suficiente para o processo de relaxação do vidro ser completo⁴²⁻⁴⁷.

In summa, a diminuição de N_V está associada ao aumento da T_g , aumentando a distância até T_{max} , e ao aumento das tensões internas no material, verificado pelo aumento das trincas laterais, o que aumentará a barreira cinética para nucleação. Além disso, as tensões internas prolongam o tempo de relaxação, diminuindo a taxa de nucleação observada no material e, conseqüentemente, o N_V aferido.

5 CONCLUSÕES

Os efeitos da alta pressão na formação da vitrocerâmica e propriedades do vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ foram investigados neste trabalho por meio de dois processos distintos, a cristalização *in situ* e a cristalização *ex situ*. As análises de DTA, DRX, espectroscopia Raman e FTIR, microdureza Vickers e nucleação apontaram que:

- Para a cristalização *in situ*:
 - A fase cristalina majoritária formada é a combeíta, independente do valor de pressão utilizado, com pequenos indícios de uma transformação iniciando em 7,7 GPa;
 - A alta pressão aumentou a barreira cinética para cristalização, verificado pela diminuição dos tamanhos de cristalitos formados em alta pressão;
 - Os parâmetros de rede da fase cristalina foram pouco afetados pela alta pressão;
 - A espectroscopia Raman e FTIR da vitrocerâmica indicaram que a combeíta é altamente estável quando formada em condições de alta pressão.
- Para a cristalização *ex situ*:
 - Pela primeira vez, medidas de nucleação em amostras processadas em alta pressão foram verificadas;
 - A aplicação de alta pressão causou uma diminuição no número de cristais por unidade de volume formados;
 - O espectro Raman das amostras processadas não apresentou mudanças significativas, indicando alta estabilidade da matriz vítrea;
 - A análise térmica diferencial apontou um aumento na temperatura de transição vítrea, além da diminuição da estabilidade térmica;
 - O estresse interno ao material aumentou com a pressão, verificado pelo aumento das trincas laterais na microdureza Vickers;

- Devido à diminuição na temperatura de transição vítrea, a distância até a temperatura de máxima nucleação aumentou e, acompanhado do aumento do estresse interno ao material, o período de relaxação é prolongado, que causará a diminuição observada na cinética de nucleação.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar a cinética de cristalização *in situ* a partir de análises da nucleação;
- Estudar temperaturas acima de T_g , *in situ* e *ex situ*, minimizando os efeitos da relaxação, possibilitando a análise da nucleação no período estacionário;
- Caracterizar diferentes composições do sistema soda-cal-sílica, como a $N_2C_1S_3$, além de outros sistemas vítreos;
- Identificar o efeito de pressões acima de 7,7 GPa;
- Medidas *in situ* em uma célula de bigorna de diamante, na linha EMA-Sirius, a fim de investigar a estabilidade da combeíta em até ~50 GPa.

7 TRABALHOS RELACIONADOS À DISSERTAÇÃO

Artigos publicados durante a execução do mestrado

SILVEIRA, R. da; EVARISTO, L.; FAITA, F.; BUCHNER, S. Effect of high pressure and high temperature on the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass-ceramic's structural properties. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121026>

EVARISTO, L.; SILVEIRA, R. da; TISSOT, M.; HIPPLER, G.; MOULTON, B.; BUCHNER, S. Effect of high pressure in barium disilicate glass investigated by DTA and Raman spectroscopy. <https://doi.org/10.1111/ijag.16606>

Artigo aceito e em processo de publicação

SILVEIRA, R. da; HIPPLER, G; EVARISTO, L; BUCHNER, S. Crystallization in a soda-lime-silica glass after high pressure. J Am Ceram Soc. Aceito em jan. 2023.

Apresentações de trabalhos em congressos

SILVEIRA, R. da; EVARISTO, L.; BUCHNER, S. "Efeito da Alta Pressão na Vitrocerâmica Soda-Lime-Silica ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$)", II MultiMAT, 2021.

