

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS ÓXIDAS  
POR MEIO DE LEVITAÇÃO AERODINÂMICA UTILIZANDO FUSÃO A LASER

Natã Pereira de Almeida

São Carlos-SP  
2024



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS ÓXIDAS  
POR MEIO DE LEVITAÇÃO AERODINÂMICA UTILIZANDO FUSÃO A LASER

Natã Pereira de Almeida

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta

Coorientador: Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 154426/2019-9

São Carlos-SP

2024



VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UNIFAL (2018),

Graduado em Engenharia de Materiais pela UNIFEI (2016)





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Natã Pereira de Almeida, realizada em 29/05/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Mario Godinho Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Gael Yves Poirier (UNIFAL)

Prof. Dr. Lucas Nonato de Oliveira (IFG)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 154426/2019-9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus amados pais por terem me oferecido um apoio inabalável e constante ao longo de toda a jornada do meu doutorado. Sua presença e encorajamento foram fundamentais para mim, e sou imensamente grato por todo o suporte emocional e financeiro que me proporcionaram durante esse período desafiador.

Ao estimado professor Marcello Andreetta, desejo expressar minha mais sincera apreciação pela sua paciência incansável e orientação durante a condução do meu projeto de pesquisa. Sua sabedoria e dedicação foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e profissional, e sou profundamente grato por todos os insights valiosos que compartilhou comigo ao longo desse caminho.

Não posso deixar de mencionar meus queridos colegas e professores do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), cuja amizade e apoio foram pilares importantes ao longo desses anos de estudo. A convivência com vocês foi enriquecedora e inspiradora, e estou imensamente grato pela camaradagem e colaboração que compartilhamos durante esta jornada acadêmica. Juntos, enfrentamos desafios, celebramos conquistas e construímos memórias que serão eternamente valorizadas em minha trajetória acadêmica e pessoal.

Aos professores José Pedro Rino do DF-Ufscar e Jincheng Du na University of North Texas pelo auxílio com as simulações de dinâmica molecular

## RESUMO

O estudo de novas rotas de preparação de vitrocerâmicas tem ganhado cada vez mais espaço na ciência. A técnica de levitação aerodinâmica permite a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de compostos que teriam dificuldade de vitrificar em condições convencionais e por não haver contato com nenhuma superfície pode reduzir a possibilidade de cristalização heterogênea. A levitação aerodinâmica também permite a obtenção de elementos miniaturizados com um alto grau de acabamento estando basicamente prontos para utilização em dispositivos (evitando etapas de corte e polimento). Nesta tese de doutorado, foram estudados os vidros e vitrocerâmicas do sistema  $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  com e sem a substituição de 23% em mol de Ca no sítio do Ba, visando obter fases cristalinas as fases Titanato de Bário (BT) e Titanato de Bário e Cálcio (BCT). O sistema de levitação aerodinâmica utilizado é uma modificação (com patente pendente) que permite uma melhor distribuição do calor na amostra e utiliza materiais de mais baixo custo, permitindo uma redução de custo ainda maior ao processo de produção do material. A condição amorfa dos vidros produzidos foi confirmada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difractometria de Raios-X (DRX). Após tratamento térmico, a presença das fases BT e BCT foi confirmada através de DRX, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV). Durante o desenvolvimento do processo, é notado que os vidros sem a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não apresentavam a formação da fase BT, fato relatado na literatura, porém nunca discutido de forma sistemática e sem explicação das razões para isso. Assim, foram realizadas diversas simulações de dinâmica molecular para que se avaliasse a estrutura dos vidros estudados. A partir da dinâmica molecular, também foi possível obter dados que permitiram o desenvolvimento de um modelo termodinâmico (inédito para cristalização não-estequiométrica) para explicar as diferenças de cristalização nos vidros estudados, chegando à conclusão de que o vidro residual tem um papel importante na cristalização.

**Palavras-chave:** Titanato de Bário e Cálcio; Vitrocerâmicas; Dinâmica Molecular



## ABSTRACT

### STUDY OF THE PREPARATION OF OXIDE GLASS-CERAMICS VIA AERODYNAMIC LEVITATION AND LASER MELTING

The study of new routes for the preparation of glass-ceramics has been gaining increasing prominence in science. The aerodynamic levitation technique allows the obtaining of glassy and glass-ceramic materials from compounds that would have difficulty vitrifying under conventional conditions and, due to the lack of contact with any surface, can reduce the possibility of heterogeneous crystallization. Aerodynamic levitation also enables the production of miniaturized elements with a high degree of finish, being essentially ready for use in devices (avoiding cutting and polishing steps). In this doctoral thesis, glasses and glass-ceramics from the  $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  system were studied with and without the substitution of 23 mol% of Ca in the Ba site, aiming to obtain the crystalline phases Barium Titanate (BT) and Barium Calcium Titanate (BCT). The aerodynamic levitation system used is a modification (patent pending) that allows better heat distribution in the sample and utilizes lower-cost materials, further reducing the production cost of the material. The amorphous condition of the produced glasses was confirmed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Diffraction (XRD). After thermal treatment, the presence of the BT and BCT phases was confirmed through XRD, Raman Spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM). During the process development, it was noted that glasses without the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  did not show the formation of the BT phase, a fact reported in the literature, but never systematically discussed or explained. Thus, various molecular dynamics simulations were performed to evaluate the structure of the studied glasses. From the molecular dynamics, it was also possible to obtain data that allowed the development of a thermodynamic model (unprecedented for non-stoichiometric crystallization) to explain the crystallization differences in the studied glasses, concluding that the residual glass plays an important role in the crystallization.

**Keywords:** Calcium-Barium Titanate; Glass-Ceramics; Molecular Dynamics



## PUBLICAÇÕES

Ref.: [Processo 2023-018] - Patente depositada intitulada " Aparato de fusão por meio de ondas eletromagnéticas para processo de produção de elementos ativos vítreos, vitrocerâmicos ou cristalinos, processo de produção destes elementos e uso dos mesmos como sensores miniaturizados", depositada no INPI sob n. BR 10 2023 026837 4.

Almeida, N.P.; Gunnewiek, R.F.K.; Andreetta, M.R.B. Preparação de Vitrocerâmicas Ferroelétricas por meio de aquecimento a laser. **Anais eletrônicos** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,24.,2022, Águas de Lindóia.

Andreetta, M.R.B., Oliveira, R. B.,Neme, M. D., Almeida, N.P. Laser-Assisted Materials Processing from the Melt. **Anais eletrônicos** Lasers, Optics & Photonics Hybrid Conference, 5., 2023, Amsterdam.





## SUMÁRIO

|   | Pág. |
|---|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....   | i    |
| AGRADECIMENTOS .....  | iii  |
| RESUMO.....   | v    |
| ABSTRACT.....   | vii  |
| PUBLICAÇÕES.....  | ix   |
| SUMÁRIO.....  | xi   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....   | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | xv   |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....  | xxi  |
| 1 INTRODUÇÃO.....   | 1    |
| 1.1 Objetivo Geral .....  | 3    |
| 1.2 Objetivos Específicos.....  | 4    |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 5    |
| 2.1 Importância da obtenção de materiais com propriedades ferroelétricas..... | 5    |
| 2.2 Vidros.....   | 7    |
| 2.2.1 Definições e Estrutura .....  | 7    |
| 2.2.2 Cristalização em Vidros .....   | 10   |
| 2.2.3 Vitrocerâmicas de BaTiO <sub>3</sub> .....                              | 12   |
| 2.3 Dinâmica Molecular.....   | 19   |
| 2.4 Função de distribuição radial.....  | 21   |
| 2.5 Estrutura de anéis .....  | 22   |
| 2.6 Princípios de Termodinâmica .....   | 23   |
| 2.7 Modelo termodinâmico para fusão congruente .....                          | 25   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 29   |
| 3.1 Reagentes utilizados.....   | 29   |
| 3.2 Metodologia Experimental.....   | 29   |
| 3.3 Metodologia das simulações computacionais .....                           | 37   |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 39   |
| 4.1 Resultados Experimentais .....  | 39   |
| 4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial .....                             | 39   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.1.2 | Difração de raios X .....                              | 41 |
| 4.1.3 | Espectroscopia Raman .....                             | 53 |
| 4.1.4 | Densidade .....  | 57 |
| 4.1.5 | Microscopia Eletrônica .....                           | 58 |
| 4.2   | Dinâmica Molecular .....                               | 60 |
| 4.3   | Modelo Termodinâmico .....                             | 85 |
| 4.3.1 | Caso Não-Estequiométrico .....                         | 85 |
| 4.3.2 | Dados da Dinâmica Molecular .....                      | 87 |
| 4.3.3 | Cálculo da Barreira Termodinâmica para Nucleação ..... | 92 |
| 5     | CONCLUSÃO .....  | 95 |
| 6     | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                 | 97 |
| 7     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                       | 99 |

**ÍNDICE DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na pesquisa.....   | 29 |
| Tabela 3.2 – Composições obtidas (mol%) .....  | 29 |
| Tabela 3.3 – Composições obtidas nas simulações (nº de átomos).....                                      | 37 |
| Tabela 4.1 – Temperaturas características dos vidros obtidas pelo DSC.....                               | 40 |
| Tabela 4.2 – Resultados das medidas de pesagem diferencial e dinâmica molecular.....                     | 58 |
| Tabela 4.3 – Distâncias de ligação obtidas .....   | 70 |
| Tabela 4.4 – Oxigênios ponteantes e não-ponteantes totais e parciais .....                               | 70 |
| Tabela 4.5 – Dados de Cp obtidos por dinâmica molecular .....  | 89 |
| Tabela 4.6 – Dados de energia superficial obtidos na dinâmica molecular para as 3 direções x, y e z..... | 91 |
| Tabela 4.7 – Energia superficial efetiva calculada para os cristais .....                                | 92 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|  | Pág. |
|--|------|
| Figura 2.1 - Polarização em função do campo elétrico para compostos ferroelétricos, sendo P a polarização e E o campo elétrico aplicado (Adaptado de Heartling [21])   | 5    |
| Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura cristalina do BaTiO <sub>3</sub> cúbico [24].  | 6    |
| Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura atômica da sílica. (a) na forma cristalina; (b) na forma vítrea; [29]  | 8    |
| Figura 2.4 - Desenho esquemático da variação de entalpia em função da temperatura. (Adaptado de Alves [30])  | 9    |
| Figura 2.5 - Representação esquemática da energia livre em função do raio da fase cristalina, evidenciando a existência de um raio crítico. (Adaptado de Callister [32])   | 10   |
| Figura 2.6 - Desenho esquemático das curvas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro (Adaptado de Shu [34])  | 12   |
| Figura 2.7 - Desenho esquemático de métodos de obtenção de vitrocerâmicas (Adaptado de Deubener [2])   | 13   |
| Figura 2.8 - Medidas da constante dielétrica em função do tamanho de cristais. $\epsilon_b$ é a propriedade normal do <i>bulk</i> , $\epsilon_d$ é o aumento da propriedade no bulk causado pela distorção da rede, $\epsilon_s$ é a contribuição da capacitância da superfície e $\epsilon$ é o valor medido (Adaptado de Herczog [35]) | 15   |
| Figura 2.9 – Desenho esquemático de uma configuração básica para um processo de levitação aerodinâmica utilizando laser.   | 17   |
| Figura 2.10 - Desenho esquemático do sistema para o processo de levitação aerodinâmica utilizado.  | 18   |
| Figura 2.11 – Medida realizada por um pirômetro óptico durante um procedimento de fusão de um vidro indicando uma taxa de resfriamento de aproximadamente 800°C/s.   | 19   |
| Figura 2.12: Desenho esquemático dos regimes difusionais em função do tempo, obtidos por dinâmica molecular, por meio do deslocamento quadrático médio [46]  | 21   |

- Figura 2.13 – Desenho esquemático da definição de anéis dada por King[48]. 22
- Figura 2.14 – Desenho esquemático da definição de anel dada por Guttman[48]. 23
- Figura 2.15 - Desenho esquemático representando as entalpias do líquido e cristal durante uma transição de fase em um líquido super-resfriado. As esferas em vermelho marcam os valores da entalpia do líquido e cristal na temperatura de fusão ( $T_m$ ).  $\Delta H_{Total}$  representa a troca de calor total realizada sob pressão constante durante a transição de fase na temperatura  $T$ . 25
- Figura 3.1 – Representação do processo de adição de solução aquosa de PVA a uma determinada quantidade de pó em um almofariz 31
- Figura 3.2 – Foto de uma esfera “a verde” moldada manualmente 31
- Figura 3.3 - Visão do software utilizado durante o processo de levitação, mostrando o controle do laser, uma câmera focada na amostra e a medição de um pirômetro. 32
- Figura 3.4 – Exemplos de duas amostras vítreas de BT5 obtidas pelo processo de levitação aerodinâmica 33
- Figura 3.5 – Visão superior do porta amostras utilizado para cristalização das amostras, sendo uma barca de alumina-zirconia e uma placa de alumina pura chanfrada 35
- Figura 3.6 – Exemplos de diferentes amostras vitrocerâmicas embutidas em resina epóxi, desbastadas e polidas 36
- Figura 3.7: Organograma exemplificando o direcionamento da pesquisa realizada 37
- Figura 4.1 – Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizadas para os vidros BT0, BT5 e BT10. 39
- Figura 4.2 - Medidas de DSC realizadas para os vidros BCT0 e BCT5. 40
- Figura 4.3 – Medidas de DRX realizadas nas amostras vítreas com acessório de microárea de 1mm 42
- Figura 4.4 – Medida de DRX da amostra BT0 após aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 43
- Figura 4.5 - Medida de DRX da amostra BT5 após aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 44

- Figura 4.6 - Medida de DRX da amostra BCT0 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 45
- Figura 4.7 - Medida de DRX da amostra BCT5 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 46
- Figura 4.8 - Medida de DRX da amostra BT5 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 47
- Figura 4.9 - Medida de DRX da amostra BT10 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 48
- Figura 4.10 - Medida de DRX da amostra BCT5 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido. 49
- Figura 4.11 - Medida de DRX da amostra BT5 tratada por 16h após um segundo tratamento em 1200°C por 4h, seguido de resfriamento rápido. 50
- Figura 4.12 - Medida de DRX da amostra BCT5 tratada por 16h após um segundo tratamento em 1200°C por 4h, seguido de resfriamento rápido. 51
- Figura 4.13 – Comparação entre as medidas de DRX do BT5 e BCT5 tratados em 1200°C com inset focalizado no pico entre 31 e 32 graus. 52
- Figura 4.14 – Medidas de espectroscopia Raman para as amostras vítreas 53
- Figura 4.15 – Medidas de espectroscopia Raman a) para o vidro BT0 tratado termicamente em  $T_c$  por 16h e b) para um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial. 54
- Figura 4.16 - Medidas de espectroscopia Raman para a) o vidro BT5 após tratamento térmico em  $T_c$  por 16h, b) o vidro BT5 tratado em 1200°C por 4h e c) um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial. 55
- Figura 4.17 - Medidas de espectroscopia Raman para a) o vidro BCT5 após tratamento térmico em  $T_c$  por 16h, b) o vidro BCT5 tratado em 1200°C por 4h e c) um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial. 56
- Figura 4.18 – Espectroscopia Raman das amostras BT5 e BCT5 tratadas em 1200°C por 4h. 57

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de elétrons retro espalhados (BED) com zoom de 3000x obtida para a amostra BCT5 tratada em 1200°C por 4h.  | 59 |
| Figura 4.20 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de elétrons retro espalhados (BED) com zoom de 9000x obtida para a amostra BCT5 tratada em 1200°C por 4h.  | 59 |
| Figura 4.21 – Medidas de volume em função da temperatura obtidas durante o resfriamento para as amostras de dinâmica molecular.  | 61 |
| Figura 4.22 – Medidas de volume em função da temperatura para a amostra de BT5 com diferentes taxas de resfriamento.   | 62 |
| Figura 4.23 – Comparação entre os dados de difração de raios-X para o vidro BT5 simulados pelo software Lammps e medidos experimentalmente   | 63 |
| Figura 4.24 – Comparação dos resultados de distribuição radial ( $g(r)$ ) obtidos por transformada de Fourier para o vidro BT5. A linha preta representa o resultado para a difração de raios-X simulada, a linha vermelha representa o resultado para a difração de raios-X medida experimentalmente e a linha azul representa o resultado obtido diretamente pelo software Lammps. | 64 |
| Figura 4.25 – Medidas de deslocamento quadrático médio a 740°C obtidas para o vidro BT0  | 65 |
| Figura 4.26 - Medidas de deslocamento quadrático médio a 810°C obtidas para o vidro BT5  | 66 |
| Figura 4.27 - Medidas de deslocamento quadrático médio a 865°C obtidas para o vidro BCT5   | 66 |
| Figura 4.28 – Função de distribuição radial total $g(r)$ das amostras simuladas  | 68 |
| Figura 4.29 – Funções de distribuição radial parciais para o vidro BT5   | 69 |
| Figura 4.30 – Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o silício a partir dos dados de simulação dos vidros sem a adição de Ca.   | 73 |
| Figura 4.31 – Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o titânio a partir dos dados de simulação dos vidros sem a adição de Ca  | 74 |
| Figura 4.32 - Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o silício a partir dos dados de simulação para os vidros com 0% e 5% de $Al_2O_3$ com e sem a presença de Ca   | 76 |



- Figura 4.33 - Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o titânio a partir dos dados de simulação para os vidros com 0% e 5% de  $Al_2O_3$  com e sem a presença de Ca 77
- Figura 4.34 – Medidas das ligações na vizinhança do Titânio em função da coordenação 79
- Figura 4.35 – Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, indicados estão: a) um titânio tetracoordenado, b) um titânio pentacoordenado e c) um titânio hexacoordenado. 81
- Figura 4.36 – Dados de  $R_c(n)$ ,  $P_n(n)$ ,  $P_{max}(n)$  e  $P_{min}(n)$  obtidos através do software A.T.O.M.E.S para as amostras simuladas 82
- Figura 4.37 - Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, com um anel de 8 lados marcado de vermelho 83
- Figura 4.38 - Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, com um anel de 10 lados marcado de vermelho 84
- Figura 4.39 - Desenho esquemático representando as entalpias durante os processos de aquecimento e resfriamento para mudança de fase entre líquido e sólido para cristalização não estequiométrica, em processos de aquecimento (vermelho) e resfriamento (azul). (a) representação do processo espontâneo irreversível e (b) representação dos dois processos irreversíveis que podem substituir o processo irreversível. 85
- Figura 4.40 – Medidas de entalpia em função da temperatura obtidas durante o resfriamento para as amostras simuladas BT0 e BT5. As curvas estão separadas por um offset para auxiliar na visualização. 88
- Figura 4.41 – Energia livre de Gibbs volumétrica para a formação de BT. A linha vermelha representa os resultados para o vidro BT0 e a linha azul tracejada representa os resultados para o vidro BT5. 90
- Figura 4.42 – Energia livre de Gibbs volumétrica para a formação de Fresnoita. A linha vermelha representa os resultados para o vidro BT0 e a linha azul tracejada representa os resultados para o vidro BT5. 91
- Figura 4.43 – Barreiras termodinâmicas para o vidro BT0. A linha vermelha representa o resultado para a fresnoita. A linha azul tracejada representa o

resultado para o BT. As linhas verticais verde e roxa representam os valores de Tg e Tx indicados na tabela 4.1. 92

Figura 4.44 – Barreiras termodinâmicas para o vidro BT5. A linha vermelha representa o resultado para a fresnoita. A linha azul tracejada representa o resultado para o BT. As linhas verticais verde e roxa representam os valores de Tg e Tx indicados na tabela 4.1. 93

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>BCT</b>            | Titanato de Bário e Cálcio                             |
| <b>BT</b>             | Titanato de Bário                                      |
| <b>D</b>              | Difusividade   |
| <b>DF</b>             | Departamento de Física                                 |
| <b>DM</b>             | Dinâmica Molecular                                     |
| <b>DRX</b>            | Difração de Raios-X                                    |
| <b>DSC</b>            | Calorimetria Exploratória Diferencial                  |
| <b>I<sub>st</sub></b> | Taxa de nucleação de cristais em estado estacionário   |
| <b>K<sub>b</sub></b>  | Constante de Boltzmann                                 |
| <b>LSR</b>            | Líquido Super Resfriado                                |
| <b>m</b>              | Massa da partícula                                     |
| <b>MO</b>             | Microscopia óptica                                     |
| <b>PTCR</b>           | <i>Positive Temperature Coefficient of Resistivity</i> |
| <b>PVA</b>            | Álcool Polivinílico                                    |
| <b>PZT</b>            | Titanato-Zirconato de Chumbo                           |
| <b>r</b>              | raio da partícula                                      |
| <b>r<sub>c</sub></b>  | raio crítico   |
| <b>T<sub>c</sub></b>  | Temperatura de Curie                                   |
| <b>T<sub>f</sub></b>  | Temperatura de Fusão                                   |
| <b>T<sub>g</sub></b>  | Temperatura de transição vítrea                        |
| <b>U</b>              | Taxa de crescimento de cristais                        |
| <b>ΔG<sub>v</sub></b> | Energia volumétrica                                    |
| <b>η</b>              | Viscosidade  |
| <b>λ</b>              | Distância média de salto                               |
| <b>σ<sub>0</sub></b>  | Energia de superfície                                  |



## 1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais não-cristalinos que se encontram em um estado fora do equilíbrio termodinâmico, que aparentam estar no estado sólido em tempos curtos, mas continuamente relaxam para a estrutura do líquido super-resfriado correspondente [1]. Materiais vítreos podem ser submetidos a um tratamento térmico para promover uma cristalização controlada, dando origem a um tipo de material denominado vitrocerâmicas.

A definição de vitrocerâmicas mais recente foi formulada por Deubener e colaboradores e considera que vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por pelo menos uma fase cristalina e um vidro residual, com quantidades de fase cristalina variando de ppm até aproximadamente 100% [2]. O estudo desses materiais busca principalmente unir as boas características óticas dos vidros com a grande gama de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, possíveis nos materiais cristalinos. Uma das possibilidades de aplicação de materiais vitrocerâmicos é a obtenção de cristais dentro de uma matriz vítrea, dando origem a materiais com potencial para aplicações em fotônica [3],[4] e eletrônica [5], devido a sua baixa porosidade e temperaturas de processamento mais baixas que os materiais cerâmicos convencionais [6].

O processamento de materiais vítreos e vitrocerâmicas pode ocorrer de diversas maneiras: tratamento térmico convencional, sol-gel, entre outros. No entanto, um método que vem ganhando muito espaço devido à sua versatilidade e não necessidade de cadinhos especiais, é a utilização de um fluxo de gás para manter o material suspenso (flutuando/levitando) e a fusão ou cristalização ocorrem com a assistência de um laser, sendo esse método conhecido como levitação aerodinâmica[7],[8].

A levitação aerodinâmica é uma técnica de fundição avançada que utiliza um laser para fundir peças de dimensões milimétricas suspensas por um fluxo de gás. Enquanto a produção tradicional de vidros geralmente requer fundição em forno e resfriamento rápido, essa abordagem inovadora elimina o uso de cadinho e superfícies de resfriamento, minimizando potenciais fontes de contaminação e nucleação heterogênea. Essa técnica permite alcançar

temperaturas extremamente altas com precisão e taxas de aquecimento/resfriamento incomparáveis aos métodos tradicionais.

Em contraste com o processo convencional de fabricação de peças de vidro em miniatura, que envolve múltiplas etapas como preparação de reagentes, fusão, resfriamento, recozimento e ajuste de tamanho, a levitação aerodinâmica simplifica consideravelmente o processo. Os reagentes são misturados com ligantes e moldados em esferas, eliminando a necessidade de fundição em cadinho. O resfriamento do vidro ocorre naturalmente enquanto está suspenso no ar, dispensando a etapa de resfriamento por prensagem ou outras técnicas aceleradas. Além disso, como o vidro é moldado diretamente durante o processo de fundição por levitação, não são necessários tratamentos térmicos para remover tensões residuais, nem operações de corte e polimento para ajustar as dimensões finais do produto. O estudo de novos dispositivos baseados em materiais vitrocerâmicos ferroelétricos representa uma grande área de estudos a ser explorada para dispositivos médicos[9], aplicações ópticas[10], dispositivos de alta energia, entre outros[11].

Nesta tese de doutorado, é testada a hipótese da possibilidade de utilização de uma nova rota de preparação de vidros do sistema BaO-CaO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> para a produção de elementos miniaturizados vitrocerâmicos. Esta rota visa a simplificação do processo de produção, criando a possibilidade de uso de elementos ativos em sensores em miniatura. O sistema escolhido para este estudo visa a possibilidade de obtenção da fase BaTiO<sub>3</sub> tetragonal, conhecida por suas propriedades ferroelétricas. Considerando um sistema de vidro BaTiO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>[12], seria necessário um vidro com uma pequena quantidade de SiO<sub>2</sub> para garantir a formação de BaTiO<sub>3</sub>, no entanto, outros trabalhos[13]–[16] indicam que não é possível obter BaTiO<sub>3</sub> como fase cristalina principal sem a presença da alumina, indicando que há algum efeito que permite a formação de BaTiO<sub>3</sub>. Estudos anteriores foram capazes de demonstrar o efeito do titânio em vidros de silicato de bário[17], e os efeitos do alumínio em vidros de silicato de titânio[18]–[20], mas o efeito da alumina em vidros de silicato de titânio-bário, com o objetivo de explicar a formação de BaTiO<sub>3</sub>, ainda não foi demonstrado.