SILVEIRA, R. da; BUCHNER, S. "Formação da Vitrocerâmica $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) em alta pressão", Encontro Nacional de Altas Pressões (ENAP), 2021.

SILVEIRA, R. da. "Efeito da Alta Pressão na Vitrocerâmica Soda-Lime-Silica ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$)", Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron (ER2LS), LNLS - CNPEM, 2021.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morse DL, Evenson JW. Welcome to the Glass Age. *Int J Appl Glass Sci.* 2016;7(4):409–412. <https://doi.org/10.1111/ijag.12242>
2. Burrows K, Fthenakis V. Glass needs for a growing photovoltaics industry. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2015;132:455–459. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.028>
3. Mauro JC, Truesdale CM, Adib K, Whittier AM, Martin AW. Chemical Strengthening of Alkali-Free Glass via Pressure Vessel Ion Exchange. *Int J Appl Glass Sci.* 2016;7(4):446–451. <https://doi.org/10.1111/ijag.12249>
4. Deubener J, Allix M, Davis MJ, *et al.* Updated definition of glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids.* 2018;501:3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>
5. Robertson, G. L. *Food Packaging Principles and Practice.* 3rd ed. Florida: Taylor & Francis Group; 2013
6. Fokin VM, Potapov OV, Ugoikov VL, Zanotto ED, Spiandorello FM. The kinetics of crystallization of Solid Solutions in a Glass of the Stoichiometric Composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. *Russ J Phys Chem.* 2003;77(10):1639–1641.
7. Buchner S, Pereira AS, de Lima JC, Balzaretto NM. X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism. *J Non-Cryst Solids.* 2014;387:112–116. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.003>
8. Evaristo L, Moulton B, Pizani P, Buchner S. Effect of high pressure on the structure of barium disilicate glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids.* 2020;550:120380. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120380>
9. Buchner S, Lepienski CM, Jr PCS, Balzaretto NM. Effect of high pressure on the mechanical properties of lithium disilicate glass ceramic. *Mater Sci Eng A.* 2011;528(10–11):3921–3924. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.095>

10. Buchner S, Pereira MB, Balzaretti NM. Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature. *Opt Mater.* 2012;34(5):826–831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.018>
11. Buchner S, Kulbieda FR, Fokin VM, *et al.* Thermal stability of lithium metasilicate produced under high pressure from lithium disilicate glass. *Int J Appl Glass Sci.* 2019;10(4):522–531. <https://doi.org/10.1111/ijag.13416>
12. Evaristo L, Silveira R, Tissot M, Hippler G, Moulton B, Buchner S. Effect of high pressure in barium disilicate glass investigated by DTA and Raman spectroscopy. *Int J Appl Glass Sci.* 2022;ijag.16606. <https://doi.org/10.1111/ijag.16606>
13. Buchner S, Soares P, Pereira AS, Ferreira EB, Balzaretti NM. Effect of high pressure in the Li₂O–2SiO₂ crystallization. *J Non-Cryst Solids.* 2010;356(52–54):3004–3008. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.027>
14. Zanotto ED, Mauro JC. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *J Non-Cryst Solids.* 2017;471:490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>
15. Gutzow IS, Schmelzer JWP. *The Vitreous State.* Berlin, Heidelberg: Springer; 2013 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34633-0>
16. Lin C-C, Leung KS, Shen P, Chen S-F. Elasticity and structure of the compounds in the wollastonite (CaSiO₃)–Na₂SiO₃ system: from amorphous to crystalline state. *J Mater Sci Mater Med.* 2015;26(1):39. <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5361-7>
17. Petrescu S, Constantinescu M, Anghel EM, Atkinson I, Olteanu M, Zaharescu M. Structural and physico-chemical characterization of some soda lime zinc alumino-silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2012;358(23):3280–3288. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.001>
18. Tsunawaki Y, Iwamoto N, Hattori T, Mitsuishi A. Analysis of CaO–SiO₂ and CaO–SiO₂–CaF₂ glasses by Raman spectroscopy. *J Non-Cryst Solids.* 1981;44(2–3):369–378. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90039-9)