Ainda nesta tese, de forma também inédita, será apresentado um estudo sistemático utilizando-se dinâmica molecular para inferir sobre os efeitos da influência da introdução de alumina na estrutura do vidro e no processo de produção das vitrocerâmicas, em relação as fases formadas. A dinâmica molecular nos proporciona obter acesso a dados termodinâmicos que são difíceis, ou mesmo, virtualmente impossíveis de serem obtidos experimentalmente. Por meio do acesso destes dados, foi possível propor um modelo termodinâmico para a formação de fases em vidros não estequiométricos, o qual possibilita a obtenção da energia livre de Gibbs, e assim, uma melhor compreensão da influência da alumina no processo de seleção das fases obtidas.

Na primeira parte desta tese serão apresentados uma introdução e os objetivos da pesquisa. Na segunda parte será apresentada uma revisão bibliográfica dos temas pertinentes ao entendimento da tese. Na terceira parte será apresentada a metodologia utilizada na pesquisa, tanto da parte experimental quanto da parte de dinâmica molecular. Na quarta parte serão apresentados os resultados obtidos durante a pesquisa e a discussão sobre o nosso entendimento desses resultados. Na parte final serão apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

## 1.1 Objetivo Geral

Comprovar a hipótese de que é possível obter elementos miniaturizados (vidros e vitrocerâmicas) preparados a partir do sistema  $(\text{BaO})_{1-x} - (\text{CaO})_x - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , por meio do método de levitação aerodinâmica com fusão a laser e de tratamentos térmicos nos vidros obtidos para obter vitrocerâmicas (inéditas) do composto  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (BCT). Utilizar a dinâmica molecular para estudar o efeito da introdução da alumina nestes processos.

## 1.2 Objetivos Específicos

a) Obter vidros no sistema  $(\text{BaO})_{1-x} - (\text{CaO})_x - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  por meio do método de levitação aerodinâmica com fusão a laser.

b) Determinar as temperaturas características do vidro através de calorimetria exploratória diferencial e avaliar a cristalinidade utilizando difração de raios-X.

c) Realizar tratamentos térmicos para obter a fase  $\text{BaTiO}_3$  (BT) e BCT no sistema  $(\text{BaO})_{1-x} - (\text{CaO})_x - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

d) Utilizar o software LAMMPS para fazer simulações de dinâmica molecular da obtenção dos vidros mencionados anteriormente e obter informações sobre a estrutura dos vidros obtidos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Importância da obtenção de materiais com propriedades ferroelétricas

Materiais ferroelétricos podem ser definidos como materiais dielétricos que apresentam o fenômeno de polarização remanescente após a retirada do campo elétrico, e essa polarização pode ser revertida através da inversão do campo elétrico aplicado. A figura 2.1 representa uma curva de polarização em função do campo elétrico típica de um material ferroelétrico.

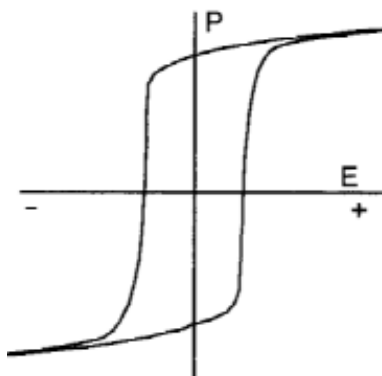


Figura 2.1 - Polarização em função do campo elétrico para compostos ferroelétricos, sendo P a polarização e E o campo elétrico aplicado (Adaptado de Heartling [21])

Por muito tempo o material ferroelétrico mais utilizado foi o titanato-zirconato de chumbo (PZT). Esse material foi descoberto por Jaffe em 1952 e continuou sendo utilizado por muito tempo devido às ótimas propriedades e relativo baixo custo dos reagentes. No entanto, a presença do chumbo faz com que a produção desse material acarrete riscos para as pessoas trabalhando nele e para o meio ambiente [22]. Devido a este fato, principalmente a partir dos anos 2000, com a implementação de regulação pela união europeia em 2002 do uso o fabricação de materiais contendo chumbo, passou-se a buscar materiais ferroelétricos e piezoelétricos que pudessem substituir o PZT [23].

Atualmente os principais materiais estudados para esse fim são os niobatos, a ferrita de bismuto e o titanato de bário e suas soluções sólidas [22].

O titanato de bário (BT) apresenta diversas características interessantes como uma alta polarizabilidade, uma alta constante dielétrica e uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) em torno de  $120^\circ\text{C}$ . Apesar de não possuir as mesmas qualidades que o PZT, substituições químicas na estrutura do BT possibilitam a investigação de diversas propriedades similares[23]. A figura 2.2 representa a estrutura perovskita do BT na forma cúbica.

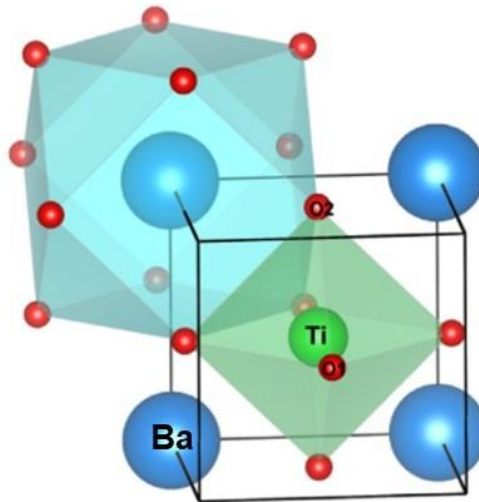


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$  cúbico [24].

O Titanato de Bário e Cálcio (BCT) possui propriedades interessantes em comparação com o BT pois apresenta uma maior estabilidade da fase tetragonal em uma faixa maior de temperaturas, não apresentando nenhuma transição de  $-120^\circ\text{C}$  até  $98^\circ\text{C}$ . A adição de cálcio também inibe a formação da fase hexagonal indesejada, tornando o BCT um material promissor para aplicação em dispositivos multifuncionais [25].

Em um artigo publicado em 2016, Silva e colaboradores obtiveram pela primeira vez cerâmicas de BCT translúcidas através de sinterização com laser[26]. Com isso os autores demonstraram que é possível obter amostras cerâmicas de BCT via aquecimento a laser, com potencial aplicação de dispositivos multifuncionais.

A miniaturização de dispositivos eletrônicos tem revolucionado diversas indústrias, incluindo a medicina e a robótica, onde a portabilidade e a flexibilidade

são fatores importantes no desenvolvimento desses produtos[27]. A existência de materiais ferroelétricos e piezoelétricos que possam ser obtidos em forma miniaturizada de forma eficaz e econômica pode representar um avanço significativo nessa área, possibilitando a produção de sensores e transdutores que podem ser introduzidos no corpo humano, ou que sejam extremamente leves.

## **2.2 Vidros**

### **2.2.1 Definições e Estrutura**

Ao longo da história houve diversas definições sobre o estado vítreo, começando com Michael Faraday, que em 1830 os classificou como “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”[28].

Atualmente, a definição mais aceita do que vem a ser um material vítreo foi formulada por Zanolto, que diz que vidros são um “estado condensado da matéria fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exhibe transição vítrea. A estrutura de vidros é similar ao do líquido super-resfriado (LSR) progenitor e eles relaxam espontaneamente até o estado de um LSR. Seu destino final é a cristalização.[1]

A figura 2.3 ilustra a diferença entre a estrutura de um material cristalino e a estrutura de um material vítreo.

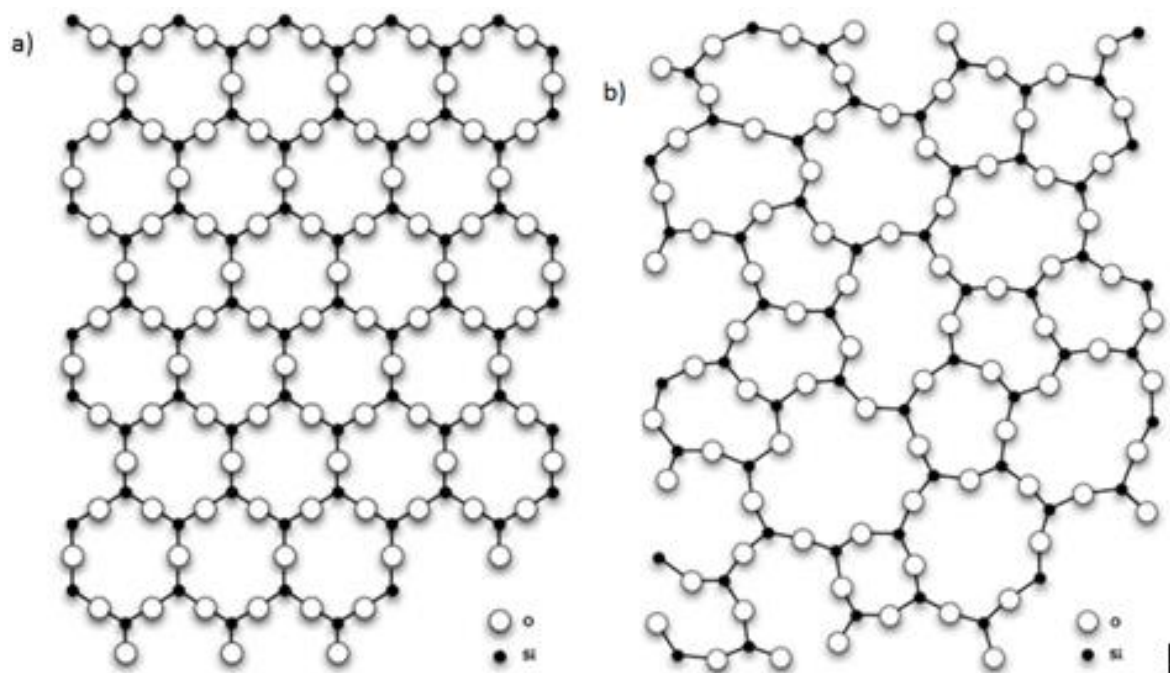


Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura atômica da sílica. (a) na forma cristalina; (b) na forma vítrea; [29]

O método mais comum para a formação de estruturas vítreas é a partir da fusão e resfriamento. Nesse tipo de processamento os materiais de partida são fundidos e em seguida resfriados rapidamente. Esse resfriamento rápido faz com que o material tenha viscosidade próxima a de um material sólido, no entanto mantendo a estrutura desordenada característica dos materiais líquidos.

A figura 2.4 demonstra a variação de entalpia no material em função da temperatura.

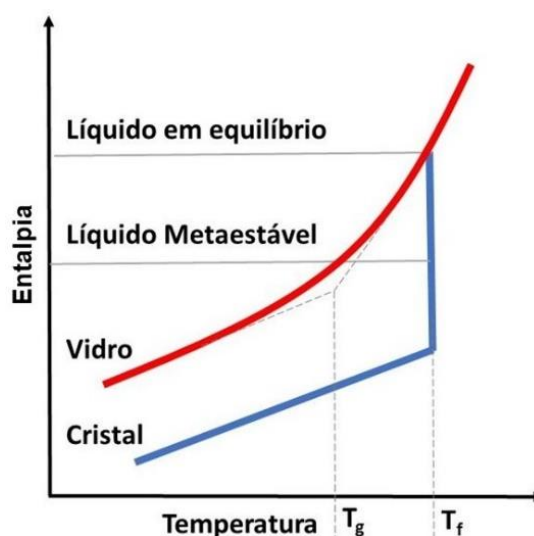


Figura 2.4 - Desenho esquemático da variação de entalpia em função da temperatura. (Adaptado de Alves [30])

Na figura 2.4 é possível observar que acima da temperatura de fusão ( $T_f$ ) o material se encontra no estado líquido. Ao chegar na temperatura de fusão, existem duas possibilidades: o resfriamento lento ou o resfriamento rápido. Se o resfriamento for feito de forma lenta, os átomos terão tempo suficiente para que ocorra a nucleação e o crescimento de estruturas cristalinas ordenadas. No entanto, se o resfriamento for suficientemente rápido fará com que os átomos diminuam a sua mobilidade antes de se ordenarem. Não havendo cristalização, o material permanecerá em um estado desordenado metaestável. Isto ocorre, pois, durante o resfriamento ocorre um aumento rápido na viscosidade do líquido, diminuindo a mobilidade dos átomos. Esse fenômeno é denominado transição vítrea, e determina-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) na intersecção entre a região metaestável e a região vítrea.

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade característica dos materiais vítreos ou semicristalinos, e indica a transição do material de um comportamento vítreo para um comportamento viscoelástico.

## 2.2.2 Cristalização em Vidros

A cristalização de vidros é governada por dois processos dependentes da temperatura: a nucleação e o crescimento. Nucleação diz respeito à formação e estabilização de uma aglomeração de átomos ou moléculas com um determinado raio crítico. Crescimento diz respeito à adição de novas camadas a esses núcleos levando a um aumento no seu tamanho.

Essa teoria é baseada em dois aspectos, cinético e termodinâmico. O termo cinético diz respeito aos mecanismos de difusão dos átomos na interface entre os núcleos e a matriz. No entanto, em materiais vítreos é muito difícil estudar esses parâmetros e ainda existem muitas perguntas sem resposta [31], e portanto, utiliza-se a equação de Stokes-Einstein para avaliar a difusão em função da viscosidade. O termo termodinâmico diz respeito à barreira termodinâmica relacionada à formação dos núcleos de raio crítico. A condição para a estabilização de um núcleo é que a energia livre desse núcleo seja máxima, como mostra a figura 2.5.

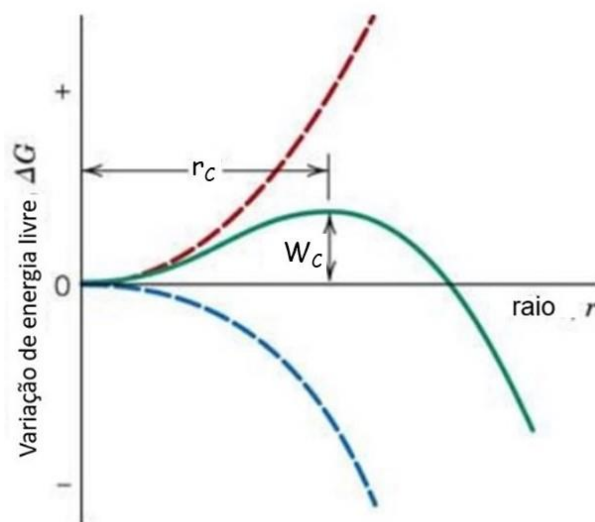


Figura 2.5 - Representação esquemática da energia livre em função do raio da fase cristalina, evidenciando a existência de um raio crítico. (Adaptado de Callister [32])

Considerando a formação de núcleos esféricos temos que a barreira termodinâmica  $W(r)$  necessária para a formação de um núcleo será igual a:

$$W(r) = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_0 \quad 2.1$$

onde  $\Delta G_v$  é a energia volumétrica,  $\sigma_0$  é energia de superfície e  $r$  é o raio do núcleo. Na condição em que  $dW/dr = 0$ , temos o raio crítico ( $r_c$ ), dado por:

$$r_c = -2 \frac{\sigma_0}{\Delta G_v} \quad 2.2$$

Substituindo o valor do raio crítico na equação original temos:

$$W_c = \frac{16\pi \sigma_0^3}{3\Delta G_v^2} \quad 2.3$$

Considerando que esse é o trabalho crítico necessário para a formação de um núcleo temos a equação para a nucleação:

$$I_{st} = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) N_v \exp\left(\frac{-W_c}{k_B T}\right) \quad 2.4$$

onde  $v_0$  é a frequência de choque entre os átomos (aproximadamente  $10^{13}$ Hz) e  $N_v$  é o número de moléculas por área. A equação é formada por dois termos exponenciais, relacionados a difusão dos átomos na interface matriz-cristal e à barreira termodinâmica. Em vidros, costuma-se usar a equação de Stokes-Einstein para modelar o comportamento de difusão, dada por:

$$D \approx \frac{k_B T}{\lambda \eta(T)} \quad 2.5$$

onde  $\lambda$  é a distância média de salto entre os átomos e  $\eta(T)$  é a viscosidade em função da temperatura. A equação final de nucleação, portanto é dada por:

$$I_{st} = \frac{v_0 k_B T}{\lambda^3 \eta(T)} \exp\left(\frac{-W_c}{k_B T}\right) \quad 2.6$$

De acordo com a teoria de crescimento de cristais, a interface entre a matriz e os cristais possui uma certa rugosidade, e é nessas rugosidades onde irá ocorrer o acoplamento de átomos e a formação de novas superfícies [33]. Esse fenômeno é representado pela equação 2.7.

$$U(T) = f \frac{k_B T}{\lambda^2 \eta(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad 2.7$$

onde,  $f$  representa uma função que determina qual a porcentagem de sítios disponíveis para a formação de novas superfícies.

$$f = \frac{\Delta T}{2\pi T_f} \quad 2.8$$

Um fato importante, é que o crescimento de cristais não tem barreira termodinâmica, ou seja, uma vez que ocorra a formação de núcleos estáveis eles irão crescer indefinidamente, barrados apenas pela cinética do processo.

Quando avaliamos esses dois processos em conjunto, podemos ver que eles não ocorrem exatamente na mesma temperatura, como mostra a figura 2.6.

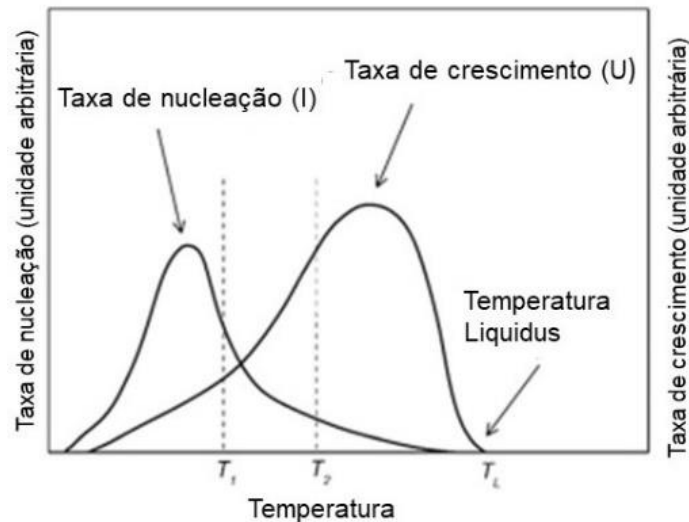


Figura 2.6 - Desenho esquemático das curvas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro (Adaptado de Shu [34])

Esse fato permite que se desenhem diversos métodos de cristalização de vidros, separando a nucleação e o crescimento de cristais para que se obtenha a microestrutura desejada.

### 2.2.3 Vitrocerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>

As primeiras vitrocerâmicas foram desenvolvidas pelo cientista Stanley Donald Stookey, na empresa americana Corning Glass Works e ficaram conhecidas como vidros fotossensíveis. Esses materiais foram produzidos através da introdução de pequenas partículas de ouro, prata e cobre ao fundido, que posteriormente poderiam ser precipitados na forma metálica através de tratamento térmico[28].

A definição mais completa de vitrocerâmicas, formulada por Deubener e colaboradores diz que vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos preparados pela cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento. Esses materiais contêm ao menos um tipo de fase cristalina



funcional e um vidro residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar de ppm até quase 100% [2].

A figura 2.7 ilustra os principais métodos de obtenção de vitrocerâmicas.

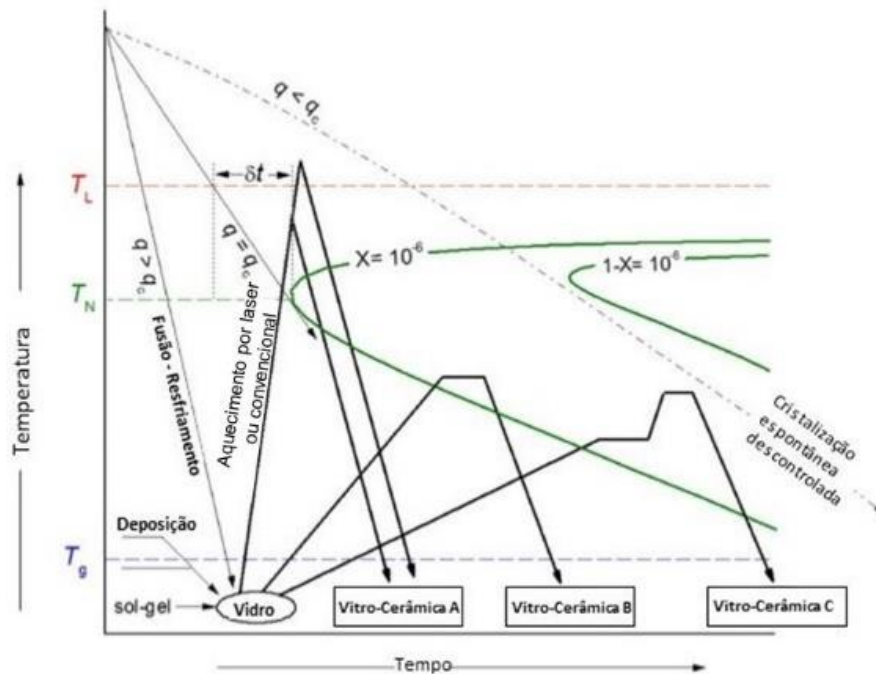


Figura 2.7 - Desenho esquemático de métodos de obtenção de vitrocerâmicas (Adaptado de Deubener [2])

Isso significa que se a taxa de resfriamento ( $q$ ) for maior do que a taxa de resfriamento crítica, o material será um vidro. Ao contrário, se a taxa de resfriamento for menor o que a taxa de resfriamento crítica o material passará por uma cristalização espontânea, que pode gerar em um vidro residual ou não.

Também na figura 2.7 é possível visualizar três tipos de tratamentos térmicos, gerando as vitrocerâmicas A, B e C. Para a vitrocerâmica A é realizado um tratamento térmico no qual se aquece rapidamente o vidro a uma alta temperatura e depois se faz um resfriamento rápido para a formação dos cristais. Para a vitrocerâmica B é realizado um tratamento térmico com um patamar de temperatura no qual a amostra permanece por um determinado tempo e a nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente. Já na vitrocerâmica C é feito um tratamento de cristalização em duas etapas, na primeira o vidro é mantido em uma temperatura menor para que haja uma maior nucleação, e depois a

temperatura é elevada para um segundo patamar onde ocorre o crescimento dos cristais nucleados anteriormente.

Em 1964, Herczog publicou um artigo estudando a cristalização de BT a partir de um sistema vítreo  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é importante devido à baixa concentração do formador vítreo principal ( $\text{SiO}_2$ ) e a alta coordenação do íon  $\text{Ti}^{4+}$ , necessitando que haja a adição de íons formadores de menor valência [35]. Os vidros de composição molar (x)  $\text{BaTiO}_3$  - (1-x)  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  foram obtidos através de fusão em cadinhos de platina e resfriados em um molde com prensa. Segundo o autor, estudos anteriores demonstraram que ocorre um aumento da constante dielétrica para a cristalização de vidros com 4 ou mais óxidos componentes. No caso do sistema vítreo estudado, obteve-se uma constante dielétrica de 650.

Também foi realizado um estudo das propriedades elétricas das vitrocerâmicas obtidas em função da temperatura e do tamanho dos cristais formados. No caso da temperatura, observou-se um valor máximo da constante dielétrica em aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  e acima dessa temperatura uma queda brusca, efeito causado pela transição da fase tetragonal para cúbica que para o  $\text{BaTiO}_3$  ocorre em  $120^\circ\text{C}$ .

Em relação ao tamanho dos cristais, observou-se um máximo da constante dielétrica em aproximadamente 1 micrometro. Esse efeito pode ser explicado pelo acúmulo de cargas na superfície dos cristais causado pela difusão de vacâncias. Abaixo de 0,2 micrometro, predominam esses efeitos de superfície, não há dependência com a temperatura e as propriedades ferroelétricas são degeneradas, como indicado na figura 2.8:

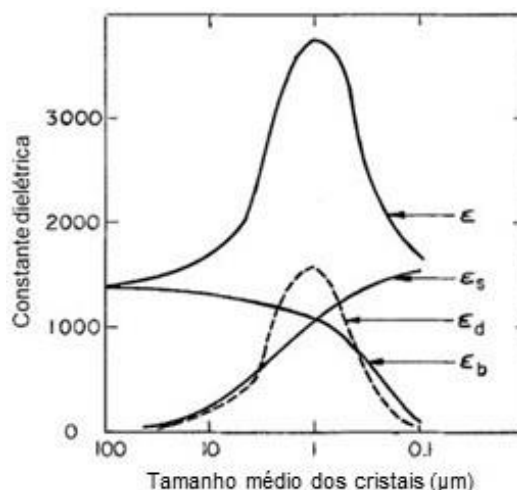


Figura 2.8 - Medidas da constante dielétrica em função do tamanho de cristais.  $\epsilon_b$  é a propriedade normal do *bulk*,  $\epsilon_d$  é o aumento da propriedade no bulk causado pela distorção da rede,  $\epsilon_s$  é a contribuição da capacitância da superfície e  $\epsilon$  é o valor medido (Adaptado de Herczog [35])

Em 1969, Kokubo publicou um artigo no qual é apresentado um estudo da cristalização de vidros no sistema vítreo BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com o objetivo de avaliar a orientação dos cristais de BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. [36]

As amostras com composição molar 0,6 BaO.TiO<sub>2</sub> – 0,14 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,26 SiO<sub>2</sub> foram preparadas por método de fusão e resfriamento, com fusão em 1450°C e vertidas em um molde de aço na forma de placas de 3mm de diâmetro e depois cortadas em peças de 2mm para as análises. O tratamento foi realizado em uma etapa, em um forno de SiC em temperaturas de 700°C a 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. Foram feitos tratamentos térmicos em amostras com superfície virgem e em amostras desbastadas.

Análises de difração de raios-X, demonstraram que ocorreu uma modificação na cristalização das amostras com a remoção na superfície. Nas amostras com superfície virgem, ocorreu a formação de uma fase metaestável não identificada na superfície, em temperaturas próximas a 750°C e a partir de 850°C ocorreu progressivamente a transformação em BaTiO<sub>3</sub> e BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Nas amostras desbastadas não ocorreu a precipitação dessa fase não identificada, indicando que no interior no vidro ocorre a formação das duas fases instantaneamente (em suas devidas temperaturas). O autor não conseguiu

encontrar uma explicação para a formação dessa fase metaestável, porém a orientação preferencial da fase  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  pode estar relacionada a ela.

Baseado nos trabalhos de Herczog e Kokubo, em 2013 Komatsu publicou um artigo estudando a cristalização e geração de padrões de cristalização na superfície do vidro usando um laser de  $\text{CO}_2$ [37]. Segundo o autor, vitrocerâmicas com BT se mostraram bastante versáteis ao longo do tempo e possuem diversas aplicações, dependendo da composição do vidro base. A composição de vidros aluminossilicatos contendo BT possui alta constante dielétrica e permite que o material seja obtido com uma baixa quantidade de formadores. Nos resultados obtidos, não foi possível observar uma curva de histerese para a amostra tratada em  $826^\circ\text{C}$  e que continha apenas  $\text{BaTiO}_3$ . Isso está relacionado com o tamanho reduzido dos cristais formados e é condizente com os resultados apresentados por Herczog. Já nas amostras tratadas em maiores temperaturas foi possível observar a formação da histerese ferroelétrica, mesmo com a presença da fase silicato. O autor não informou o tamanho dos cristais para essas amostras, mas pode-se inferir que sejam maiores que 200nm, valor mínimo encontrado por Herczog para a ocorrência do efeito ferroelétrico.

A influência do tamanho dos cristais nas propriedades ferroelétricas em vitrocerâmicas contendo  $\text{BaTiO}_3$  também foi observada por Randall, em 1998[38], argumentando que ainda não há uma explicação concreta para o fenômeno.

### 2.3 Levitação Aerodinâmica

Métodos de processamento de materiais sem *container* apresentam uma solução interessante para o processamento de diversos tipos de materiais[39]. Reações químicas entre o material e o *container* podem levar a uma contaminação de ambos. Além disso as paredes do *container* podem funcionar como sítios de nucleação extrínsecos, dificultando a vitrificação e podendo também reduzir a taxa de resfriamento máxima que pode ser empregada[40].

Dentro dos diversos métodos de processamento sem *container*, destaca-se a levitação aerodinâmica.

O método mais comum de levitação aerodinâmica consiste em posicionar a amostra em um bocal cilíndrico e aplicar um fluxo de ar comprimido por baixo da amostra.

Com isso, a amostra pode permanecer suspensa em um colchão de ar, segundo a equação:

$$\int \left[ \frac{1}{2} \rho u^2 + p \right] dA = Mg \quad 2.9$$

Na qual,  $\rho$ ,  $u$  e  $p$  são a densidade, velocidade e pressão do gás respectivamente,  $M$  é a massa da amostra e a integral é feita em torno da área de controle. [39]

Com a amostra suspensa nesse colchão de ar podem-se acoplar diversas técnicas acessórias, como aquecimento com fornos de indução, pirômetros, câmeras, medidas de difração de raios-X, entre outras técnicas de estudo do material. Um dos métodos mais comuns de aquecimento do material durante a levitação é direcionar um laser sobre essa amostra, fazendo com que haja absorção dessa radiação e permitindo o aquecimento. A figura 2.9 apresenta um desenho esquemático desse processo:

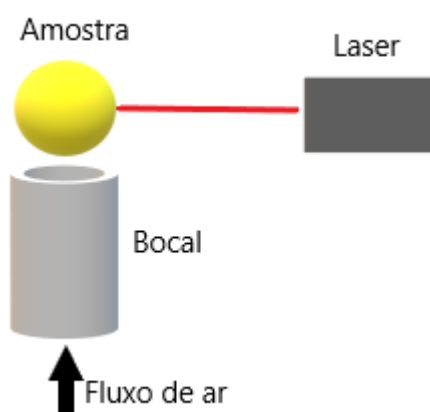


Figura 2.9 – Desenho esquemático de uma configuração básica para um processo de levitação aerodinâmica utilizando laser.

Nas técnicas de levitação com aquecimento a laser convencionais, o laser é focalizado diretamente na amostra, em um ponto lateral ou superior. A técnica

utilizada nesse trabalho, utiliza um sistema de espelhos que permite que o laser seja focalizado na amostra na forma de um anel sobre a superfície. Isso permite que haja uma melhor distribuição do calor, conseqüentemente permitindo uma melhor homogeneização térmica do material e reduzindo a cristalização. A figura 2.10 mostra uma representação do processo de levitação usado nesse trabalho:

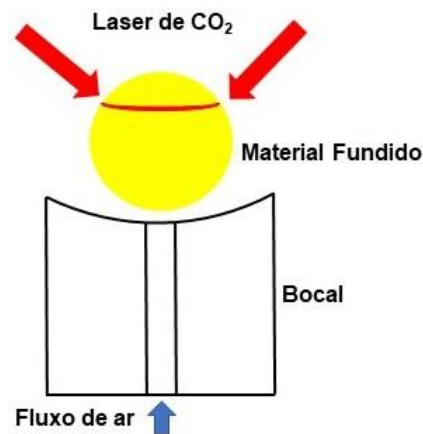


Figura 2.10 - Desenho esquemático do sistema para o processo de levitação aerodinâmica utilizado.

O resfriamento desse material suspenso no colchão de ar pode ser realizado através de uma redução controlada da potência do laser. Com o auxílio de um equipamento para aferir a temperatura do sistema, como um pirômetro, pode-se determinar uma taxa de resfriamento para o processo. A figura 2.11 apresenta uma curva de aquecimento e resfriamento medida para um procedimento realizado nesse trabalho.

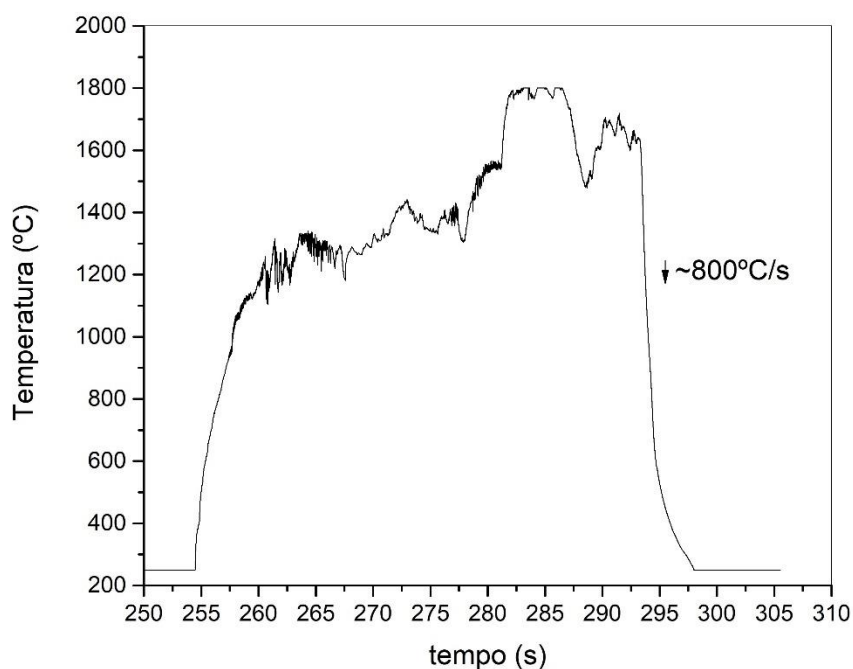


Figura 2.11 – Medida realizada por um pirômetro óptico durante um procedimento de fusão de um vidro indicando uma taxa de resfriamento de aproximadamente 800°C/s.

### 2.3 Dinâmica Molecular

Na Dinâmica Molecular (DM), as equações clássicas de movimento que descrevem a evolução temporal microscópica de um sistema com múltiplas partículas são resolvidas numericamente, respeitando as condições de contorno específicas para a geometria ou simetria do sistema. Dessa forma, a metodologia de DM fundamenta-se nos princípios básicos da mecânica clássica, permitindo uma visão detalhada do comportamento dinâmico microscópico dos átomos individuais que constituem o sistema. Com essas informações, é possível observar os mecanismos microscópicos de transferência de energia e massa em processos químicos, além de calcular propriedades dinâmicas como espectros de absorção, constantes de velocidade e propriedades de transporte.[41].

Para isso, faz-se necessária a utilização de um potencial de interação atômica adequado para o tipo de experimento sendo realizado. Para a simulação

de materiais vítreos, o potencial de Teter demonstrou uma ótima concordância entre dados simulados e experimentais[42], [43]. O potencial de Teter pode ser descrito pela equação:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j e^2}{r} - \frac{C_{ij}}{r^6} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r) \quad 2.10$$

Sendo  $r$  a distância entre o par de átomos  $i$  e  $j$ ,  $q$  é a carga dos átomos e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros que permitem o ajuste do potencial.

A partir do potencial Inter atômico e das equações da mecânica clássica podem-se obter os valores da posição e velocidade dos átomos durante uma simulação de um experimento, permitindo o estudo de diversas propriedades desse material. A temperatura e pressão do sistema são calculadas através de algoritmos específicos para cada tipo de experimento que deseja ser realizado[44].

Uma das propriedades importantes que podem ser obtidas através desse tipo de estudo é a difusão dos átomos em um determinado sistema. Essa difusão está relacionada com o deslocamento quadrático médio desses átomos, que pode ser obtido através da posição e velocidade deles em função do tempo.

A equação para se obter a difusividade ( $D$ ) das espécies é dada por:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} (\|r(t) - r(0)\|)^2 \quad 2.11$$

onde,  $r(t)$  é a posição da espécie no tempo  $t$ .

Para líquidos super-resfriados a relação do deslocamento quadrático médio com o tempo apresenta uma curva característica. Num primeiro estágio os átomos se deslocam rapidamente, devido à baixa interação intermolecular. Num segundo estágio, denominado sub-difusivo, a velocidade dos átomos se reduz devido a uma maior interdependência molecular, num efeito denominado *caging* [45]. Por fim os átomos entram em um regime difusivo, no qual o deslocamento quadrático médio tem uma relação linear com o tempo. Para que se obtenha um bom resultado de simulação de dinâmica molecular é necessário manter os átomos a serem estudados por um tempo significativo no regime difusivo [46]. A figura 2.12 ilustra esses regimes difusionais em função do tempo.



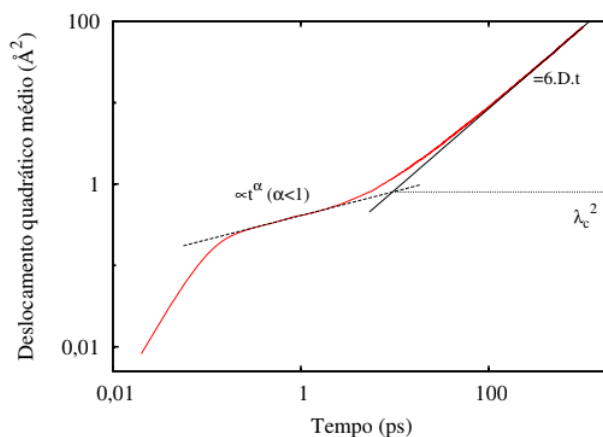


Figura 2.12: Desenho esquemático dos regimes difusionais em função do tempo, obtidos por dinâmica molecular, por meio do deslocamento quadrático médio [46]

A partir da obtenção dos valores do deslocamento quadrático em função do tempo pode-se então obter a difusividade das espécies.

## 2.4 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial de pares é uma medida da correlação entre as distâncias dentro de um sistema de muitas partículas[47].

Por exemplo, se escolhermos uma das partículas como origem, temos que a média de partículas a uma distância  $dr$  dessa partícula é dada por

$$\rho g(r) dr \quad 2.12$$

Sendo,

$\rho$  a densidade dessa partícula no material;

$g(r)$  a função de distribuição radial;

$dr$  a distância a ser medida;

Podemos entender a função de distribuição de pares como uma densidade local, por esse motivo vemos que os valores de  $g(r)$  variam acima e

abaixo de 1 em curtas distâncias, porém conforme a distância de observação aumenta esse valor converge para 1.

Esse fato nos permite usar essa função para explorar a estrutura local de um material, por exemplo definir o estado da matéria em que o material estudado se encontra, ou, no caso de vidros, podemos utilizar essa ferramenta para obter informações sobre a estrutura de curto alcance do vidro, entendendo como as unidades básicas do vidro se comportam e como interagem entre si.

## 2.5 Estrutura de anéis

Uma das maneiras de se estudar a estrutura de vidros e outros materiais amorfos é analisando a topologia da rede usando a teoria de grafos. Em uma rede um anel pode ser definido como uma sequência de nós (no caso, átomos) que se conectam sem se sobrepor, ou também podemos definir como um caminho fechado[48].

A primeira definição de um anel no contexto de materiais vítreos foi dada por King, em 1967, na qual ela diz que um anel é o caminho mais curto entre dois vizinhos de um determinado átomo[49]. A figura 2.13 ilustra essa definição:

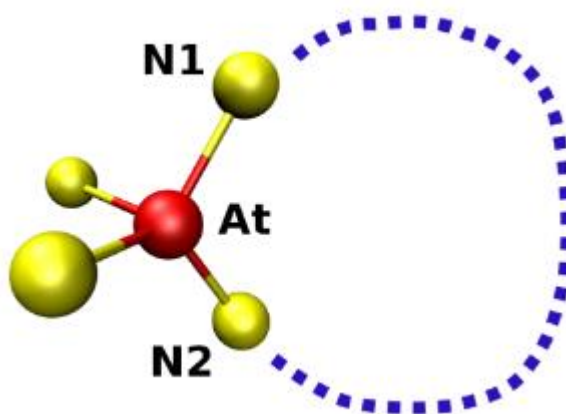


Figura 2.13 – Desenho esquemático da definição de anéis dada por King[48].

Em 1990, Guttman desenvolveu uma nova definição de anel que descrevia com mais precisão os dados obtidos[50]. Na definição de Guttman, um

anel é o caminho mais curto que retorna para o átomo inicial a partir de um dos seus vizinhos. A figura 2.14 exemplifica essa definição:

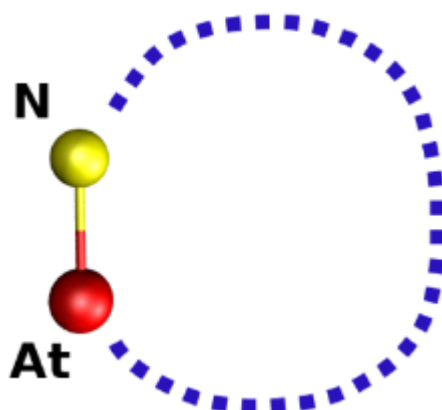


Figura 2.14 – Desenho esquemático da definição de anel dada por Guttman[48].

## 2.6 Princípios de Termodinâmica

A termodinâmica é a área do conhecimento que lida com a temperatura, a transferência de calor e a energia, fazendo uma correlação com a mecânica e o trabalho desenvolvido por sistemas físicos. A termodinâmica também atua na explicação de fenômenos importantes para a ciência dos materiais como as transformações químicas, transformações de fase, solubilidade entre compostos químicos entre outros problemas[51].

Os princípios da termodinâmica podem ser resumidos nas 3 leis fundamentais da termodinâmica.

A primeira lei da termodinâmica, também conhecida como lei da conservação da energia coloca a condição de que a energia total de um sistema fechado permanece sempre constante. Podemos expressar matematicamente essa lei como:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad 2.13$$

Sendo,

$\Delta U$  a variação de energia

$\Delta Q$  a variação do calor transferido para o sistema

$\Delta W$  a variação do trabalho realizado pelo sistema

A segunda lei da termodinâmica está relacionada à direcionalidade dos processos termodinâmicos, já que ela diz que a entropia ( $S$ ) de um sistema fechado sempre aumenta. Alguns autores utilizam o conceito de “desordem” para explicar a entropia, no entanto esse conceito pode causar confusão e levar pessoas a não entender como determinados processos como a cristalização acontecem. A entropia pode ser entendida de forma melhor como uma medida da dispersão da energia em diferentes configurações[52]. Uma alta entropia significa um maior número de possibilidades dos estados microscópicos que apresentam um estado macroscópico equivalente. Na definição de Boltzmann temos a entropia como:

$$S = k_b \ln \Omega \quad 2.14$$

Podemos escrever a segunda lei da termodinâmica como:

$$\Delta S > 0 \quad 2.15$$

A terceira lei da termodinâmica diz que é impossível que se atinja o zero absoluto (-273,15°C) através de qualquer processo com um número finito de etapas.

Outro conceito importante na termodinâmica é a capacidade térmica ( $C$ ). A capacidade térmica ou calorífica pode ser definida como a relação entre a variação de calor e a variação de temperatura:

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad 2.16$$

Na natureza, ocorrem processos irreversíveis, ou seja, não é possível que seja realizado o processo no sentido contrário. No entanto, quando consideramos a variação de entropia  $\Delta S$  para um sistema, essa variação depende apenas dos estados iniciais e finais, ou seja, independe de os processos serem reversíveis ou irreversíveis. Sabendo disso, podemos representar processos irreversíveis como uma soma de processos reversíveis, desde que as funções de estado iniciais e finais sejam equivalentes.

## 2.7 Modelo termodinâmico para fusão congruente

Antes que seja apresentado o modelo proposto para o cálculo da energia livre de Gibbs para um sistema com fusão incongruente (líquido com composição diferente da fase solidificada), será discutido um modelo para fusão congruente ou também chamados de vidros estequiométricos. Consideremos a transição de fase no aquecimento, onde é suposto inicialmente uma fase cristalina, envolta em um líquido da mesma composição. Esse modelo foi baseado no trabalho publicado por Cai[53] A entalpia deste sistema pode ser exemplificada esquematicamente pela figura 2.15:

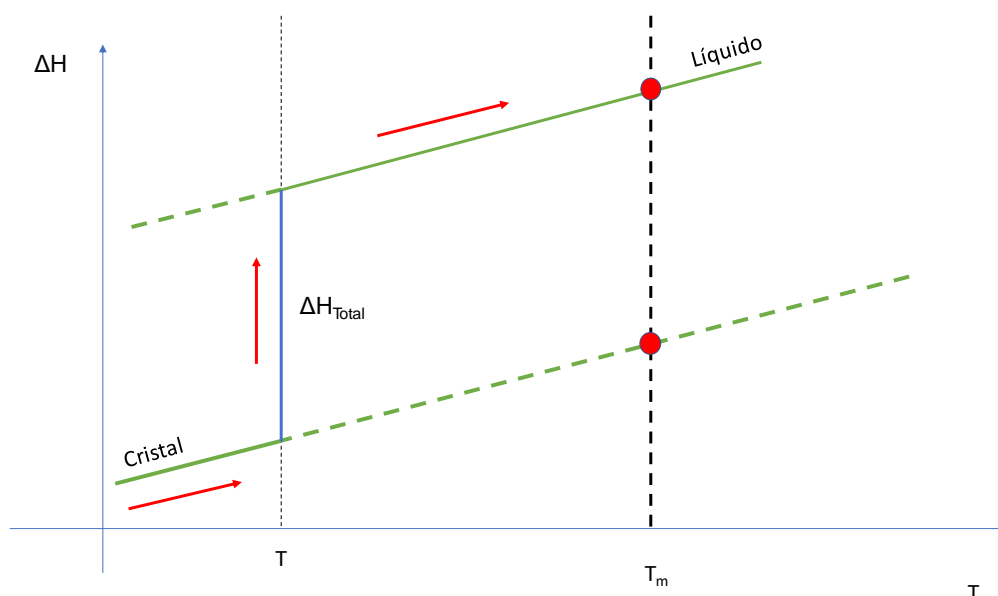


Figura 2.15 - Desenho esquemático representando as entalpias do líquido e cristal durante uma transição de fase em um líquido super-resfriado. As esferas em vermelho marcam os valores da entalpia do líquido e cristal na temperatura de fusão ( $T_m$ ).  $\Delta H_{Total}$  representa a troca de calor total realizada sob pressão constante durante a transição de fase na temperatura  $T$ .

Algumas considerações devem ser assumidas para este modelo. Assume-se que as entalpias na temperatura  $T_m$  são conhecidas, e que a capacidade calorífica do cristal e do líquido são constantes na região do líquido

super-resfriado. Desta forma, pode-se calcular a entalpia total na transição como:

$$\Delta H_{Total}(T) = \Delta H_{Líquido}(T) - \Delta H_{Cristal}(T) \quad 2.17$$

Mas podemos calcular  $\Delta H_{Líquido}(T)$  e  $\Delta H_{Cristal}(T)$  por meio da equação de Kirchhoff:

$$\Delta H_{Líquido}(T) = \Delta H_{Líquido}(T_m) + \int_{T_m}^T C_{pLíquido} dT \quad 2.18$$

Substituindo na equação 2.17, obtemos:

$$\Delta H_{Total}(T) = [\Delta H_{Líquido}(T_m) - \Delta H_{Cristal}(T_m)] + \int_{T_m}^T (C_{pLíquido} - C_{pCristal}) dT \quad 2.19$$

Ou ainda podemos inverter os limites de integração na equação 2.19 e obtemos:

$$\Delta H_{Total}(T) = [\Delta H_{Líquido}(T_m) - \Delta H_{Cristal}(T_m)] - \int_T^{T_m} (C_{pLíquido} - C_{pCristal}) dT \quad 2.20$$

O termo  $[\Delta H_{Líquido}(T_m) - \Delta H_{Cristal}(T_m)]$  nada mais é do que chamamos de entalpia de fusão do composto. O mesmo pode ser feito para a entropia do sistema, e usando os mesmos procedimentos, a entropia total do sistema pode ser escrita como:

$$\Delta S_{Total}(T) = \Delta S_{Líquido}(T) - \Delta S_{Cristal}(T) \quad 2.21$$

E assim, usando a equação de Kirchhoff:

$$\Delta S_{Líquido}(T) = \Delta S_{Líquido}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{C_{pLíquido}}{T} dT \quad 2.22$$

e

$$S_{Cristal}(T) = \Delta S_{Cristal}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{C_{pCristal}}{T} dT \quad 2.23$$

E desta forma, de maneira análoga:

$$\Delta S_{Total}(T) = [\Delta S_{Líquido}(T_m) - \Delta S_{Cristal}(T_m)] - \int_T^{T_m} \left( \frac{C_{pLíquido}}{T} - \frac{C_{pCristal}}{T} \right) dT \quad 2.24$$

Mas na transição de fase em  $T_m$ , devido a energia livre de Gibbs ser igual a zero (sólido em equilíbrio com o líquido), podemos escrever a variação de entropia do líquido e do cristal como:

$$\Delta S_{Líquido}(T_m) = \frac{\Delta H_{Líquido}(T_m)}{T_m} \text{ e } \Delta S_{Cristal}(T_m) = \frac{\Delta H_{Cristal}(T_m)}{T_m} \quad 2.25$$

Desta forma, podemos reescrever a equação 2.24, como:

$$\Delta S_{Total}(T) = \left[ \frac{\Delta H_{Líquido}(T_m)}{T_m} - \frac{\Delta H_{Líquido}(T_m)}{T_m} \right] - \int_T^{T_m} \left( \frac{Cp_{Líquido} - Cp_{Cristal}}{T} \right) dT \quad 2.26$$

A energia livre de Gibbs pode ser então calculada para a fusão de um líquido super-resfriado, como sendo:

$$\Delta G_{fusão}(T) = \Delta H_{Total}(T) - T\Delta S_{Total}(T) \quad 2.27$$

Ou ainda, substituindo a equação 2.20 e 2.26 na equação 2.27, temos:

$$\Delta G_{fusão}(T) = [\Delta H_{Líquido}(T_m) - \Delta H_{Cristal}(T_m)] - \int_T^{T_m} (Cp_{Líquido} - Cp_{Cristal}) dT - T \cdot \left[ \left[ \frac{\Delta H_{Líquido}(T_m)}{T_m} - \frac{\Delta H_{Cristal}(T_m)}{T_m} \right] - \int_T^{T_m} \left( \frac{Cp_{Líquido} - Cp_{Cristal}}{T} \right) dT \right] \quad 2.28$$

A energia livre calculada por meio da equação 2.28, pode ser compreendida como o “grau de instabilidade” da fase líquida abaixo do ponto de fusão, uma vez que esta será positiva. Ou seja, manter o líquido super-resfriado abaixo da temperatura de fusão não é um processo espontâneo. Para o processo inverso, no resfriamento, gerando a cristalização do composto, os sinais envolvidos no cálculo mudam, produzindo uma energia livre de Gibbs negativa, representando desta forma, que a cristalização, abaixo da temperatura de fusão é um processo espontâneo. Na literatura sobre a cristalização de líquidos super-resfriados, a representação mais comum é a discutida anteriormente, e por isso adotaremos o cálculo da energia livre de Gibbs para o líquido super-resfriado.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes utilizados

A tabela 3.1 indica os reagentes utilizados na pesquisa e a pureza:

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na pesquisa

| Material                              | Marca         | Pureza |
|---------------------------------------|---------------|--------|
| BaCO <sub>3</sub>                     | Sigma Aldrich | 99,00% |
| CaCO <sub>3</sub>                     | Sigma Aldrich | 99,95% |
| SiO <sub>2</sub>                      | Sigma Aldrich | 99,80% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | Alfa Aesar    | 99,98% |
| TiO <sub>2</sub>                      | Alfa Aesar    | 99,90% |
| Alcool Polivinílico<br>(57-66 Kg/mol) | Alfa Aesar    | -      |

#### 3.2 Metodologia Experimental

Neste trabalho foram produzidas 5 (cinco) composições de vidro, baseadas no trabalho publicado por Komatsu [37], que obteve a composição molar de um vidro 40%TiO<sub>2</sub> – 40% BaO – 15%SiO<sub>2</sub> – 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesse trabalho essa composição terá o nome BT5. A partir dessa composição base foram calculadas composições variando a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e mantendo a proporção entre os outros componentes, para 0% e 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também foram obtidas composições substituindo 23% de BaO por CaO, a fim de se obter o BCT. Essa porcentagem é baseada em trabalhos anteriores e diz respeito ao limite de solubilidade do CaO para essa estrutura cristalina. As composições calculadas estão descritas na tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Composições obtidas (mol%)

|             | TiO <sub>2</sub> | BaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO |
|-------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|-----|
| <b>BT5</b>  | 40,0             | 40,0 | 15,0             | 5,0                            | -   |
| <b>BT0</b>  | 42,1             | 42,1 | 15,8             | -                              | -   |
| <b>BT10</b> | 37,9             | 37,9 | 14,2             | 10,0                           | -   |
| <b>BCT5</b> | 30,7             | 40,0 | 15,0             | 5,0                            | 9,3 |
| <b>BCT0</b> | 32,3             | 42,1 | 15,8             | -                              | 9,8 |

Primeiramente os reagentes na forma de pó foram secados em uma estufa a 130°C por 24h, para eliminação de água adsorvida. Em seguida os pós secos foram pesados em balança analítica a fim de se obter a estequiometria descrita na tabela 3.2, após a eliminação dos carbonatos. Foram preparados 10g do pó BT5 e 5g para as demais composições.