19. Kilinc E, Hand RJ. Mechanical properties of soda–lime–silica glasses with varying alkaline earth contents. *J Non-Cryst Solids*. 2015;429:190–197. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.013>
20. Yadav AK, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv*. 2015;5(83):67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>
21. Wang M, Cheng J, Li M, He F. Raman spectra of soda–lime–silicate glass doped with rare earth. *Phys B Condens Matter*. 2011;406(20):3865–3869. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.07.014>
22. Yang Z, Lin Q, Lu S, He Y, Liao G, Ke Y. Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag. *Ceram Int*. 2014;40(5):7297–7305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.071>
23. Zaid MHM, Sidek HAA, El-Mallawany R, Almasri KA, Matori KA. Synthesis and characterization of samarium doped calcium soda–lime–silicate glass derived wollastonite glass–ceramics. *J Mater Res Technol*. 2020;9(6):13153–13160. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.058>
24. Arepalli SK, Tripathi H, Vyas VK, *et al*. Influence of barium substitution on bioactivity, thermal and physico-mechanical properties of bioactive glass. *Mater Sci Eng C*. 2015;49:549–559. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.049>
25. El-Batal FH, Khalil EM, Hamdy YM, Zidan HM, Aziz MS, Abdelghany AM. FTIR Spectral Analysis of Corrosion Mechanisms in Soda Lime Silica Glasses Doped with Transition Metal Oxides. *Silicon*. 2010;2(1):41–47. <https://doi.org/10.1007/s12633-010-9037-8>
26. Peitl O, Dutra Zanotto E, Hench LL. Highly bioactive P₂O₅–Na₂O–CaO–SiO₂ glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*. 2001;292(1–3):115–126. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00822-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00822-5)
27. Jusoh WNW, Matori KA, Zaid MHM, *et al*. Effect of sintering temperature on physical and structural properties of Alumino-Silicate-Fluoride glass ceramics

- fabricated from clam shell and soda lime silicate glass. *Results Phys.* 2019;12:1909–1914. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.077>
28. Fokin VM, Zanotto ED, Yuritsyn NS, Schmelzer JWP. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *J Non-Cryst Solids.* 2006;352(26–27):2681–2714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074>
 29. Volmer M, Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z Für Phys Chem.* 1926;119U(1):277–301. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>
 30. Becker R, Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann Phys.* 1935;416(8):719–752. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>
 31. Frenkel, J. Kinetic Theory of Liquids. 1st ed. Oxford University Press; 1946
 32. Porter DA, Easterling KE. Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint). CRC Press; 1992
 33. Fokin VM, Zanotto ED, Schmelzer JWP. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2003;321(1–2):52–65. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00089-9)
 34. Buchner S, Pereira AS, de Lima JC, Balzaretti NM. Effect of annealing close to T_g on the short-range order of lithium disilicate glass. *J Non-Cryst Solids.* 2021;560:120729. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120729>
 35. Collins FC. Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non-Steady State Effects. *Z Für Elektrochem Berichte Bunsenges Für Phys Chem.* 1955;59(5):404–407.
 36. Kashchiev D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surf Sci.* 1969;14(1):209–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90055-7)
 37. Macena, Guilherme da Silva. Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema Na₂O.2CaO.3SiO₂ – Na₂O.3CaO.6SiO₂. Master Thesis; Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo; São Carlos, SP; 2019