Após pesagem os pós foram colocados em um recipiente apropriado e lavados para mistura em um Speed-mixer Flaktek DAC 1200-500. Foram realizados 5 ciclos de 2 minutos de mistura para garantir a homogeneidade das amostras. Após a mistura os pós foram colocados em uma barca cerâmica de alumina-zircônia e levados para tratamento térmico em forno convencional a 900°C por 8h para eliminação de carbonatos.

Após a calcinação, foi feita a preparação das esferas para a levitação. Para isso uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA), preparada na proporção de 1g/10mL foi adicionada ao pó calcinado em uma proporção de aproximadamente 1:1 em massa. A medida dessa proporção deveria ser idealmente proporcional ao volume e densidade do pó, no entanto esse valor foi obtido empiricamente através de tentativa e erro com o intuito de obter a consistência desejada e ao mesmo tempo minimizar a quantidade de PVA. Para outras composições pode se obter diferentes proporções. Com o auxílio de um almofariz e pistilo, a mistura foi homogeneizada, adquirindo a consistência de uma pasta. A partir desta pasta, esferas com diâmetro de aproximadamente 3mm foram preparadas manualmente com o auxílio de uma espátula fina, e posteriormente colocadas em um dissecador por 24h para secagem. As figuras 3.1 e 3.2 demonstram parte desse processo:

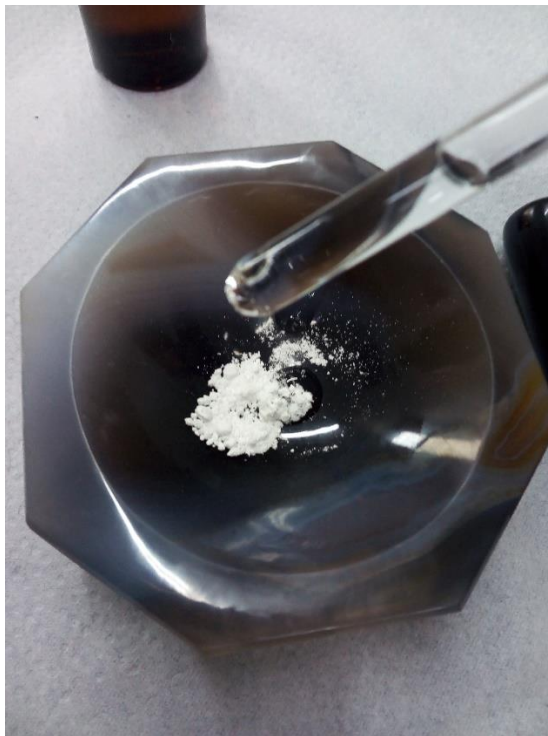


Figura 3.1 – Representação do processo de adição de solução aquosa de PVA a uma determinada quantidade de pó em um almofariz



Figura 3.2 – Foto de uma esfera “a verde” moldada manualmente

Para a produção das amostras vítreas, as esferas foram posicionadas no sistema de levitação e mantidas em um colchão de ar comprimido. Após a estabilização da pressão de ar comprimido desejada, as esferas foram aquecidas por meio de um laser de CO<sub>2</sub> (Synrad modelo: evolution 125W) focado sobre sua superfície, até que ocorresse a confirmação da fusão do material (feita visualmente). Diferentemente dos sistemas convencionais, o sistema a ser utilizado possui um jogo de espelhos que permite que o laser atinja a amostra (esfera) na forma de um anel na superfície, permitindo uma melhor distribuição do calor na amostra. O resfriamento da amostra foi feito por meio do controle de potência feito de forma microcontrolada e monitorada por pirômetro óptico. A figura 3.3 demonstra esse processo e a figura 3.4 mostra um exemplo das amostras resultantes:

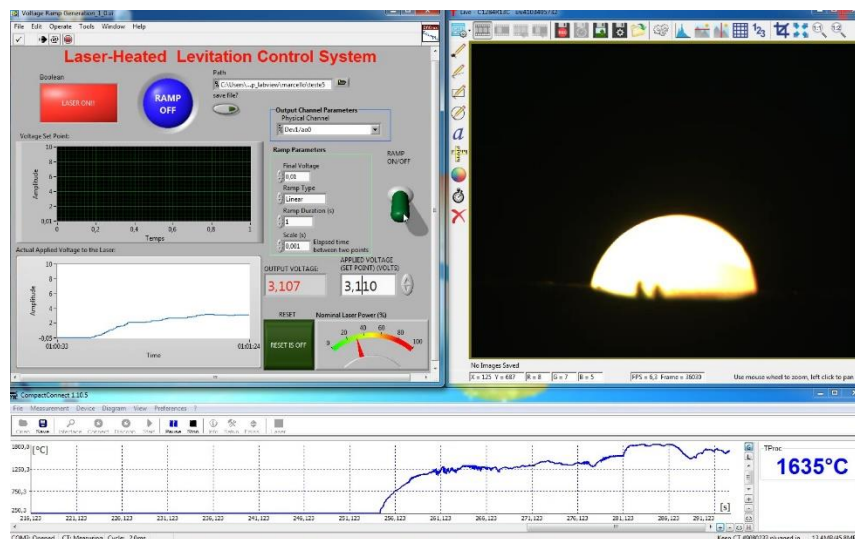


Figura 3.3 - Visão do software utilizado durante o processo de levitação, mostrando o controle do laser, uma câmera focada na amostra e a medição de um pirômetro.



Figura 3.4 – Exemplos de duas amostras vítreas de BT5 obtidas pelo processo de levitação aerodinâmica

As esferas vítreas obtidas foram caracterizadas por meio de difração de Raios-X (DRX - Rigaku Ultima IV com acessório de microárea de 1mm), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - Netzsch DSC 404), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - JEOL JCM 7000) e Espectroscopia Raman (Stellarnet, modelo Raman-HR-TEC-785) com comprimento de onda de incidência de 785nm.

As medidas de DSC foram realizadas posicionando uma esfera do vidro obtida em um cadinho de platina. Todas as medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min com atmosfera de ar. Para os tratamentos térmicos realizados no DSC, foi empregada uma taxa de resfriamento de 50°C/min após atingir a temperatura desejada.

As medidas de densidade real foram realizadas utilizando os acessórios apropriados para medidas de pesagem diferencial (*Differential Weighing*), ou como se é conhecido popularmente como “Princípio de Arquimedes”, dado pela equação:

$$\rho = \left( \frac{m_s}{m_s - m_i} \right) * \rho_{H_2O} \quad 3.1$$

Sendo:

$\rho$  = densidade real (g/cm<sup>3</sup>)

$m_s$  = massa seca (g)

$m_i$  = massa imersa (g)

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água (g/cm<sup>3</sup>)

A temperatura da água utilizada foi de 24°C, monitorada constantemente usando um termômetro, com um valor de densidade de 0,9973 g/cm<sup>3</sup>.

Devido ao baixo peso das esferas, para a realização das medidas foram pesadas diversas esferas simultaneamente, para que se reduzisse o erro total.

As medidas de DRX foram realizadas com um acessório de microárea de 1mm. Com as amostras desembutidas posicionadas sobre uma lâmina de microscopia, o feixe de raios-X foi focalizado no centro das amostras. A amplitude das medidas foi realizada entre 20 e 80 graus para as análises de formação de fases e entre 5 e 150 graus para as análises de distribuição radial.

A partir dos resultados obtidos na calorimetria foram realizados tratamentos térmicos em um forno elétrico, posicionando a amostra em uma placa de alumina pura com pequenas ranhuras perpendiculares a fim de que a amostra esférica ficasse posicionada com apenas quatro pontos de contato no suporte para minimizar o efeito de cristalização por contato na superfície. A figura 3.5 mostra o porta amostra utilizado:



Figura 3.5 – Visão superior do porta amostras utilizado para cristalização das amostras, sendo uma barca de alumina-zirconia e uma placa de alumina pura chanfrada

Para a realização das análises de microscopia óptica e eletrônica, micro ultrassonografia, difração de raios-X, Raman e espectroscopia de impedância as amostras esféricas foram embutidas utilizando resina epóxi de duas partes, e desbastadas dos dois lados utilizando lixa de granulometria 400 a 600 até que se obtivesse um formato de esfera cortada com duas superfícies planas, como representado na figura 3.6.

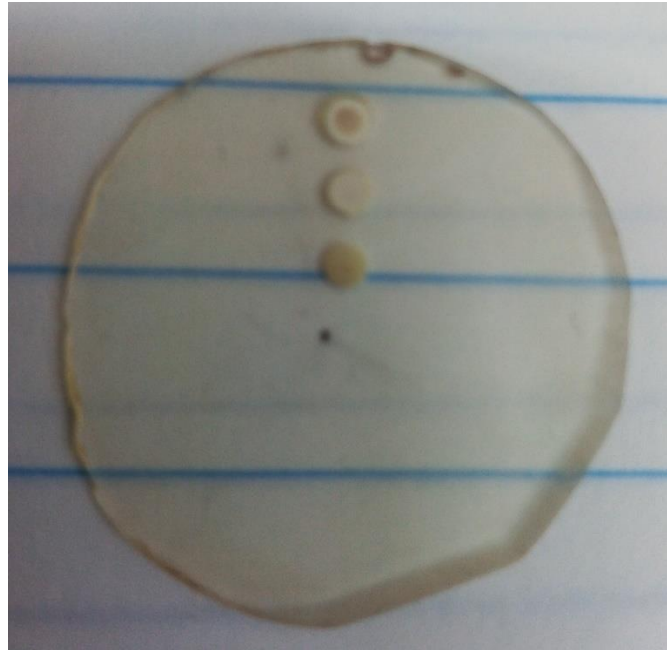


Figura 3.6 – Exemplos de diferentes amostras vitrocerâmicas embutidas em resina epóxi, desbastadas e polidas

Quando as amostras estavam com aproximadamente 1mm de espessura passou-se para a etapa de polimento com lixas de granulometria de 600 a 1200 e agente de polimento óxido de cério. Para retirar as amostras de dentro da resina a amostra foi mergulhada em um béquer com acetona por 48h, o que permitiu o amolecimento da resina e a retirada das amostras vítreas e vitrocerâmicas desbastadas e polidas.

A figura 3.7 apresenta um resumo do processo desenvolvido no projeto.



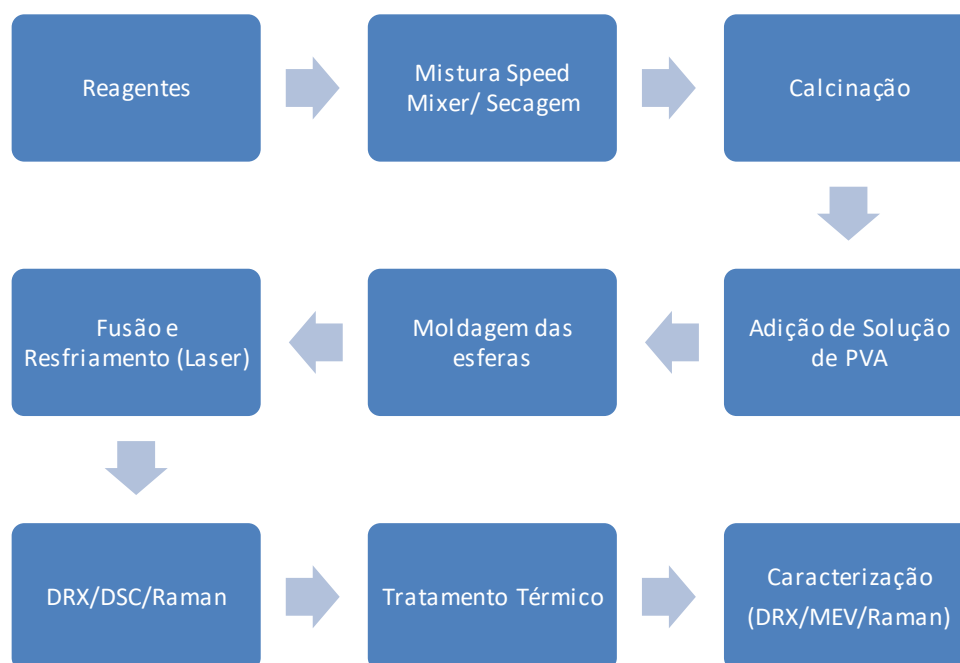


Figura 3.7: Organograma exemplificando o direcionamento da pesquisa realizada

### 3.3 Metodologia das simulações computacionais

Foram realizadas simulações computacionais das composições estudadas na parte experimental e mais algumas com diferentes concentrações de alumínio. A tabela 3.3 indica o nome das composições geradas e a quantidade de cada átomo.

Tabela 3.3 – Composições obtidas nas simulações (nº de átomos)

|              | <b>Ba</b> | <b>Ti</b> | <b>O</b> | <b>Si</b> | <b>Al</b> | <b>Ca</b> | <b>Total</b> |
|--------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| <b>BT0</b>   | 800       | 800       | 3000     | 300       | -         | -         | 4900         |
| <b>BT2,5</b> | 800       | 800       | 3147     | 300       | 98        | -         | 5145         |
| <b>BT5</b>   | 800       | 800       | 3300     | 300       | 200       | -         | 5400         |
| <b>BT7,5</b> | 800       | 800       | 3462     | 300       | 308       | -         | 5670         |
| <b>BT10</b>  | 800       | 800       | 3633     | 300       | 422       | -         | 5955         |
| <b>BCT0</b>  | 616       | 800       | 3000     | 300       | -         | 184       | 4900         |
| <b>BCT5</b>  | 616       | 800       | 3300     | 300       | 200       | 184       | 5400         |

Para as simulações de dinâmica molecular, primeiramente utilizou-se o programa ATOMSK[54] para gerar as estequiometrias desejadas. Primeiramente

foi gerada uma estrutura inicial para a composição BT5 a partir da modificação de uma estrutura cristalina ortorrômbica com composição similar ao vidro desejado encontrada na literatura e essa estrutura foi modificada para a estequiometria correta. A partir dessa estrutura foram feitas modificações no próprio programa ATOMSK para chegar às composições desejadas.

Para todos os cálculos de dinâmica molecular foi utilizado o programa de uso livre Lammmps[55] associado ao Cluster UFSCar.

O potencial utilizado foi um potencial de Teter, com os valores definidos para cada par de átomos e com 8000 pontos de definição.

As composições foram aquecidas a 5000K em volume constante (NVT) com um tempo de rampa de 200ps e então estabilizadas nessa temperatura por mais 200ps para uma "homogeneização térmica". Depois disso, o conjunto foi resfriado rapidamente a pressão constante (NPT) para 2300K e estabilizado por 50ps. Para o resfriamento e formação dos vidros, os conjuntos foram resfriados a pressão constante de 2300K para 300K, com um tempo de resfriamento de 2500ps, ou uma taxa de resfriamento de 0,8K/ps. Os vidros finais foram então estabilizados em 300K por 100ps. O *timestep* usado para todos os processos acima foi de 1fs.

As estruturas dos vidros foram avaliadas usando o software OVITO[56] e um programa personalizado escrito na linguagem C++ que lê os dados vindos do software Lammmps aplica um algoritmo que calcula quais são os átomos ligados a cada oxigênio baseando-se nas distâncias de ligação medidas pela própria dinâmica molecular, portanto definindo oxigênios ponteantes e não-ponteantes. Após determinar a vizinhança de cada oxigênio é possível determinar toda a rede para os outros átomos.

As estatísticas de anéis para os sistemas foram calculadas usando o software R.I.N.G.S[48]. e o software A.T.O.M.E.S, permitindo uma análise mais aprofundada da estrutura de anéis.

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas com a colaboração do Prof. Dr. José Pedro Rino, do DF da UFSCar e os potenciais de repulsão específicos dos átomos estudados foram gentilmente cedidos pelo Prof. Du Jincheng da University of North Texas (EUA)[57].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados Experimentais

#### 4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A figura 4.1 apresenta os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial para os vidros sem a adição de cálcio e a figura 4.2 apresenta os gráficos para os vidros com a adição de cálcio:

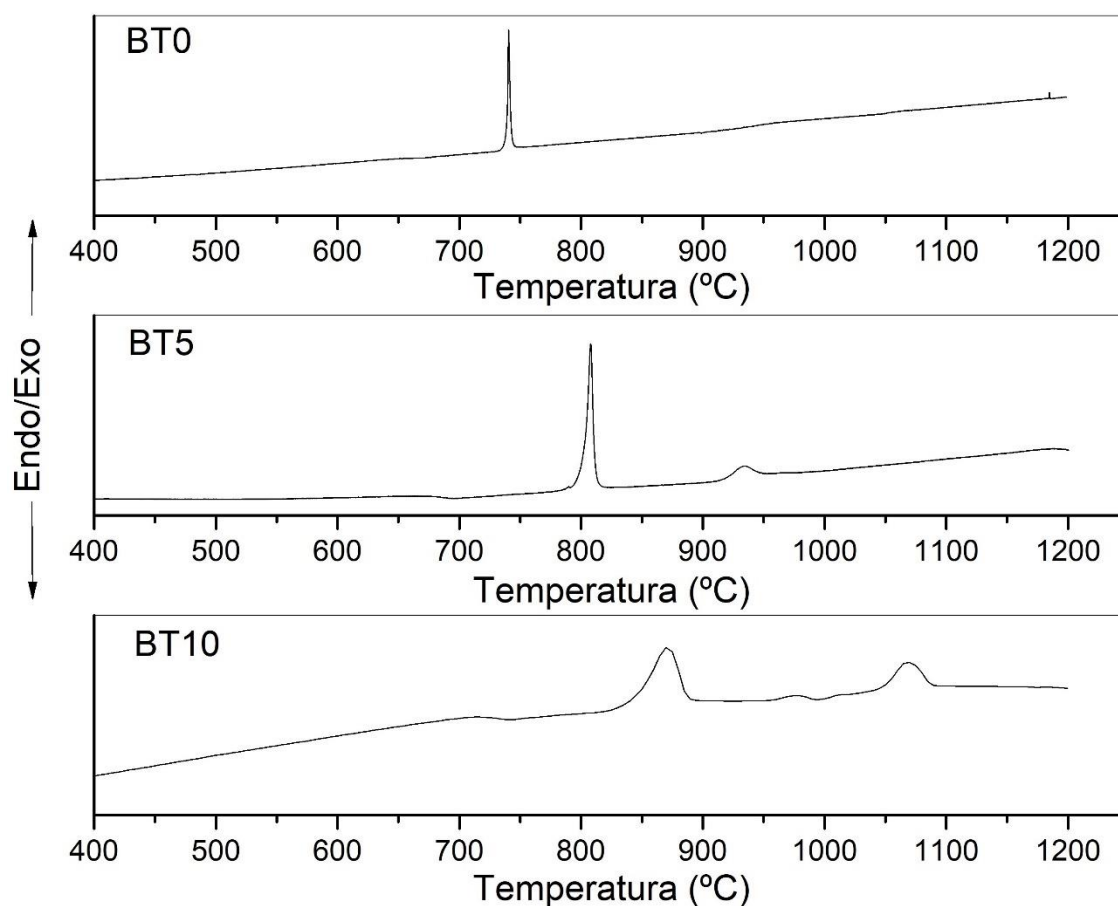


Figura 4.1 – Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizadas para os vidros BT0, BT5 e BT10.

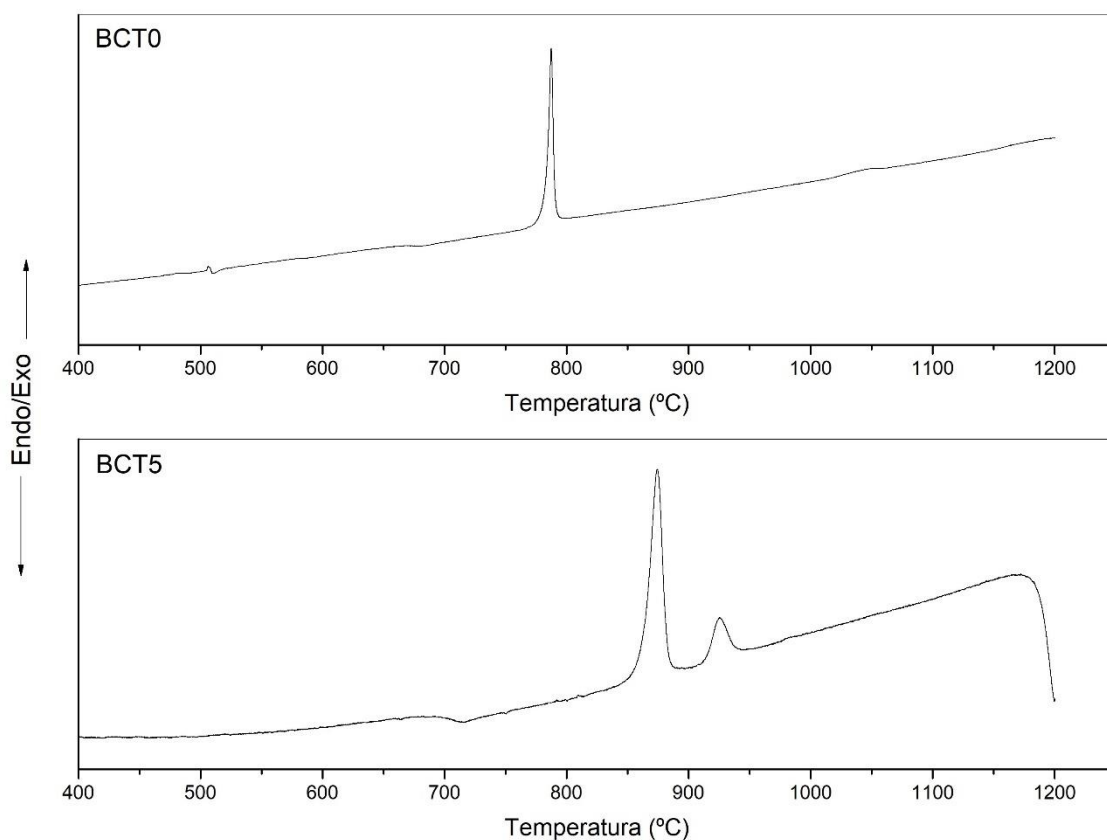


Figura 4.2 - Medidas de DSC realizadas para os vidros BCT0 e BCT5.

A partir dos dados obtidos foram retirados os dados para as temperaturas características, mostrados na tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Temperaturas características dos vidros obtidas pelo DSC

|             | $T_g$ | $T_{x1}$ | $T_{c1}$ | $T_{x2}$ | $T_{c2}$ |
|-------------|-------|----------|----------|----------|----------|
| <b>BT0</b>  | 667°C | 731°C    | 740°C    | -        | -        |
| <b>BT5</b>  | 680°C | 785°C    | 810°C    | 915°C    | 933°C    |
| <b>BT10</b> | 730°C | 830°C    | 870°C    | 1044°C   | 1068°C   |
| <b>BCT0</b> | 675°C | 769°C    | 787°C    | -        | -        |
| <b>BCT5</b> | 701°C | 852°C    | 874°C    | 914°C    | 925°C    |

Os dados obtidos para o vidro BT5, quando comparados com o resultado obtido por Komatsu [37], mostram que foi possível obter o mesmo material, com uma  $T_g$  em aproximadamente 680°C e um primeiro pico de cristalização em

aproximadamente 810°C que está relacionado à cristalização do BT, como será mostrado posteriormente.

Em diversos artigos da literatura relacionados à vitrocerâmicas de BT [35]–[37], sempre existe uma adição de 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no entanto o efeito dessa alumina nunca foi discutido. Nesse trabalho foi feita a tentativa de obter os materiais sem a alumina, e verificou-se uma modificação drástica no perfil do DSC, com uma redução de 20°C na T<sub>g</sub> e do pico de cristalização de 810°C para 740°C. Esse novo pico de cristalização será discutido posteriormente, mas está relacionado a uma fase fresnoita e não BT, mostrando que o alumínio é necessário nesse vidro para a obtenção de BT.

Um comportamento similar foi observado para os vidros BCT0, e BCT5 nos quais ocorreu apenas um deslocamento da T<sub>g</sub> e do primeiro pico de cristalização para temperaturas ligeiramente maiores. Esses picos, no entanto, ainda estão relacionados à fase BCT com a presença de alumínio e com uma fase silicato sem o alumínio, indicando que o cálcio por si só não é capaz de modificar as propriedades termodinâmicas do vidro no sentido de permitir a cristalização da fase titanato. Para o vidro BCT5 também foi observada uma aproximação entre os dois picos de cristalização, quando comparado com o vidro BT5, o que pode indicar que a presença de cálcio dificultará a estabilização da fase titanato.

Para o vidro BT10 observou-se um aumento de T<sub>g</sub> compatível com a interpretação de que o alumínio está aumentando a conectividade da rede vítrea, visto que o número total de oxigênios ponteantes está aumentando e, portanto, levando a um aumento da temperatura de transição vítrea. Também se observa um aumento de aproximadamente 60°C na temperatura do primeiro pico de cristalização, indicando que é possível que haja uma outra fase cristalina se formando nesse vidro, o que será também discutido posteriormente.

#### **4.1.2 Difração de raios X**

Para confirmar o caráter vítreo das amostras foram realizadas medidas de DRX nas amostras vítreas. A figura 4.3 mostra os resultados de DRX para as amostras vítreas produzidas:

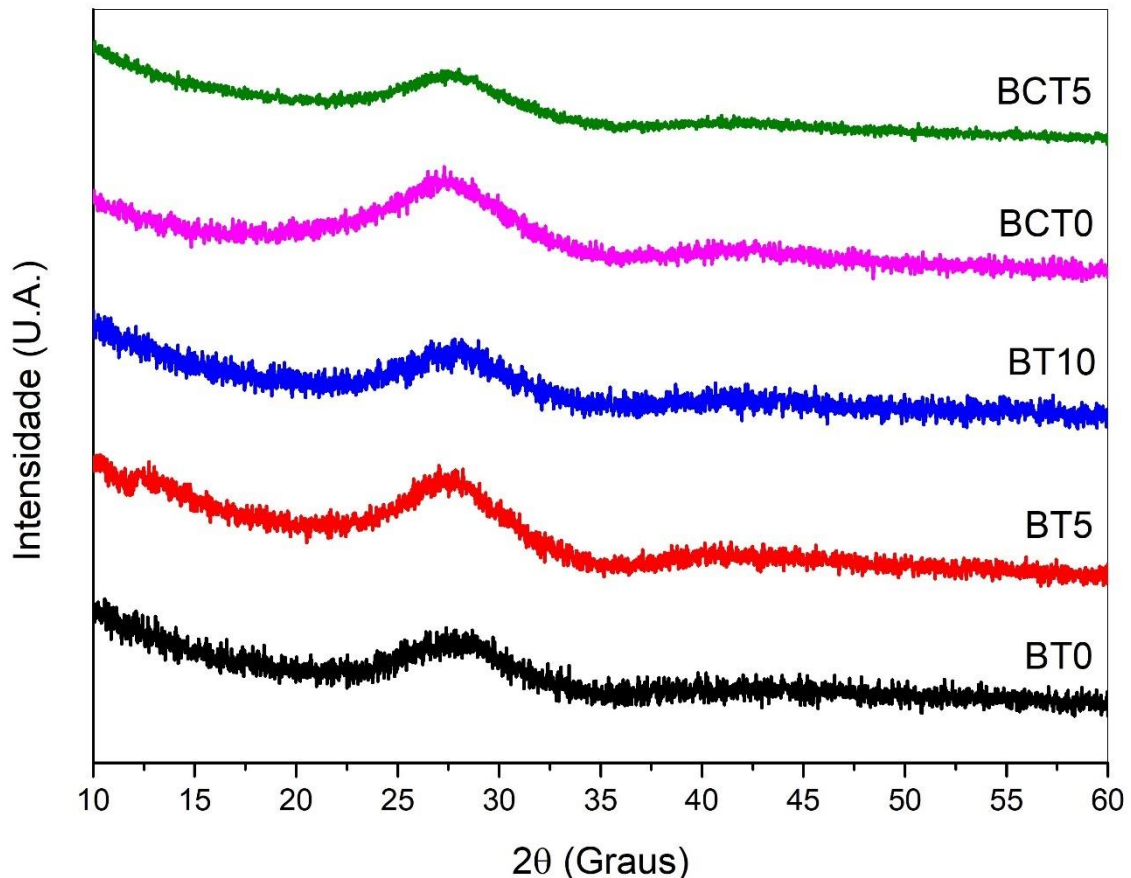


Figura 4.3 – Medidas de DRX realizadas nas amostras vítreas com acessório de microárea de 1mm

Os resultados de DRX para as amostras vítreas indicam que foi possível obter amostras com alto grau de vitrificação com o método de levitação aerodinâmica, mesmo para composições que tradicionalmente são de difícil vitrificação como as utilizadas nesse trabalho, confirmando a importância dessa técnica para esse tipo de material. Nos dados é possível observar uma banda amorfa entre aproximadamente 25 e 30 graus (2theta), o que é consistente com vidros de alta concentração de titânio.

A partir disso foram realizados tratamentos térmicos no próprio equipamento de DSC, com taxa de aquecimento de 10°C/min até a  $T_{c1}$  e posteriormente um resfriamento rápido, para determinar quais são as fases relativas a esses picos. Em seguida foram feitos os DRXs dessas amostras para verificar essas fases.

A figura 4.4 mostra o resultado de DRX para o vidro BT0:

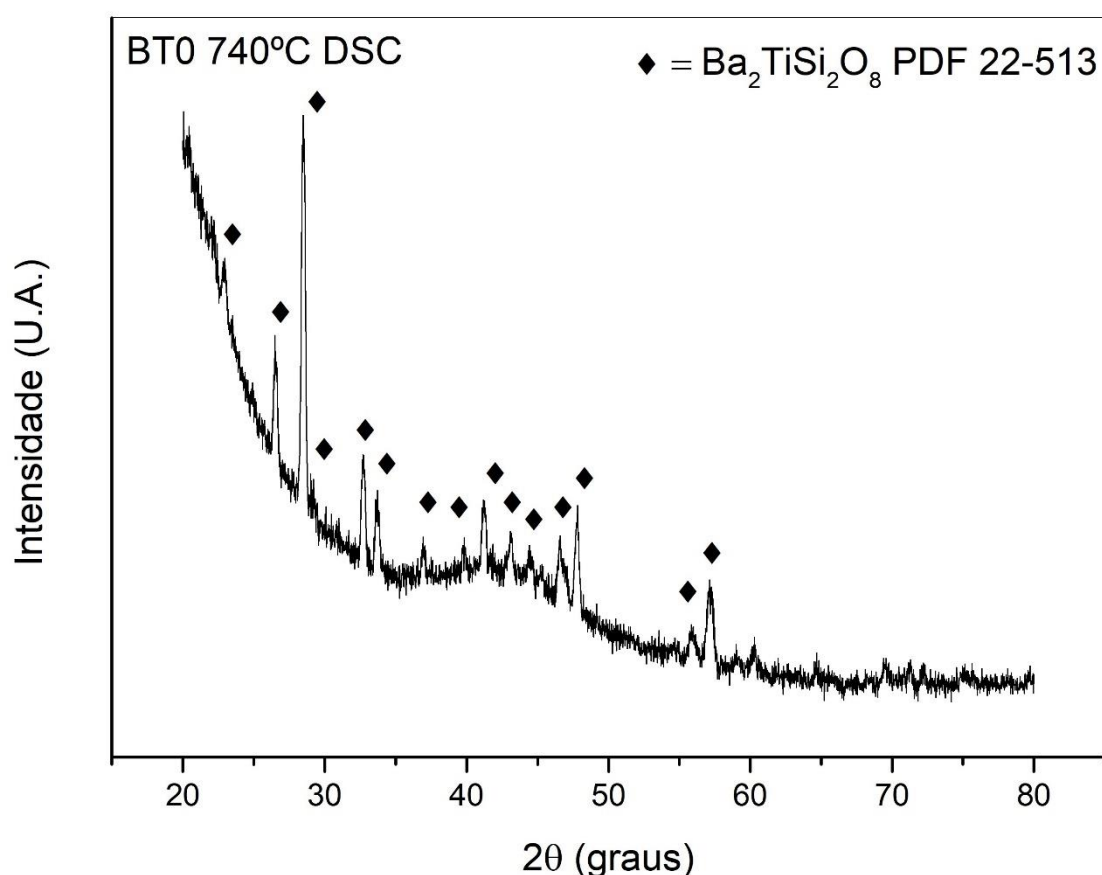


Figura 4.4 – Medida de DRX da amostra BT0 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido.

Como podemos observar, para o vidro BT0 não ocorreu a formação de BT, mas sim uma fase silicato (fresnoita). Esse é um resultado interessante que será discutido com mais detalhes na seção de dinâmica molecular, mas aqui fica comprovado a necessidade de uma pequena quantidade de alumina nesse tipo de vidro para que ocorra a cristalização de BT.

A figura 4.5 mostra o resultado de DRX para o vidro BT5:

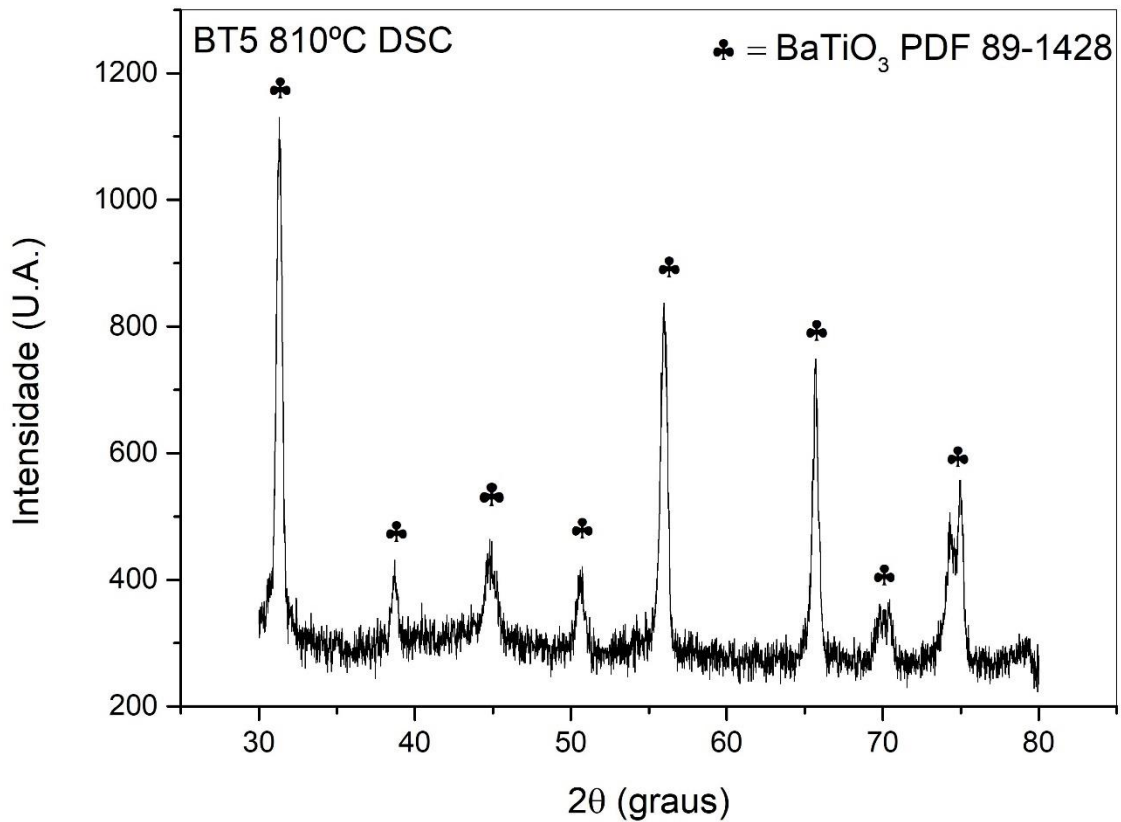


Figura 4.5 - Medida de DRX da amostra BT5 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido.

Já no vidro BT5 é possível constatar que houve a formação de apenas BT, para uma cristalização rápida no primeiro pico do DSC. Esse resultado também se mostra compatível com o obtido por Komatsu [37], confirmando que esse tipo de material é ideal para a obtenção e vitrocerâmicas contendo BT.

A figura 4.6 mostra o resultado de DRX para a amostra BCT0:



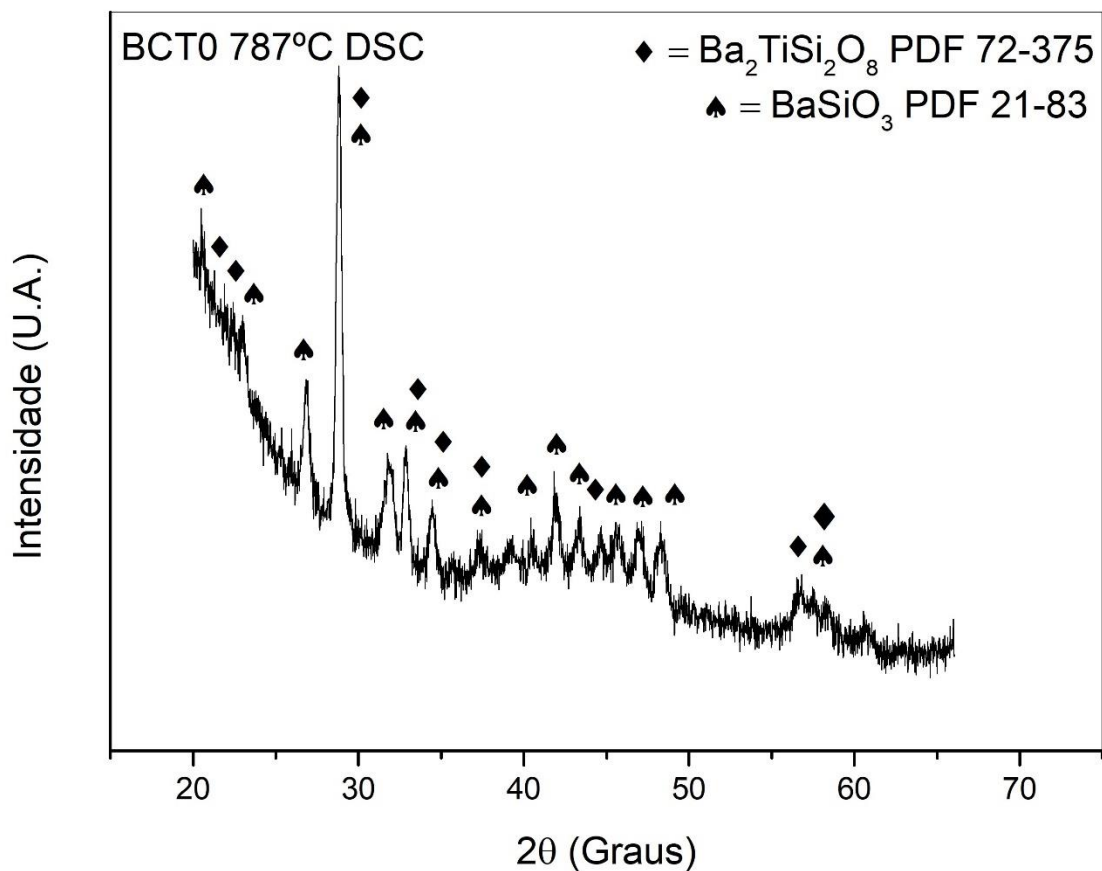


Figura 4.6 - Medida de DRX da amostra BCT0 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido.

Para a amostra com adição de cálcio observa-se o mesmo comportamento que na amostra BT0, na qual não ocorreu a formação de fase BT. Nesse material, no entanto observou-se a formação de duas fases, fresnoita e silicato de cálcio indicando que é possível que existam dois picos sobrepostos no DSC com temperaturas próximas que não foi possível identificar com o equipamento utilizado.

A figura 4.7 indica os resultados para o vidro BCT5:

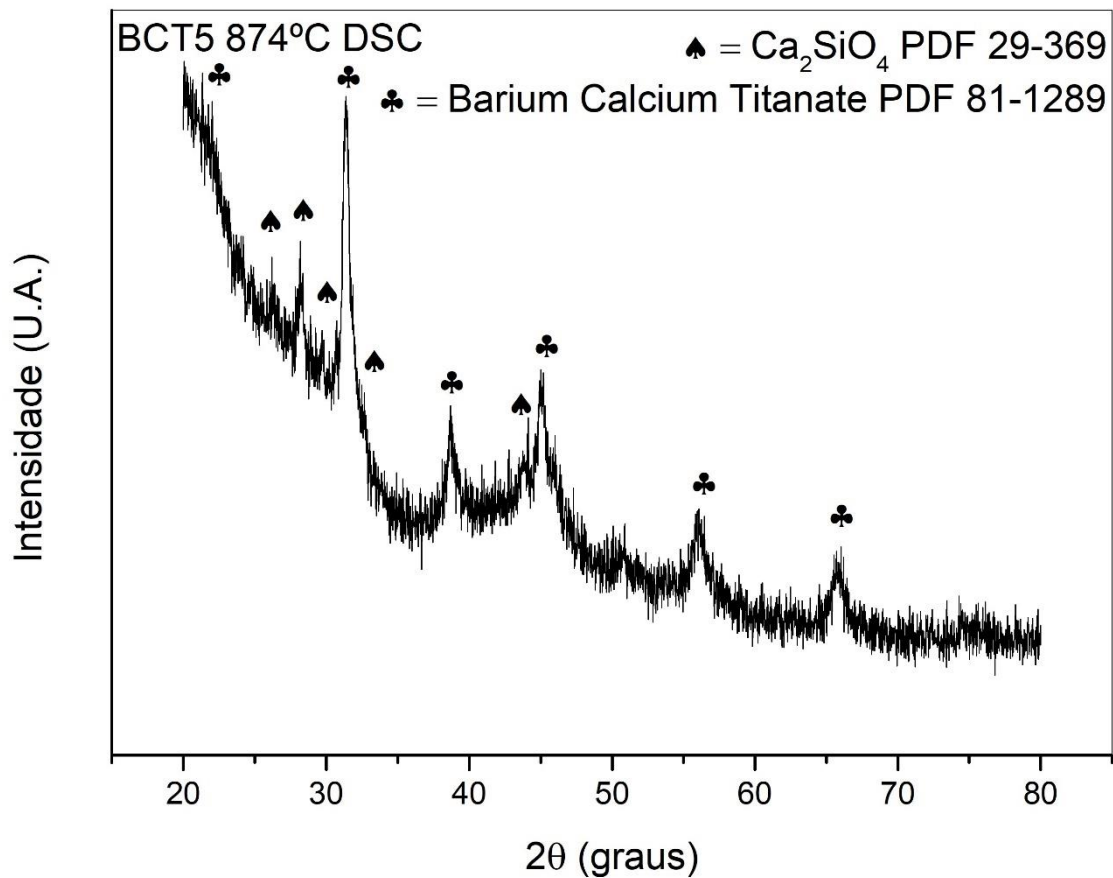


Figura 4.7 - Medida de DRX da amostra BCT5 após aquecimento de 10°C/min no equipamento de DSC até a temperatura  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido.

Para o vidro BCT5 observa-se que houve a formação de uma fase de BT, como esperado para esse tipo de material. Para esse vidro, no entanto identificou-se a formação de uma fase secundária de silicato de cálcio, em pequena quantidade, o que pode estar relacionado a menor distância entre os picos de cristalização mostrados no DSC, ou também um pico adicional que não pode ser detectado pelo equipamento. Aqui fica claro e evidente que a presença de alumina no vidro é determinante para a formação da fase BT e o cálcio não promove o mesmo efeito termodinâmico.

A fase encontrada nesse material foi caracterizada como titanato de bário e cálcio (BCT), no entanto a proporção de entrada de Ca na estrutura do titanato será discutida a diante.

Após as constatações de que as fases BT e BCT ocorriam apenas nos materiais com alumina, foram feitos alguns testes de medidas elétricas para avaliar esses materiais. No entanto não foi possível obter nenhum resultado, possivelmente devido ao baixo grau de cristalização. Com o intuito de aumentar o grau de cristalização e melhorar os resultados do DRX avaliando a estabilidade das fases BT e BCT foram feitos tratamentos nos vidros com uma rampa de 10°C por minuto até a  $T_c$ , e depois um patamar de 16h nessa temperatura.

A figura 4.8 mostra os resultados desse tratamento para o vidro BT5:

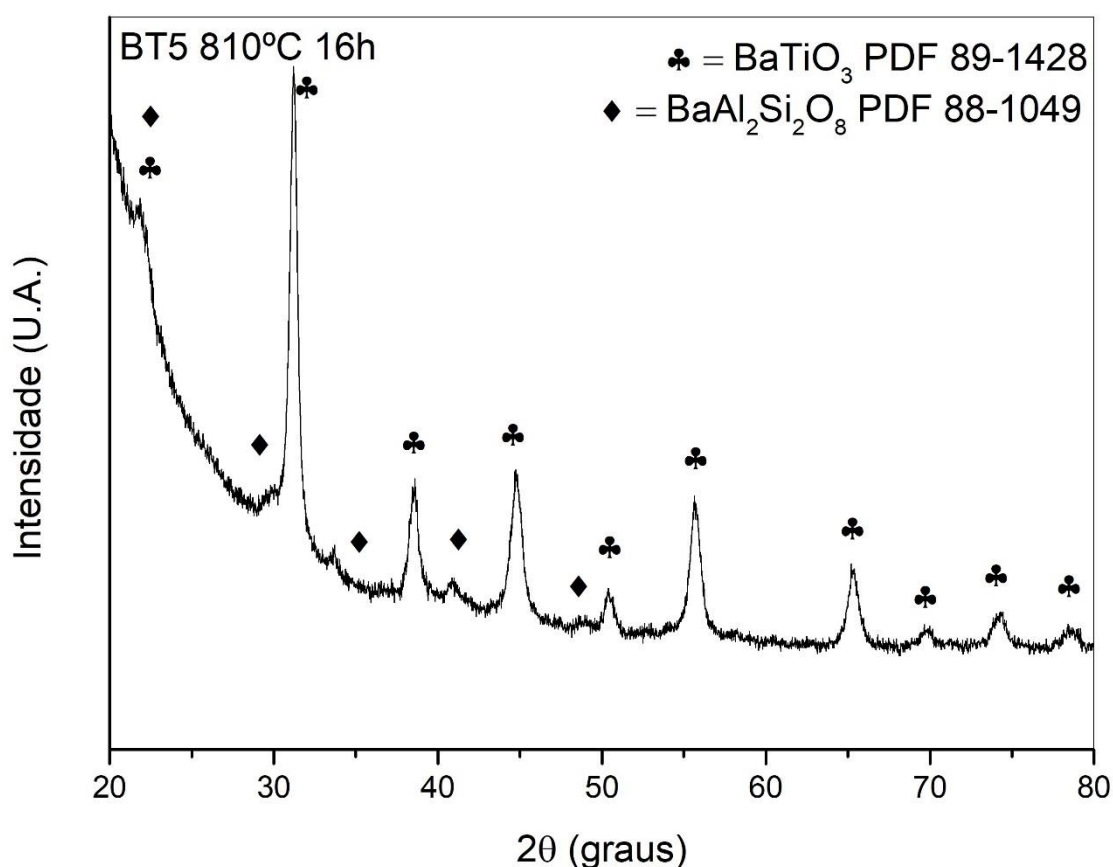


Figura 4.8 - Medida de DRX da amostra BT5 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h  $T_c$ , seguido de resfriamento rápido.

Para o vidro BT5 tratado por 16h, podemos observar que ainda existe a presença majoritária da fase BT.