38. Fokin VM, Zanotto ED. Continuous compositional changes of crystal and liquid during crystallization of a sodium calcium silicate glass. *J Non-Cryst Solids*. 2007;353(24–25):2459–2468. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.014>
39. Rodrigues ACM, Niitsu GT, Zanotto ED, Prado MO, Fokin V. Crystallization kinetics of $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ -glass monitored by electrical conductivity measurements. *J Non-Cryst Solids*. 2007;353(22–23):2237–2243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.015>
40. Deubener J, Montazerian M, Krüger S, Peitl O, Zanotto ED. Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2017;474:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.07.019>
41. Fokin VM, Yuritsyn NS, Zanotto ED, Schmelzer JWP, Cabral AA. Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids. *J Non-Cryst Solids*. 2008;354(32):3785–3792. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.011>
42. Schmelzer JWP, Tropin TV, Fokin VM, Abyzov AS, Zanotto ED. Effects of Glass Transition and Structural Relaxation on Crystal Nucleation: Theoretical Description and Model Analysis. *Entropy*. 2020;22(10):1098. <https://doi.org/10.3390/e22101098>
43. Fokin VM, Abyzov AS, Yuritsyn NS, Schmelzer JWP, Zanotto ED. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses. *Acta Mater*. 2021;203:116472. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.014>
44. Rodrigues LR, Abyzov AS, Fokin VM, Zanotto ED. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass. *J Am Ceram Soc*. 2021;104(7):3212–3223. <https://doi.org/10.1111/jace.17765>
45. Ramírez Acosta MH, Rodrigues LR, Cassar DR, Montazerian M, Peitl Filho O, Dutra Zanotto E. Further evidence against the alleged failure of the classical nucleation theory below the glass transition range. *J Am Ceram Soc*. 2021;104(9):4537–4549. <https://doi.org/10.1111/jace.17852>

46. Rodrigues LR, Abyzov AS, Fokin VM, Schmelzer JWP, Zanotto ED. Relaxation effect on crystal nucleation in a glass unveiled by experimental, numerical, and analytical approaches. *Acta Mater.* 2022;223:117458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117458>
47. Schmelzer JWP, Tropin TV. Theory of crystal nucleation of glass-forming liquids: Some new developments. *Int J Appl Glass Sci.* 2022;13(2):171–198. <https://doi.org/10.1111/ijag.16547>
48. Abyzov AS, Fokin VM, Rodrigues AM, Zanotto ED, Schmelzer JWP. The effect of elastic stresses on the thermodynamic barrier for crystal nucleation. *J Non-Cryst Solids.* 2016;432:325–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.029>
49. Fuss T, Ray CS, Lesher CE, Day DE. In situ crystallization of lithium disilicate glass: Effect of pressure on crystal growth rate. *J Non-Cryst Solids.* 2006;352(21–22):2073–2081. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.005>
50. Fuss T, Moguš-Milanković A, Ray CS, Lesher CE, Youngman R, Day DE. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *J Non-Cryst Solids.* 2006;352(38–39):4101–4111. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.038>
51. Buchner S, Balzaretta NM. Pressure and temperature stability range of crystalline lithium metasilicate in a binary $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ glass. *J Phys Chem Solids.* 2013;74(8):1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.03.024>
52. Muniz RF, Baesso ML, Sato F, Bento AC, Rohling JH, Medina AN. High pressure effect on the short- and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-Raman spectroscopy. *Vib Spectrosc.* 2020;110:103113. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103113>
53. Bridgman PW, Šimon I. Effects of Very High Pressures on Glass. *J Appl Phys.* 1953;24(4):405–413. <https://doi.org/10.1063/1.1721294>
54. M. I. Eremets. High Pressure Experimental Methods. Oxford, New York: Oxford University Press; 1996