Para o vidro BT10, passou-se diretamente para o tratamento na  $T_g$  medida no DSC por 16h, o resultado é apresentado na figura 4.9:

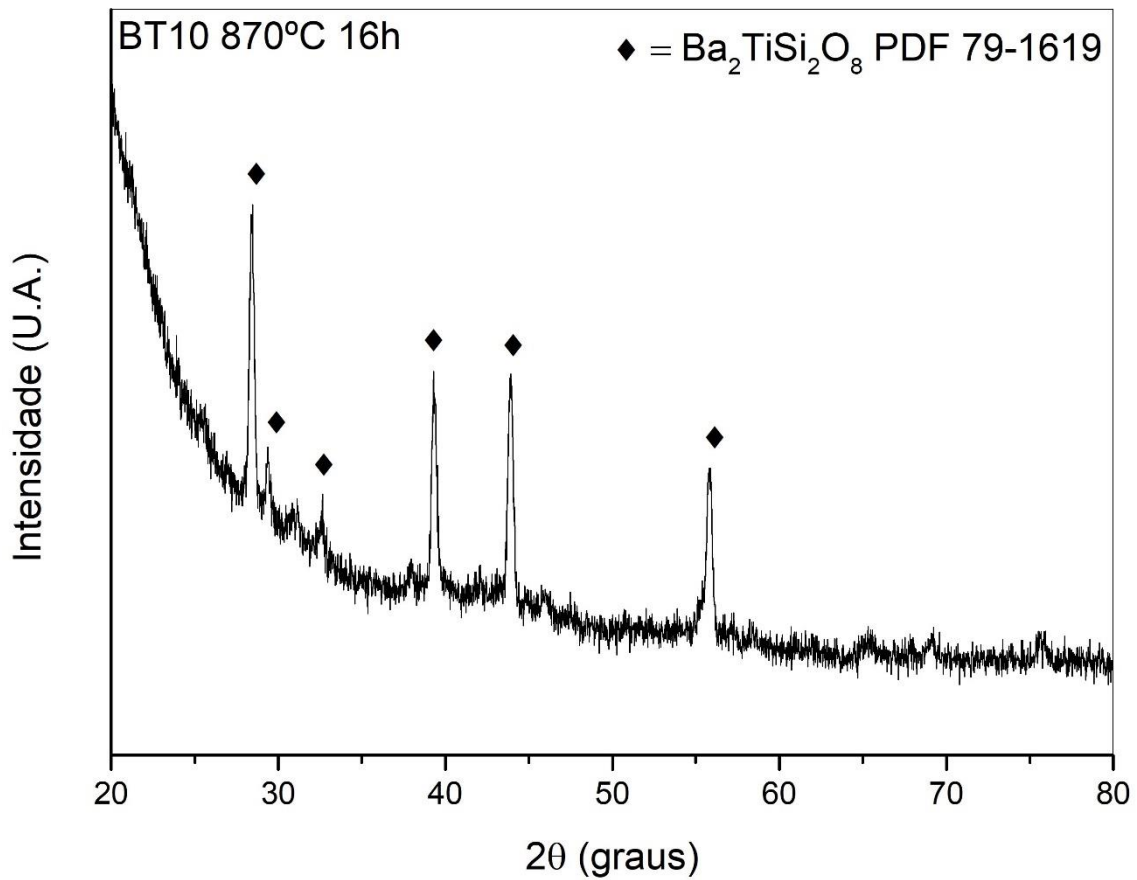


Figura 4.9 - Medida de DRX da amostra BT10 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h T<sub>c</sub>, seguido de resfriamento rápido.

. Nesse material observa-se que não ocorreu a formação de BT, mas sim de fresnoita, como ocorreu no vidro BT0. Ou seja, existe um valor ótimo de concentração de alumina para que haja a formação de BT nesse vidro. Não foram encontradas na literatura discussões sobre esse dado, e, portanto, discutiremos posteriormente nesse trabalho os dados termodinâmicos associados a dinâmica molecular.

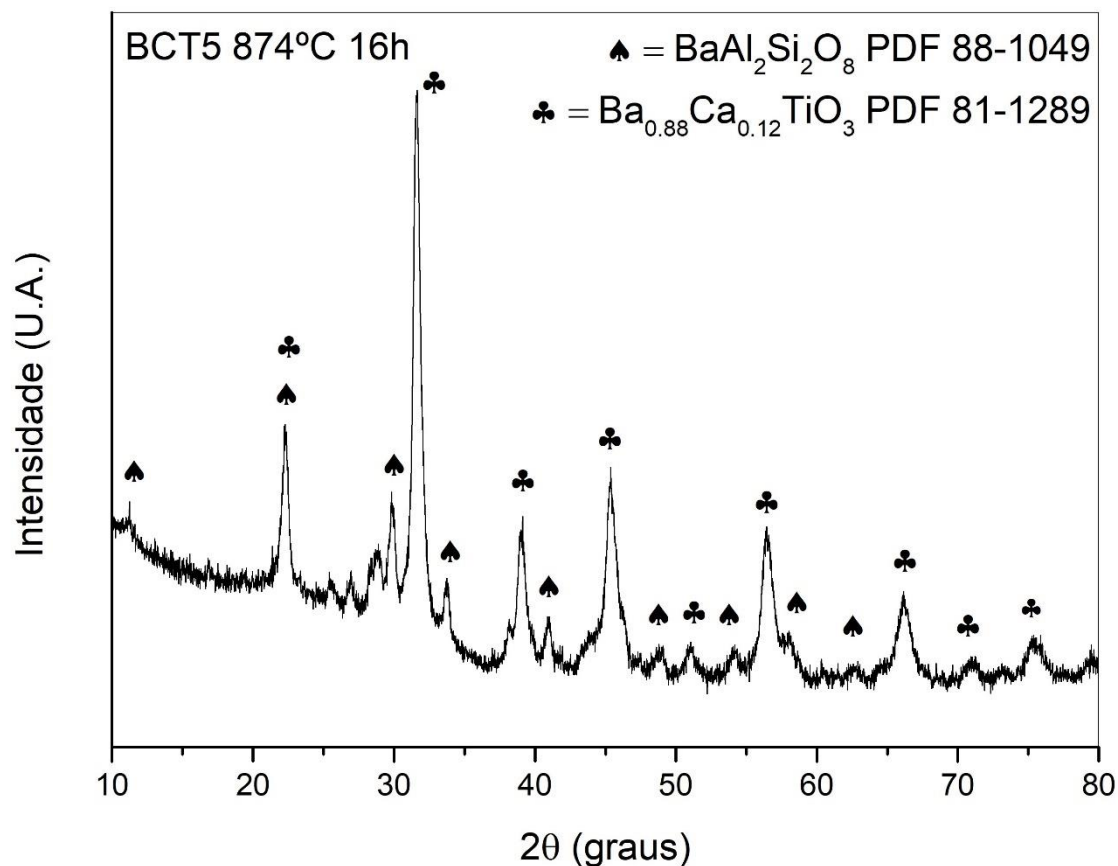


Figura 4.10 - Medida de DRX da amostra BCT5 após aquecimento em forno elétrico de 10°C/min e patamar de 16h Tc, seguido de resfriamento rápido.

Para o vidro BCT5, constatamos um comportamento similar ao vidro BT5, com a formação de uma fase BCT e um residual de fresnoita.

Depois de alguns testes com as medidas de espectroscopia de impedância, foi percebida a possibilidade de que o BCT formado não estava na sua fase tetragonal, pelo menos em maioria. E, portanto, estudando em alguns artigos[37] foi descoberto a necessidade de um tratamento em alta temperatura, para uma maior cristalização do material e para que se promovesse a formação da fase tetragonal do BT e BCT. O resultado da difração de raios-X desse material é mostrado na figura 4.11.

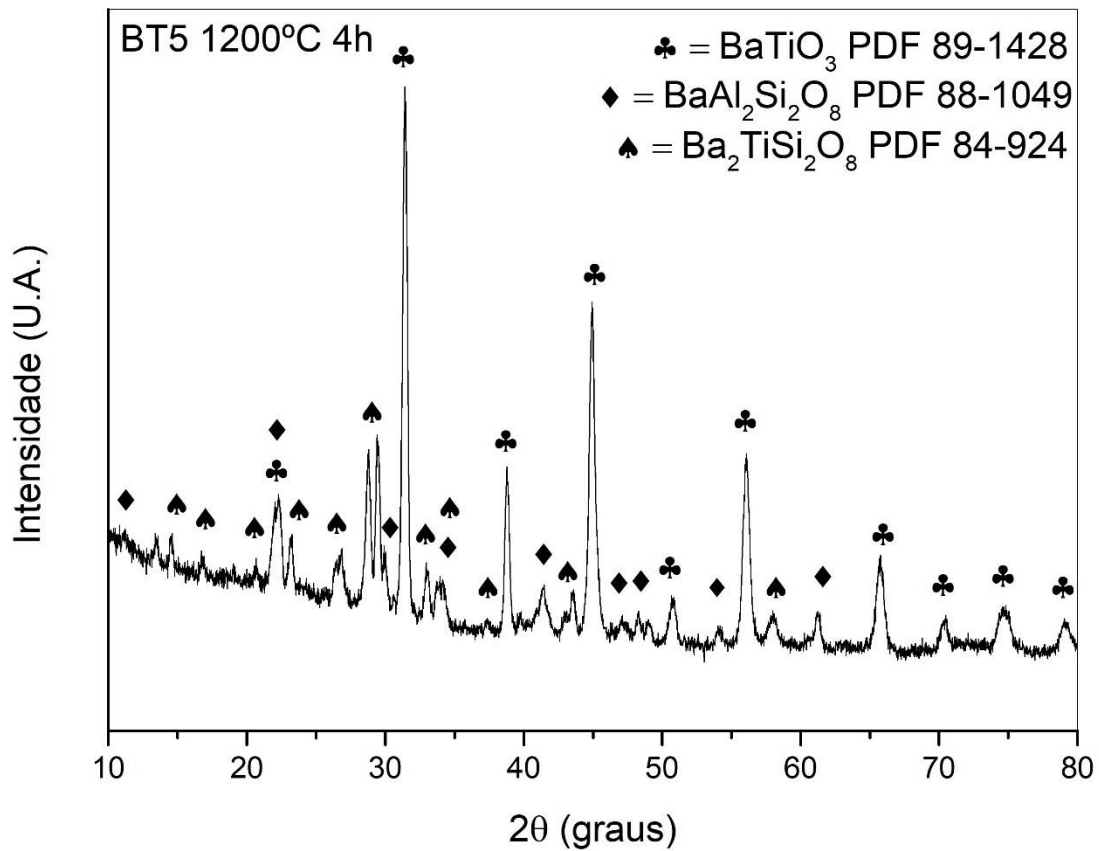


Figura 4.11 - Medida de DRX da amostra BT5 tratada por 16h após um segundo tratamento em 1200°C por 4h, seguido de resfriamento rápido.

Com esse tratamento em 1200°C, podemos observar que a fase BT ainda é predominante, mas agora temos também a presença de uma maior intensidade de fresnoita e de um silicato de alumina e bário. No DRX, não foi possível identificar uma diferença significativa entre os picos de BT desse material e dos tratamentos anteriores, no entanto esse resultado ficará mais claro na seção de Espectroscopia Raman.

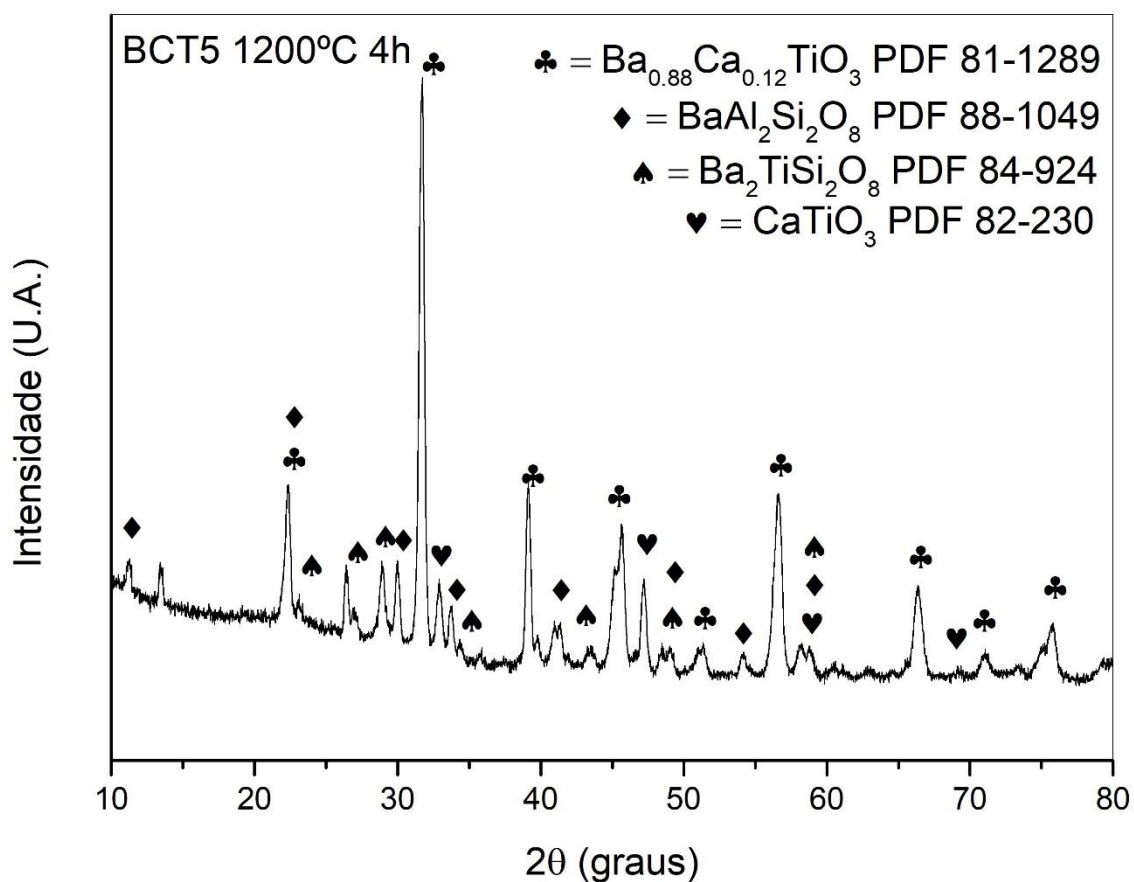


Figura 4.12 - Medida de DRX da amostra BCT5 tratada por 16h após um segundo tratamento em 1200°C por 4h, seguido de resfriamento rápido.

Para o vidro BCT5 foi possível identificar 4 fases formadas, mas ainda assim há uma predominância da fase tetragonal do BCT. Artigos estudados que obtiveram o BCT por outros métodos mostraram que existe a formação de uma fase ortorrômbica de titanato de cálcio (CT) durante a formação do BCT, o que pode ser visto nesse material também [58].

Diversos artigos na literatura demonstram que existe um deslocamento do pico do BT em aproximadamente 31°, em função da entrada de Ca no sítio do Ba [59][58]. A figura 4.13 exemplifica isso para esse material:

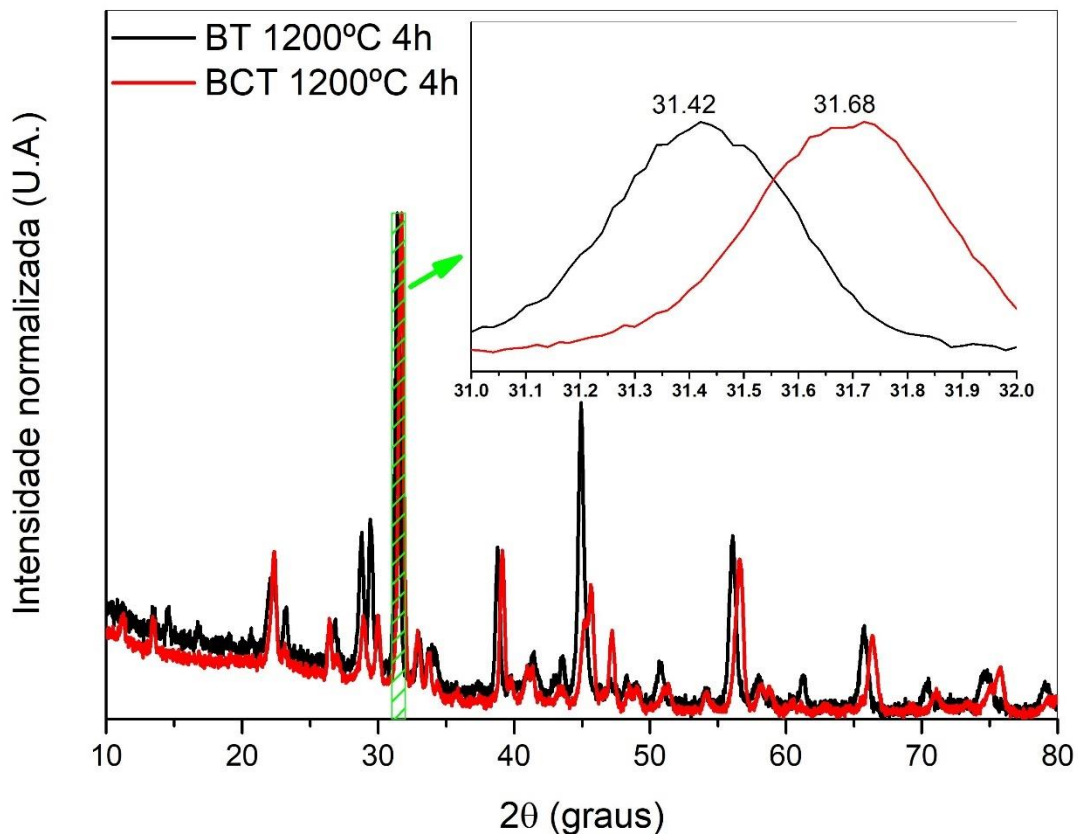


Figura 4.13 – Comparação entre as medidas de DRX do BT5 e BCT5 tratados em 1200°C com inset focalizado no pico entre 31 e 32 graus.

Colocando os dois gráficos sobrepostos, vemos um deslocamento do pico consistente com a entrada de Ca no sítio do Ba, comprovando que existe a formação do BCT para esse sistema vítreo. Artigos na literatura demonstram que quando há um excesso de Ca, ocorre a formação da fase CT ortorrômbica[60], porém, como podemos ver na figura 4.12, existem diversas fases competindo pelo Ba e Ca durante a cristalização, o que levou a uma formação desigual de cristais com diferentes concentrações de Ba e Ca, inclusive a fase ortorrômbica de CT.

Ainda existe também a possibilidade de o Ca ser incorporado no sítio do Ti. No entanto, não foi possível verificar isso apenas com a difração de raios-X e, portanto, estudos futuros serão necessários para comprovar essa hipótese.



### 4.1.3 Espectroscopia Raman

Também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para que tivesse uma melhor compreensão da estrutura desses vidros e vitrocerâmicas. A figura 4.14 apresenta os resultados de espectroscopia Raman para as amostras vítreas:

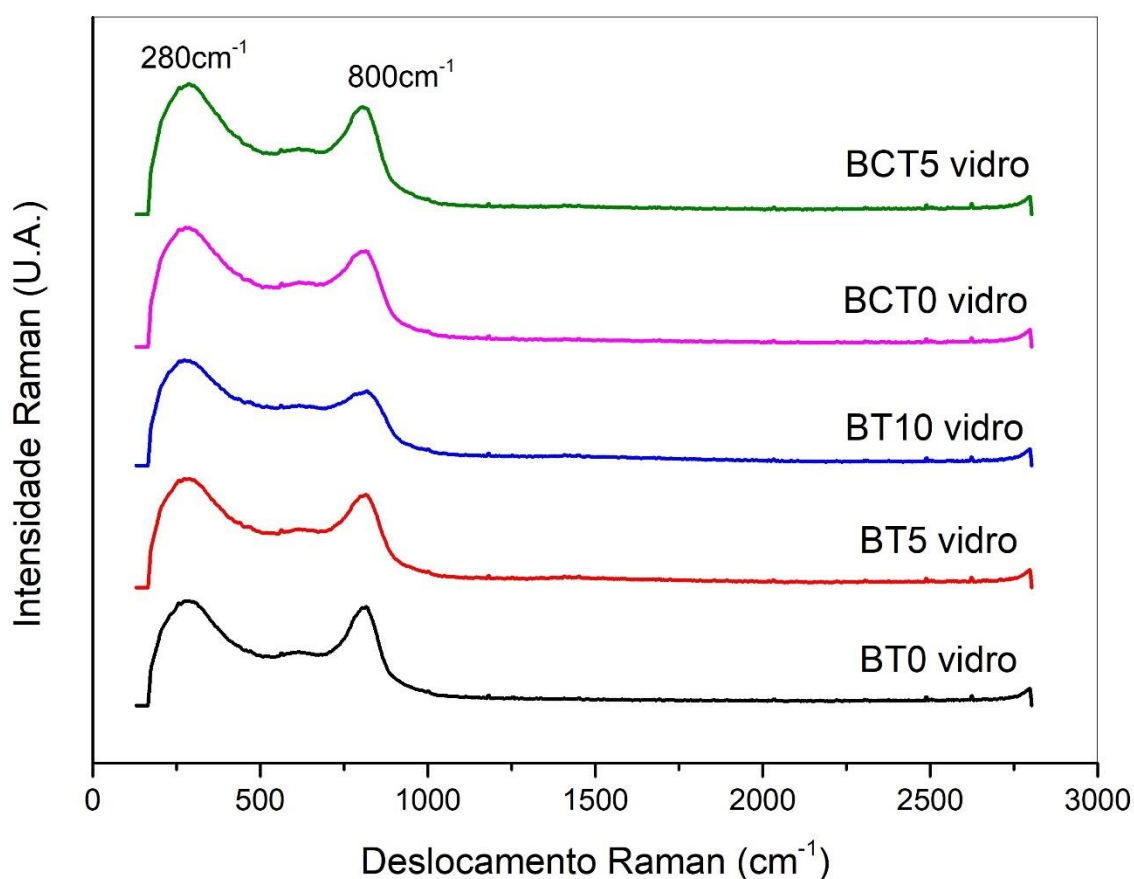


Figura 4.14 – Medidas de espectroscopia Raman para as amostras vítreas

Estudos realizados em vidros com uma alta concentração de BaO e TiO<sub>2</sub> na composição indicam que a banda em 800cm<sup>-1</sup> pode ser associada ao estiramento de ligações Ti – O apicais, ou seja, dentro do próprio tetraedro[61]. Isso pode explicar a redução dessa banda com a adição de alumina, que levou a uma redução das ligações Ti – O – Ti.

Já a banda larga em aproximadamente 280cm<sup>-1</sup> pode estar associada principalmente à vibração da ligação Ba – O[61]. Como esses dois componentes

estão em maior concentração no nosso vidro não foi possível identificar bandas relacionadas a outros componentes.

Na figura 4.15 está representado o resultado para o vidro BT0 tratado em  $T_c$  por 16h e a espectroscopia Raman de um pó de  $BaTiO_3$  puro comercial.

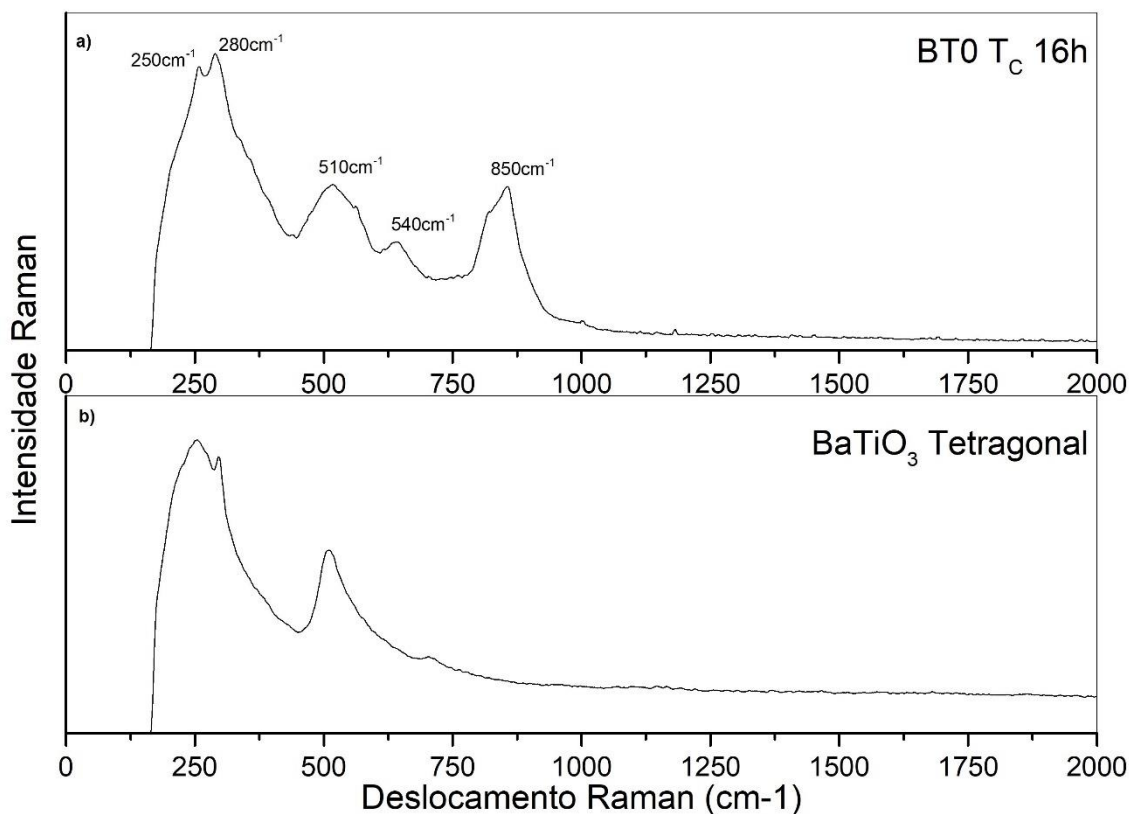


Figura 4.15 – Medidas de espectroscopia Raman a) para o vidro BT0 tratado termicamente em  $T_c$  por 16h e b) para um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial.