55. DeHoff RT, Rhines FN. Institute of Metals Division - Determination of Number of Particles Per Unit Volume From Measurements Made on Random Plane Sections; The General Cylinder and the Ellipsoid. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers; 1962
56. Zanotto ED. Theoretical assessment of systematic errors in volume fraction determinations by microscopy methods | Journal of Materials Research | Cambridge Core. n.d.
57. Zanotto ED, James PF. A theoretical and experimental assessment of systematic errors in nucleation experiments. *J Non-Cryst Solids*. 1990;124(1):86–90. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91084-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91084-5)
58. Dietzel, A. Glass Structure and Properties. *Glasstech*. 1968;22:1187.
59. Saad M, Poulain M. Glass Forming Ability Criterion. *Mater Sci Forum*. 1987;19–20:11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>
60. Jiusti J, Cassar DR, Zanotto ED. Which glass stability parameters can assess the glass-forming ability of oxide systems? *Int J Appl Glass Sci*. 2020;11(4):612–621. <https://doi.org/10.1111/ijag.15416>
61. Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys Rev*. 1939;56(10):978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
62. Fischer RX, Tillmanns E. Revised data for combeite, Na₂Ca₂Si₃O₉. *Acta Crystallogr C*. 1987;43(9):1852–1852. <https://doi.org/10.1107/S010827018708987X>
63. Bradtmüller H, Villas-Boas MC, Zanotto ED, Eckert H. Structural aspects of the glass-to-crystal transition in sodium-calcium silicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2020;535:119844. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119844>
64. Fiquet G, Richet P, Montagnac G. High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel. *Phys Chem Miner*. 1999;27(2):103–111. <https://doi.org/10.1007/s002690050246>

65. KALAMPOUNIAS AG. IR and Raman spectroscopic studies of sol–gel derived alkaline-earth silicate glasses. *Bull Mater Sci.* 2011;34(2):299–303. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0064-x>
66. Hagan JT, Swain MV. The origin of median and lateral cracks around plastic indents in brittle materials. *J Phys Appl Phys.* 1978;11(15):2091–2102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/11/15/007>
67. Evaristo L de L. Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário. Master Thesis; Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; 2021
68. Hippler G de L. Estudo de propriedades físicas e estruturais da vitrocerâmica $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$. 2020.
69. Villanueva L, Emel A. Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. 2004.
70. Moir GK, Glasser FP. Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$. *Phys Chem Glas.* 1974;15(1):6–11.

Apêndice A

Posição do centro, intensidade e FWHM obtidas para todos picos após a deconvolução da região de alta frequência do espectro Raman.

Pressão		Centro (cm⁻¹)	Intensidade (u.a.)	FWHM (cm⁻¹)
1 atm	Q ⁰	861,2 ± 0,6	1,32 ± 0,04	48,2 ± 0,6
	Q ¹	918 ± 4	1,2 ± 0,2	60 ± 6
	Q ²	975,3 ± 0,8	3,4 ± 0,2	66 ± 6
	Q ³	1059 ± 5	1,4 ± 0,2	81 ± 4
	BO	1028 ± 3	0,9 ± 0,4	54 ± 7
2,5 GPa	Q ⁰	861,1 ± 0,6	1,36 ± 0,03	48,8 ± 0,6
	Q ¹	918 ± 4	1,2 ± 0,2	60 ± 6
	Q ²	975,1 ± 0,9	3,5 ± 0,1	66 ± 6
	Q ³	1059 ± 5	1,4 ± 0,2	81 ± 4
	BO	1028 ± 3	0,9 ± 0,4	53 ± 6
4,0 GPa	Q ⁰	861,1 ± 0,7	1,35 ± 0,04	49,4 ± 0,7
	Q ¹	918 ± 5	1,2 ± 0,2	59 ± 7
	Q ²	975,1 ± 1,0	3,5 ± 0,2	67 ± 7
	Q ³	1059 ± 6	1,4 ± 0,2	80 ± 4
	BO	1028 ± 4	0,9 ± 0,5	53 ± 8
7,7 GPa	Q ⁰	861,1 ± 0,6	1,34 ± 0,03	48,0 ± 0,6
	Q ¹	918 ± 4	1,2 ± 0,2	60 ± 6
	Q ²	975,2 ± 0,9	3,5 ± 0,1	66 ± 6
	Q ³	1059 ± 5	1,4 ± 0,1	80 ± 3
	BO	1028 ± 3	0,9 ± 0,4	52 ± 6