Para o vidro BT0 tratado em  $T_g$  por 16h, podemos observar no resultado de Raman uma confirmação do que foi visto no DRX. Não é possível ver a formação da fase BT.

Não foi possível identificar com certeza as bandas em aproximadamente 600 cm<sup>-1</sup> e 670 cm<sup>-1</sup>, relacionados a ligações  $TiO_5$  e  $Si_2O_7$  características da fresnoita[62], vemos apenas pequenos indícios desses picos. Outros picos em aproximadamente 400 cm<sup>-1</sup> podem estar mascarados pela presença de uma fase vítrea.

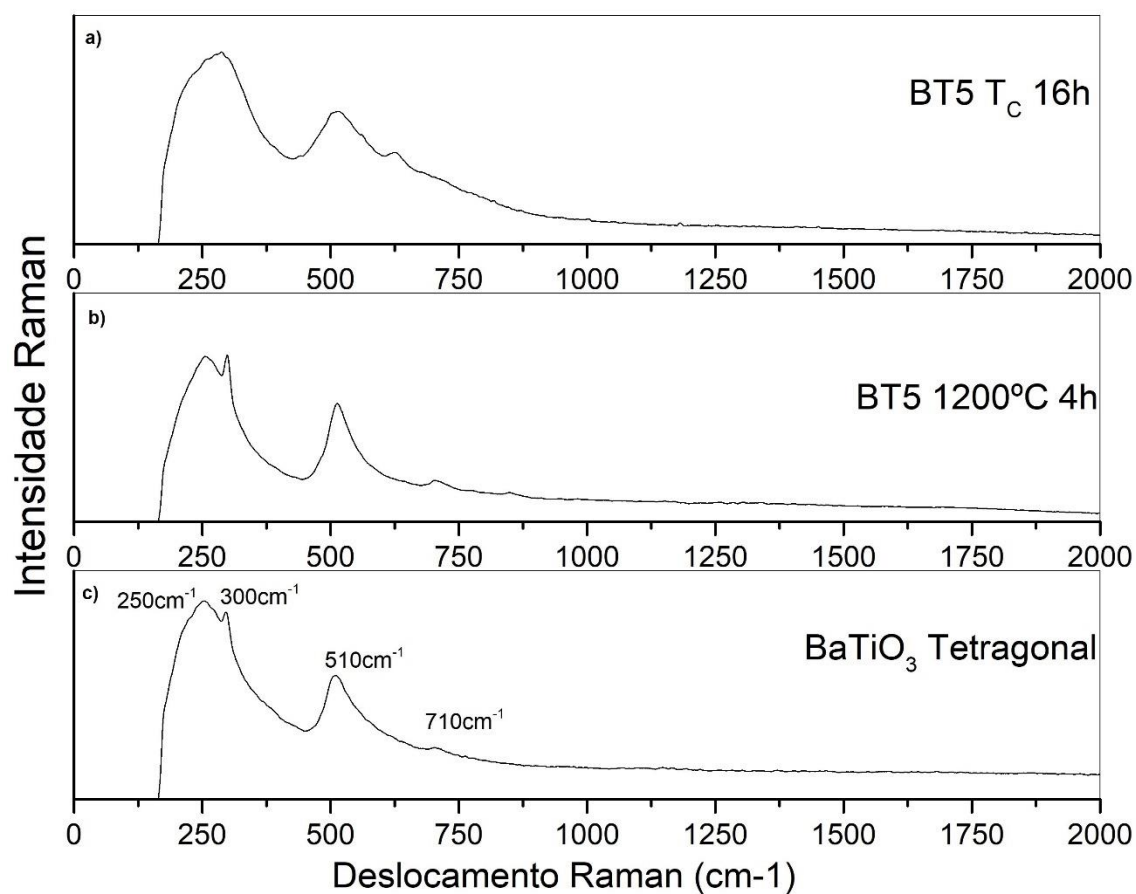


Figura 4.16 - Medidas de espectroscopia Raman para a) o vidro BT5 após tratamento térmico em T<sub>c</sub> por 16h, b) o vidro BT5 tratado em 1200°C por 4h e c) um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial.

Para o vidro BT5, é possível ver que existe uma mudança no material após o tratamento em 1200°C que não foi possível visualizar no DRX.

A banda em aproximadamente 310 cm<sup>-1</sup>, característica da fase tetragonal do BT, não aparece no material tratado em T<sub>c</sub>, indicando ou uma cristalização parcial baixa, ou uma maior presença da fase cúbica do BT. Também podemos observar a presença de uma banda em aproximadamente 625 cm<sup>-1</sup>, que coincide com o vidro não tratado, indicando que pode haver vidro residual nessa amostra.

Após o tratamento em 1200°C, nota-se que há uma maior definição das bandas em 270 cm<sup>-1</sup>, 310 cm<sup>-1</sup> e 520 cm<sup>-1</sup>, coincidindo com as bandas presentes no BT comercial e com dados da literatura. Não foi possível identificar nenhuma

banda nesse material relativo às fases residuais encontradas no DRX, indicando que a quantidade dessas fases provavelmente é bastante reduzida.

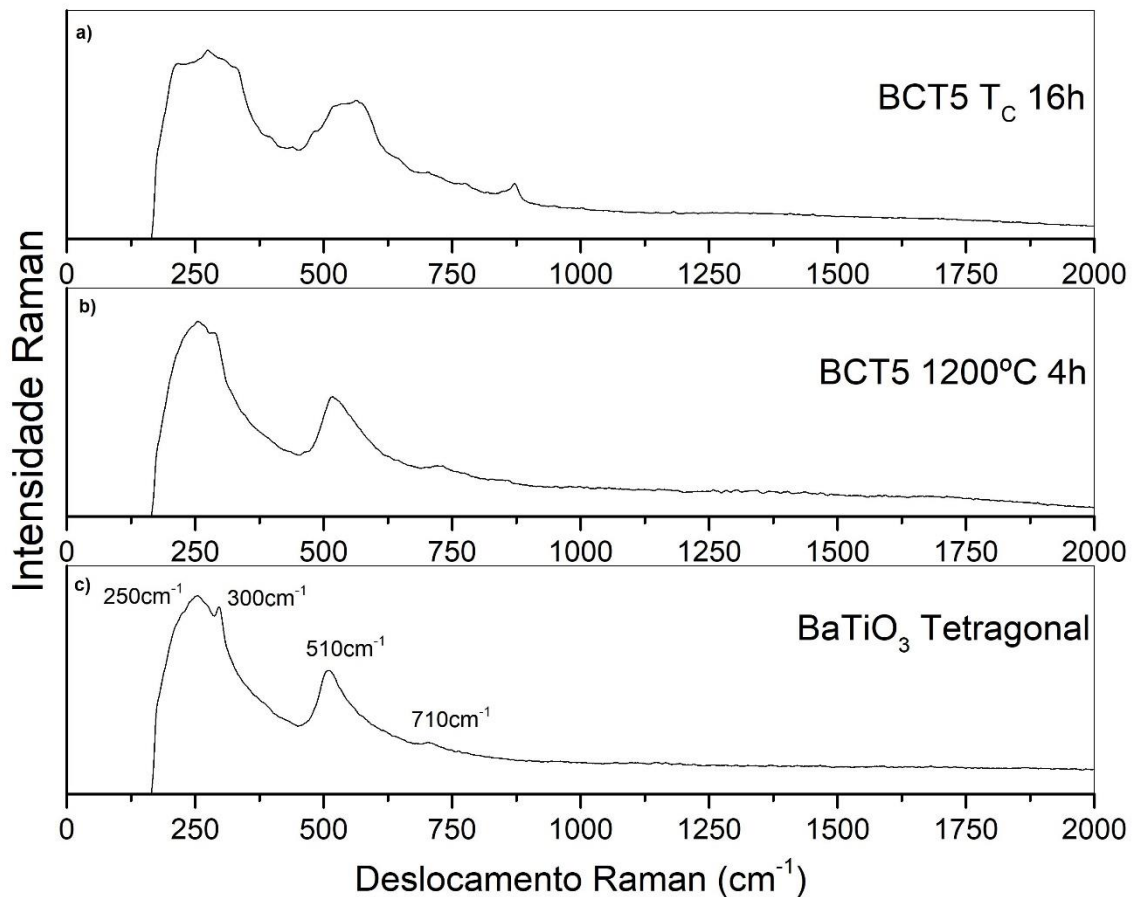


Figura 4.17 - Medidas de espectroscopia Raman para a) o vidro BCT5 após tratamento térmico em T<sub>c</sub> por 16h, b) o vidro BCT5 tratado em 1200°C por 4h e c) um Titanato de Bário em pó tetragonal comercial.

Para o vidro BCT5, identifica-se um comportamento similar ao vidro BT5, no qual as bandas relacionadas à fase BT encontram-se pouco definidas no tratamento em T<sub>c</sub> e apresentam uma maior definição após o tratamento em 1200°C, indicando uma presença predominante da fase tetragonal do BCT. Nesse vidro é possível observar a presença de uma banda em aproximadamente 740 cm⁻¹, possivelmente relacionada a alguma das fases residuais encontradas no DRX, no entanto não foi possível identificar satisfatoriamente esse pico.

Para melhor visualizar as diferenças entre o BT5 e o BCT5 a figura 4.18 mostra os dois gráficos sobrepostos:

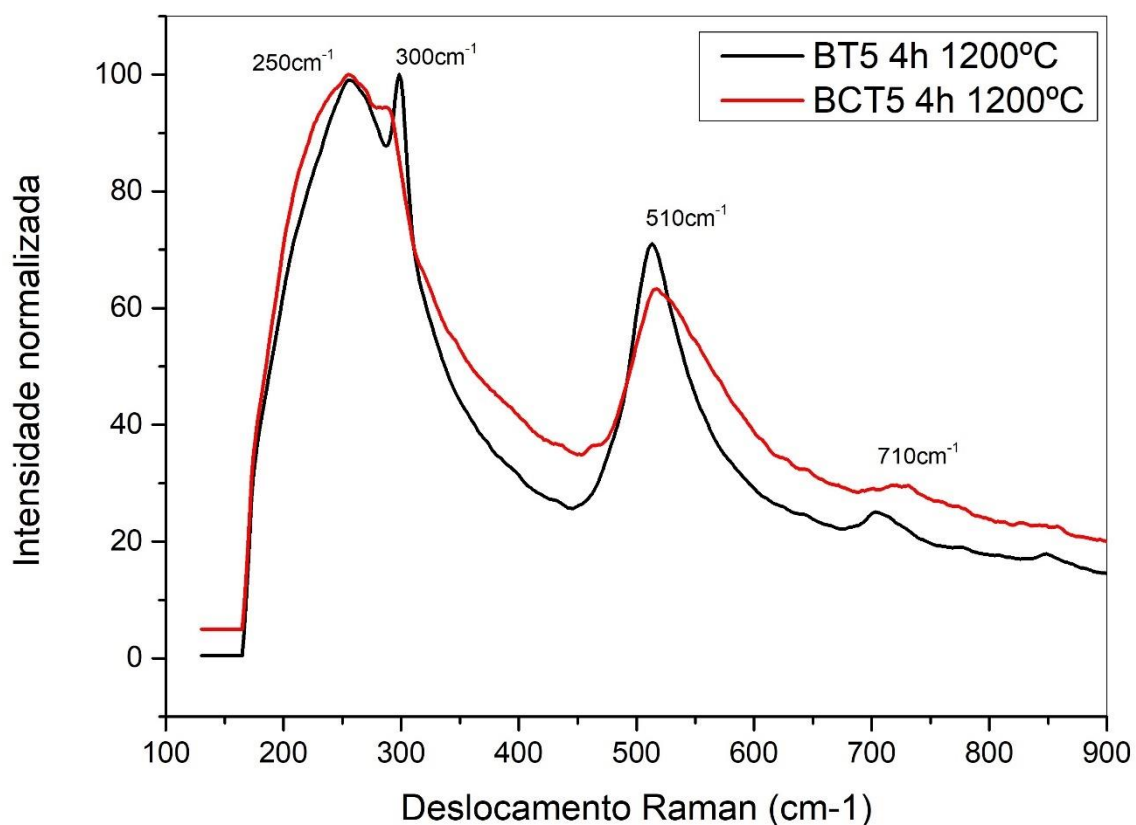


Figura 4.18 – Espectroscopia Raman das amostras BT5 e BCT5 tratadas em 1200°C por 4h.

Ao sobrepor os dois gráficos podemos observar que há um alargamento das bandas relacionadas à fase BT, dado consistente com o trabalho feito por Araújo[63], onde é mostrado que a adição de Ca à rede do BT leva a esse efeito de alargamento das bandas devido à uma redução na tetragonalidade do sistema, o que novamente mostra que foi possível obter a fase BCT no vidro.

#### 4.1.4 Densidade

A tabela 4.2 mostra os resultados dessas medidas para cada um dos materiais obtidos:

Tabela 4.2 – Resultados das medidas de pesagem diferencial e dinâmica molecular

|             | $m_s$ (g) | $m_i$ (g) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )<br>(0,8K/ps) |
|-------------|-----------|-----------|-----------------------------|--|
| <b>BT0</b>  | 0,0841    | 0,0653    | 4,46                        | 4,25                                     |
| <b>BT5</b>  | 0,0752    | 0,0581    | 4,39                        | 4,06                                     |
| <b>BT10</b> | 0,0137    | 0,0105    | 4,27                        | 3,89                                     |
| <b>BCT0</b> | 0,0743    | 0,0571    | 4,31                        | 4,05                                     |
| <b>BCT5</b> | 0,1066    | 0,0809    | 4,14                        | 3,87                                     |

Pelos resultados observa-se que a adição do alumínio levou a uma redução da densidade do material, resultado compatível com os experimentos de dinâmica molecular, indicando que o alumínio ao mesmo tempo em que aumenta a conectividade da rede vítrea, atuando como um formador vítreo, ele reduz a densidade do material por apresentar um peso molar menor.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de BCT5 tratadas na temperatura de 1200°C para tentar avaliar a formação da fase BCT. Dois exemplos de imagens obtidas são mostrados nas figuras 4.19 e 4.20:

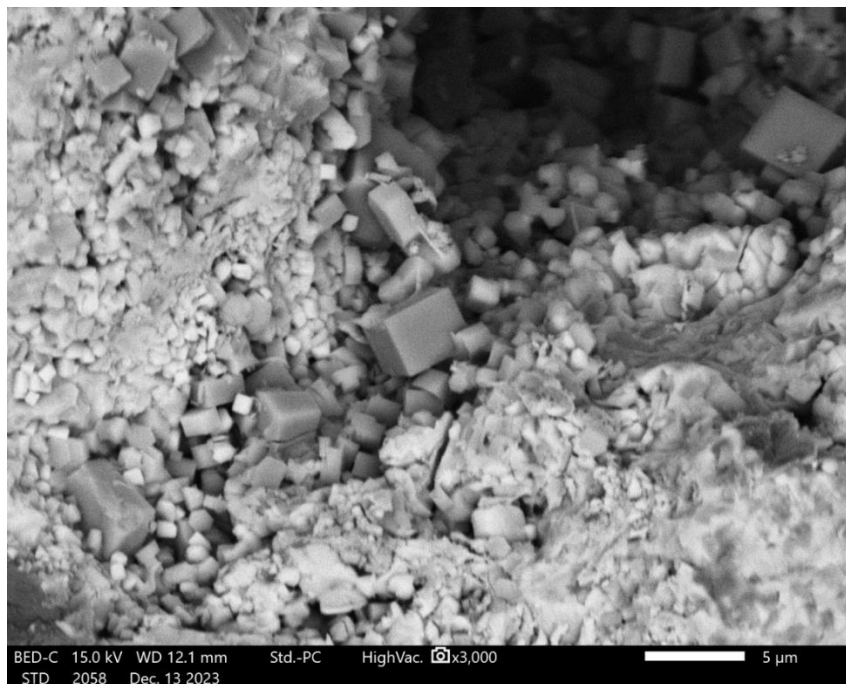


Figura 4.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de elétrons retro espalhados (BED) com zoom de 3000x obtida para a amostra BCT5 tratada em 1200°C por 4h.

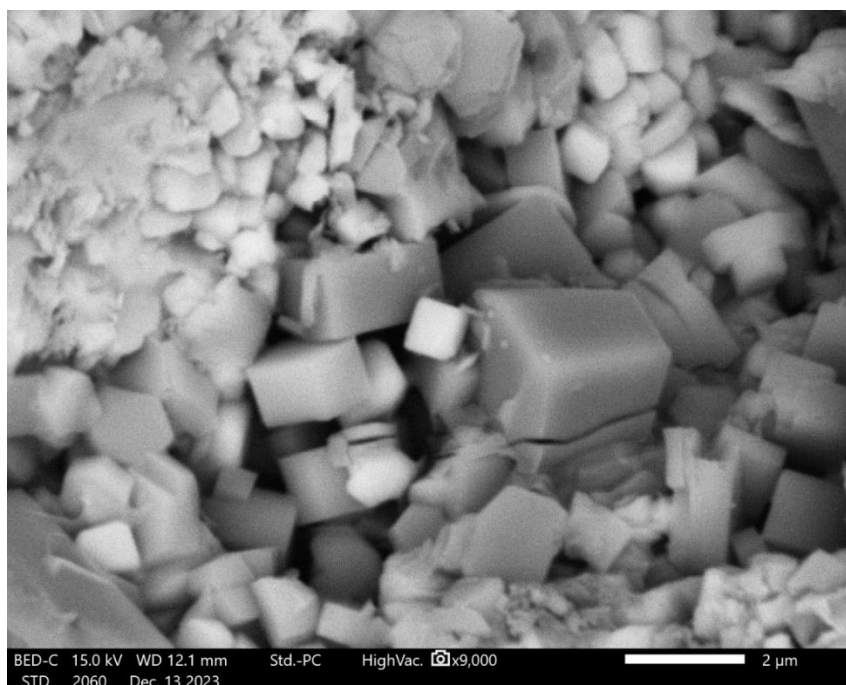


Figura 4.20 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de elétrons retro espalhados (BED) com zoom de 9000x obtida para a amostra BCT5 tratada em 1200°C por 4h.

Nas imagens pode-se observar a presença de cubos de tamanho bastante desigual, indicando que a sequência de tratamentos térmicos realizados levou a um crescimento desigual dos cristais. A partir disso foram realizadas medidas de EDS para que se verificasse se há diferença na composição desses cristais. Ao realizar essas análises, verificou-se que há uma grande variação na composição dos cristais. Essa variação também pode ser verificada na própria imagem de BED, nas quais pode-se observar que os cristais maiores apresentam uma maior concentração de cálcio em relação a bário e os cristais menores apresentam uma concentração maior de bário.

## **4.2 Dinâmica Molecular**

Com o intuito de estudar a estrutura dos vidros obtidos na parte experimental e avaliar qual o efeito do alumínio na estrutura do vidro foram realizados diversos experimentos de dinâmica molecular, com os resultados descritos a seguir.

Durante os resfriamentos descritos na metodologia foram capturados os dados do volume dos vidros em função do resfriamento, os dados são apresentados na figura 4.21:



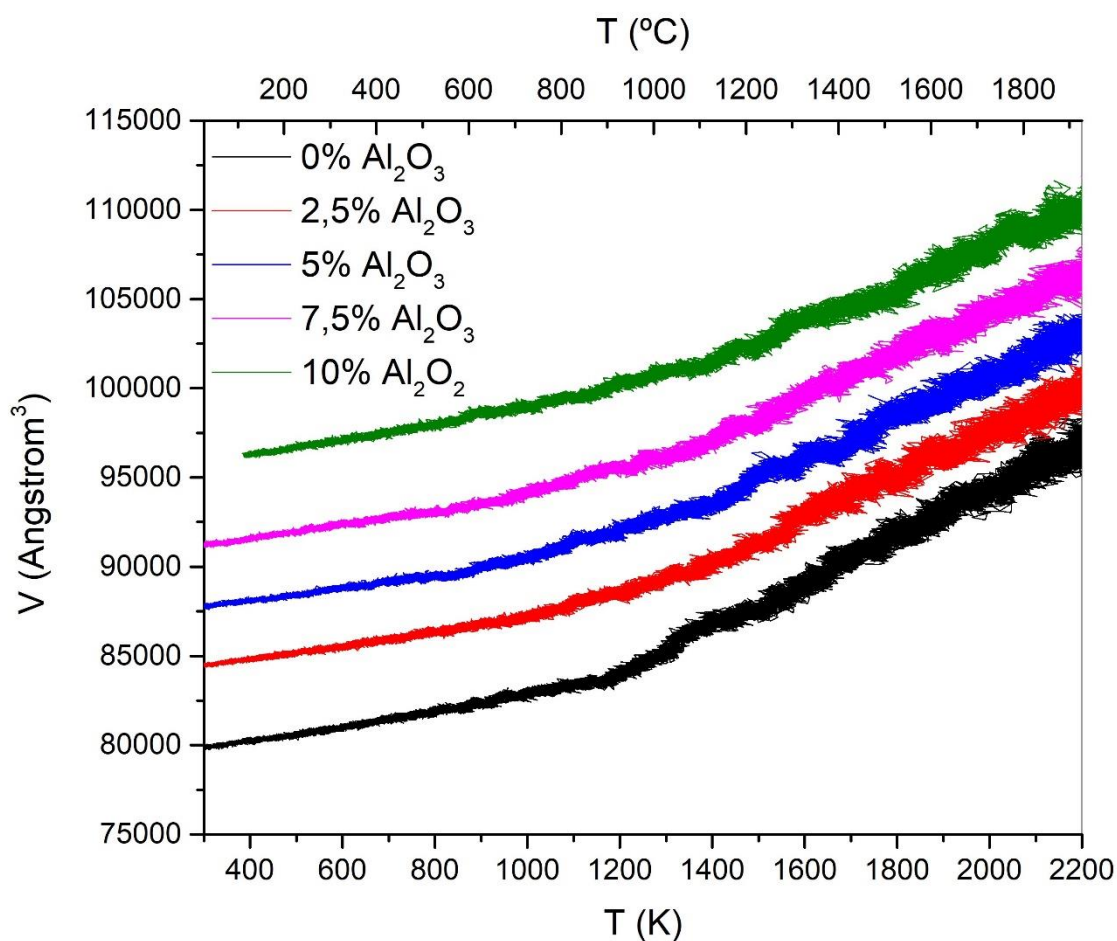


Figura 4.21 – Medidas de volume em função da temperatura obtidas durante o resfriamento para as amostras de dinâmica molecular.

Nos dados podemos observar que as curvas apresentam uma característica de curvas de resfriamento de vidros, mostrando uma  $T_g$ . Também se nota que existe um progressivo aumento da temperatura  $T_g$  em função do aumento da concentração de alumina, fato condizente com os resultados experimentais. O valor da  $T_g$  é significativamente maior do que o obtido nos vidros experimentais, o que faz sentido, sabendo que na simulação foi utilizado um resfriamento de 0,8K/ps. Infelizmente não é possível utilizar resfriamentos próximos da realidade em uma simulação devido ao tempo de processamento desses dados, no entanto foram realizados testes no vidro BT5 com diferentes resfriamentos para que se avaliasse o efeito dessa taxa de resfriamento. Os resultados são mostrados na figura 4.22:

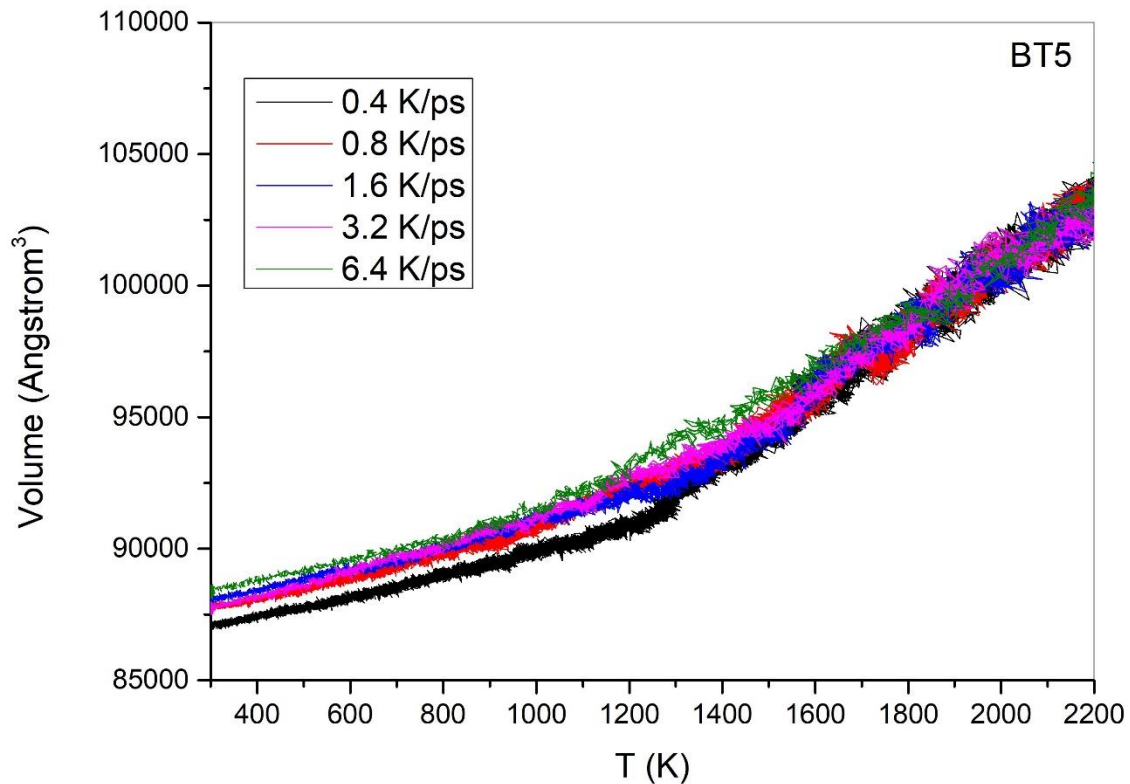


Figura 4.22 – Medidas de volume em função da temperatura para a amostra de BT5 com diferentes taxas de resfriamento.

Com esses dados é possível observar que ocorre um progressivo aumento do volume final do material e da temperatura  $T_g$  com o aumento da taxa de resfriamento. Com esse resultado podemos afirmar que apesar de termos um modelo vítreo que não é exatamente igual a um vidro real, ele ainda segue os princípios termodinâmicos associados a formação de vidros, e, portanto, usaremos esse modelo para entender a estrutura do vidro real.

Para testar a validade do modelo simulado, a difração de raios X foi simulada utilizando o próprio programa Lammmps[64] e esse resultado foi comparado com o dado experimental, como mostrado na figura 4.23.

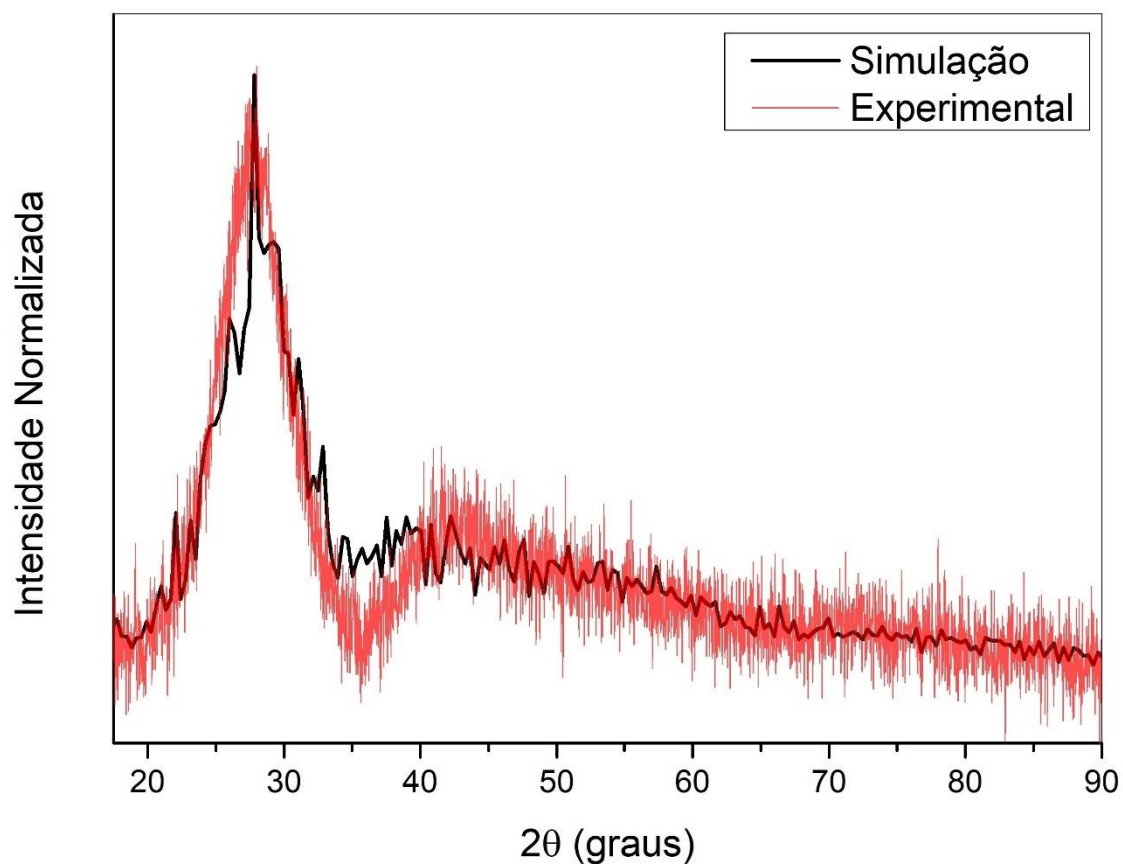


Figura 4.23 – Comparação entre os dados de difração de raios-X para o vidro BT5 simulados pelo software Lammmps e medidos experimentalmente

Os dados da difração de raios-X simulados e experimentais foram utilizados para se obter a distribuição radial  $g(r)$ , através da transformada de Fourier aplicada pelo software LiquidDiffra[65]. Os resultados foram então comparados com a distribuição radial obtida diretamente no vidro simulado. Os resultados são mostrados na figura 4.24.

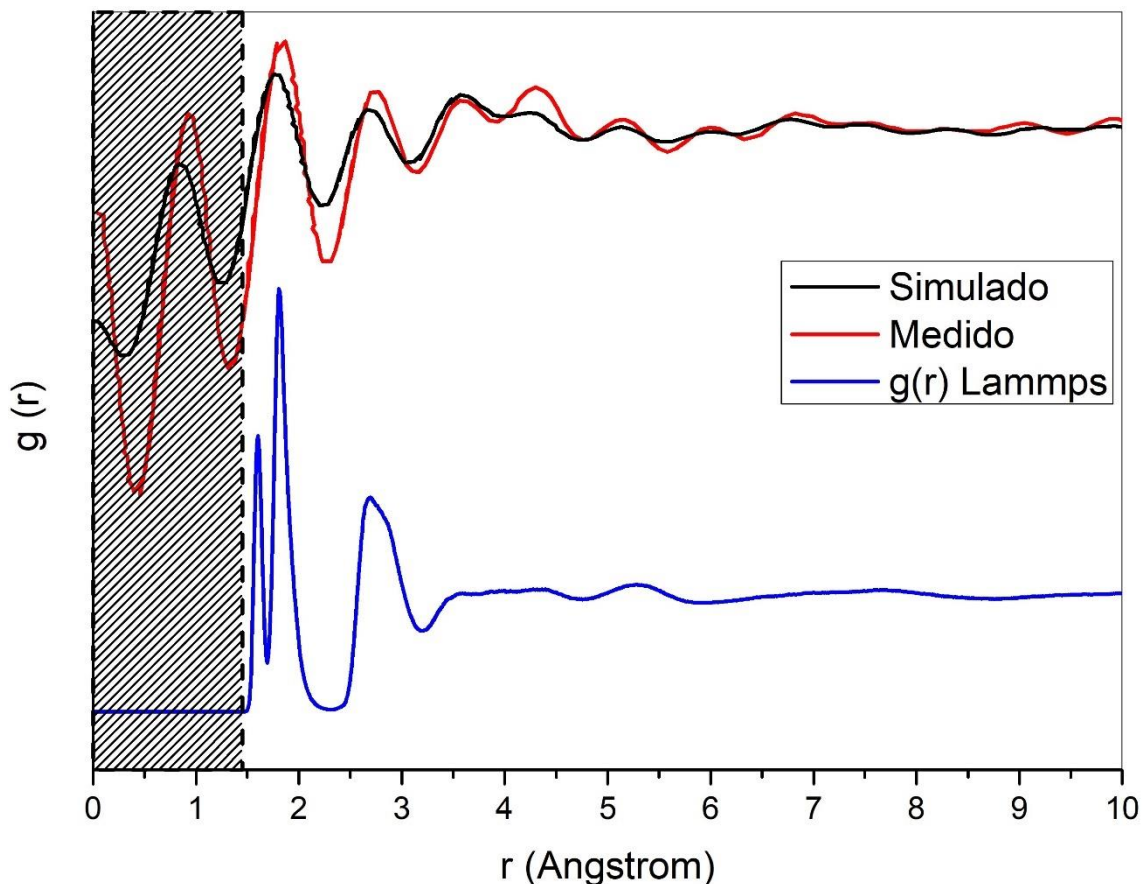


Figura 4.24 – Comparação dos resultados de distribuição radial ( $g(r)$ ) obtidos por transformada de Fourier para o vidro BT5. A linha preta representa o resultado para a difração de raios-X simulada, a linha vermelha representa o resultado para a difração de raios-X medida experimentalmente e a linha azul representa o resultado obtido diretamente pelo software Lammps.

A área cortada da figura representa um artefato matemático da transformada de Fourier que não corresponde à realidade.

A partir de  $1,5\text{\AA}$  percebe-se uma boa concordância entre os dados simulados e experimentais. A diferença de intensidade no pico em aproximadamente  $4,5\text{\AA}$  pode estar relacionada a erros experimentais do DRX e a baixa seção transversal de absorção para o oxigênio.

A partir dos vidros formados, foram realizados tratamentos térmicos simulados na temperatura de cristalização observada no DSC experimental, para avaliar se o deslocamento quadrático médio dos átomos do material forneceria

alguma informação sobre a estrutura do material e talvez sobre a cristalização. As figuras 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam os dados de deslocamento quadrático médio para as amostras BT0, BT5 e BCT5 respectivamente. As cores diferentes nas linhas dos gráficos se devem ao fato de terem sido realizadas múltiplas simulações para que se atingisse o tempo total de simulação.

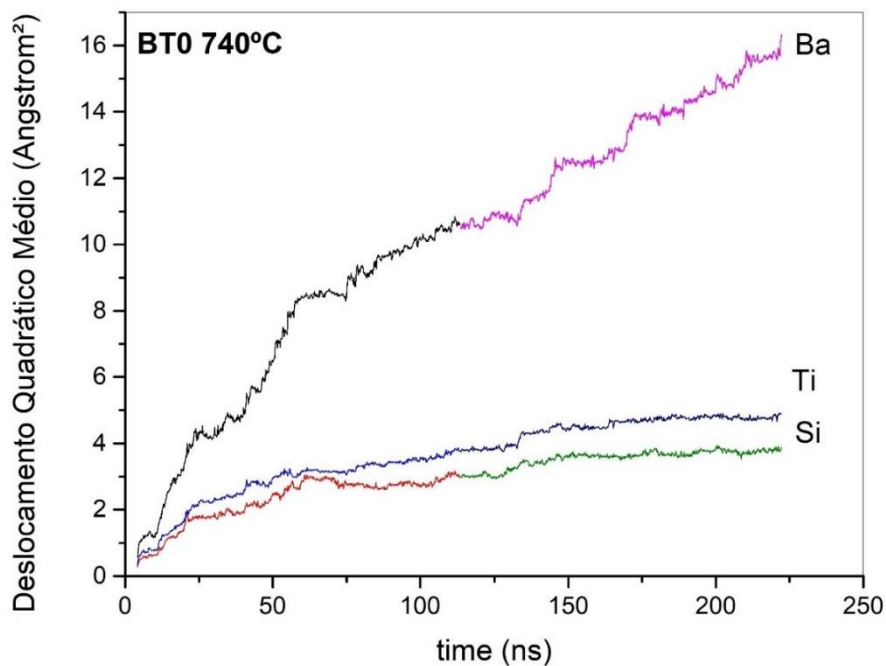


Figura 4.25 – Medidas de deslocamento quadrático médio a 740°C obtidas para o vidro BT0

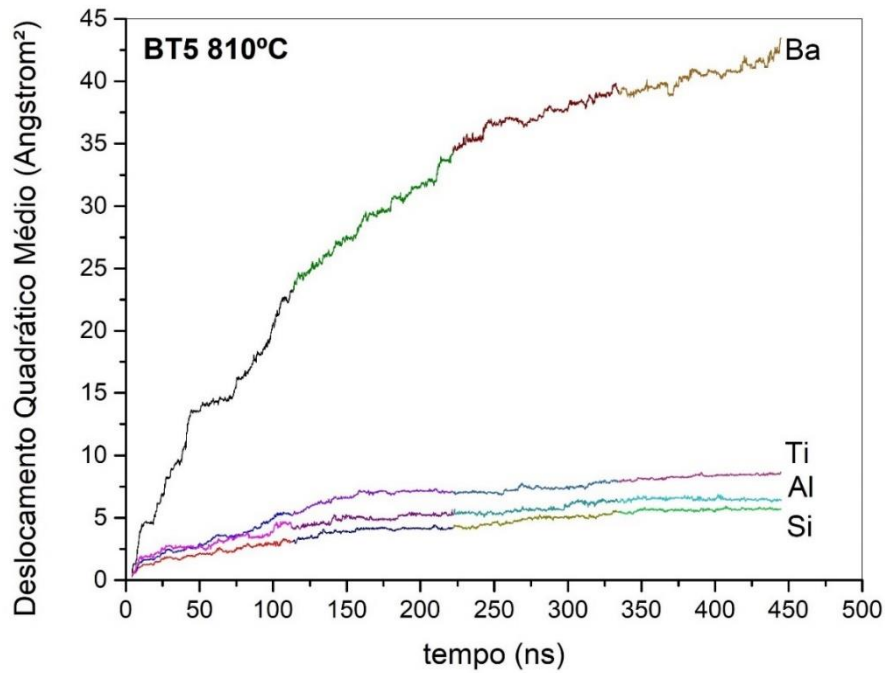


Figura 4.26 - Medidas de deslocamento quadrático médio a 810°C obtidas para o vidro BT5

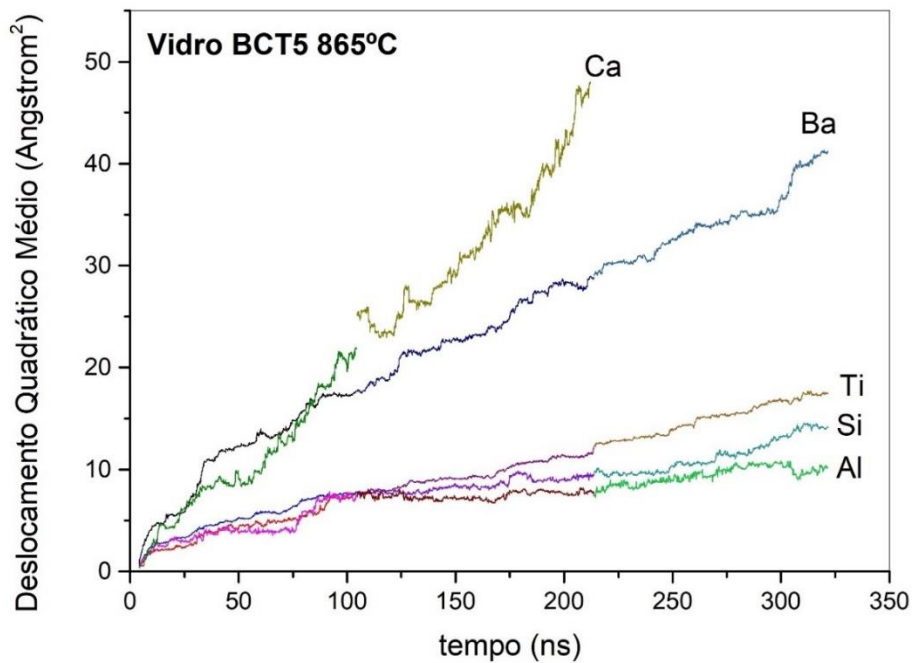


Figura 4.27 - Medidas de deslocamento quadrático médio a 865°C obtidas para o vidro BCT5

A partir dos dados de deslocamento quadrático podemos observar que para todos os vidros existe uma diferença de deslocamento entre os átomos que fazem parte da rede vítrea, no caso Ti, Si e Al e os átomos que atuam como modificadores da rede, no caso Ba e Ca.

Os átomos modificadores apresentam uma difusividade superior aos átomos formadores de rede, o que faz sentido, dado que esses átomos estão presos à rede e dependem de uma energia muito maior para se desprenderem.

Não foi possível identificar uma diferença significativa entre as mobilidades dos átomos nos diferentes vidros em função da adição de alumina, principalmente devido às diferentes temperaturas de cristalização. Uma sugestão para trabalhos futuros seria realizar esses experimentos em diversas temperaturas para uma melhor comparação dos dados.

Usando a função embutida dentro do programa Lammmps, foi possível calcular a função de distribuição radial para as amostras, e o resultado é mostrado na figura 4.28.

A partir desse resultado, é possível observar que há uma variação na intensidade do pico em  $1,6\text{\AA}$  com o pico em aproximadamente  $1,8\text{\AA}$ . O primeiro pico é consistente com o comprimento da ligação Si-O, enquanto o segundo pico é formado por uma combinação das ligações Ti-O e Al-O, e o aumento na intensidade desse pico é consistente com o aumento de átomos de alumínio no sistema.

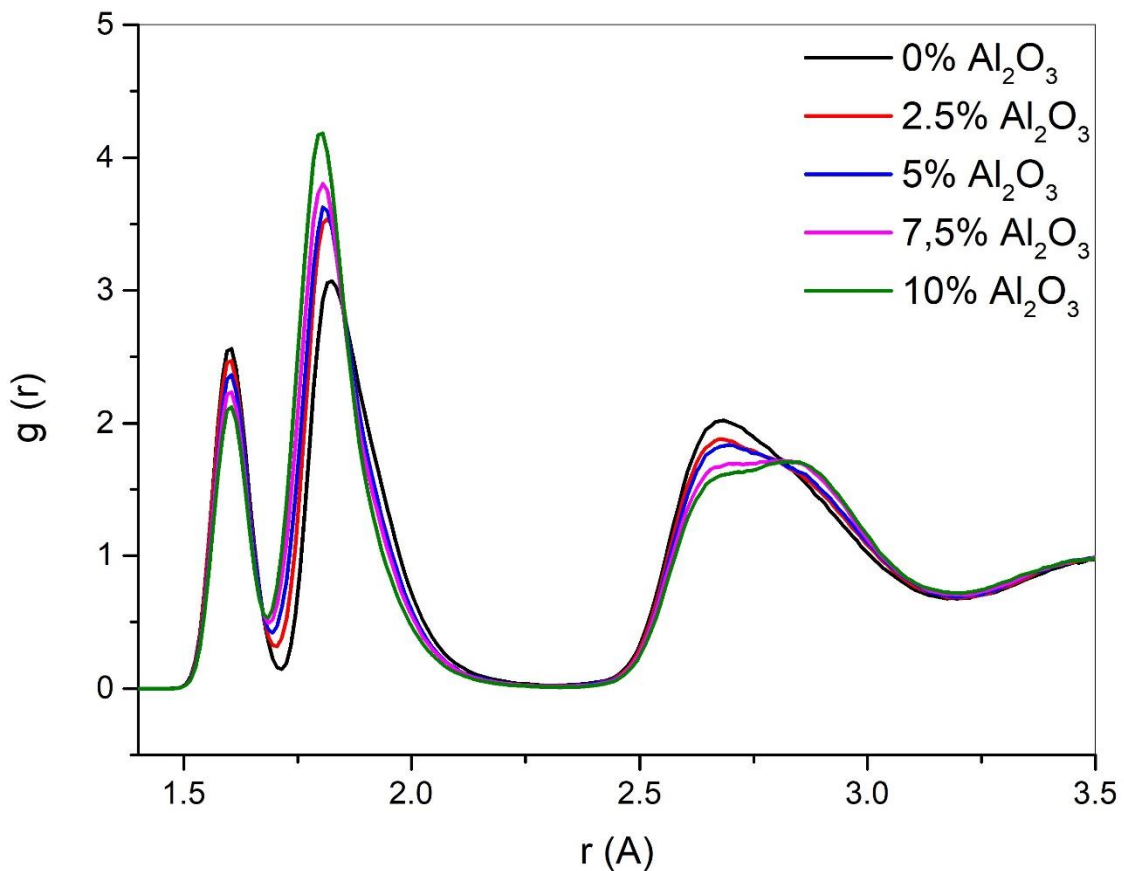


Figura 4.28 – Função de distribuição radial total  $g(r)$  das amostras simuladas

A partir desse resultado, foi possível determinar o pico e o comprimento máximo das ligações para cada par de átomos. Utilizando essas informações, foi possível calcular os oxigênios ponteantes e a coordenação dos átomos no sistema usando um programa em C++. O valor utilizado para os cálculos foi escolhido no máximo da função de distribuição radial para cada um dos pares. A figura 4.29 contém a distribuição radial para todos os pares de átomos no vidro BT5, o mesmo cálculo também foi feito para os outros vidros.



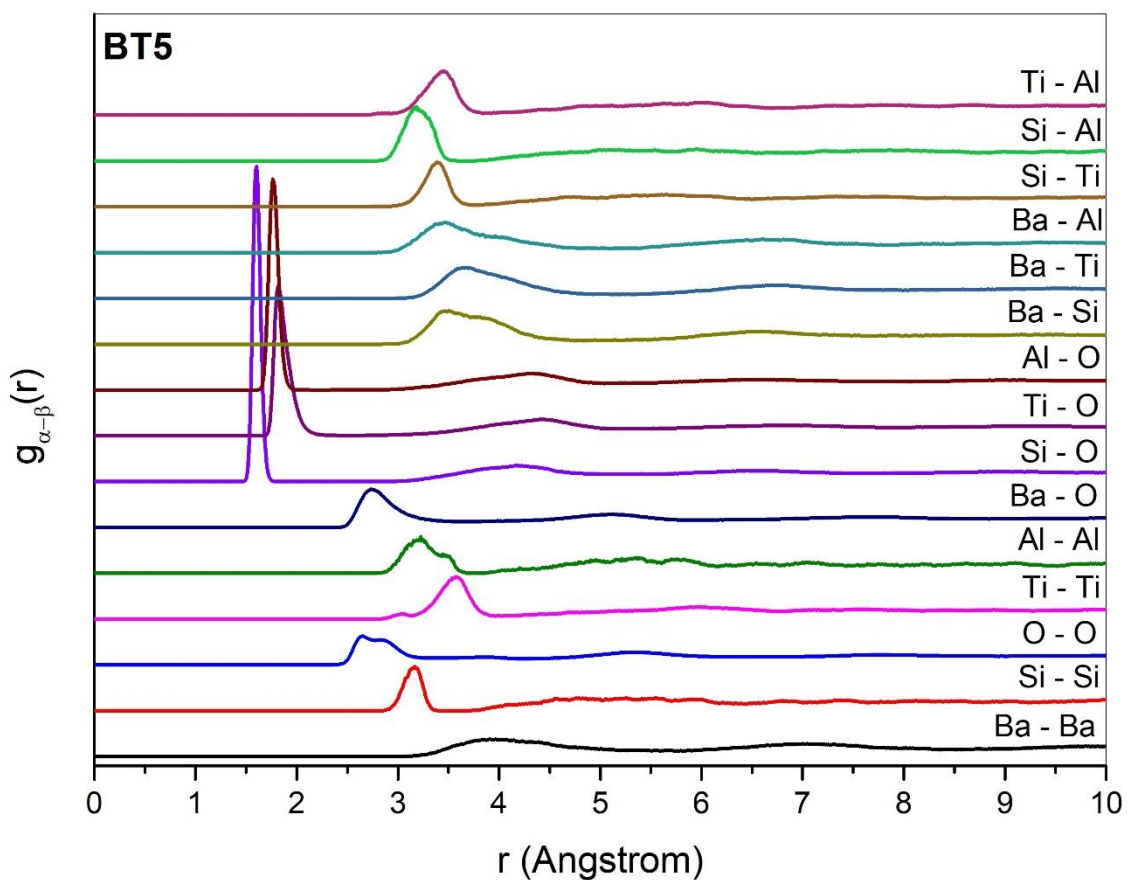


Figura 4.29 – Funções de distribuição radial parciais para o vidro BT5

Devido à natureza dos cálculos, apenas os comprimentos das ligações com O são necessários, e os resultados são mostrados na tabela 4.3. Não foi encontrada diferença significativa entre os valores dos comprimentos de ligação para as diferentes composições de vidro. O primeiro cálculo realizado foi obter a quantidade total de oxigênios ponteantes em cada sistema e a porcentagem de cada uma das diferentes configurações desses. Os resultados estão mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Distâncias de ligação obtidas

|  | <b>Si - O</b> | <b>Ti - O</b> | <b>Al - O</b> | <b>Ba - O</b> | <b>Ca - O</b> | <b>O - O</b> |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| <b>Máxima distância de ligação (Å)</b> | 1.90          | 2.73          | 2.50          | 2.92          | 2.70          | 3.30         |

Tabela 4.4 – Oxigênios ponteantes e não-ponteantes totais e parciais

|                     | <b>BT0</b> | <b>BT2,5</b> | <b>BT5</b> | <b>BT7,5</b> | <b>BT10</b> | <b>BCT0</b> | <b>BCT5</b> |
|---------------------|------------|--------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>BO%</b>          | 64.30      | 66.50        | 72.00      | 75.60        | 78.70       | 65.10       | 72.60       |
| <b>NBO%</b>         | 35.70      | 33.50        | 27.90      | 24.30        | 21.30       | 34.90       | 27.40       |
| <b>Si - O - Si%</b> | 1.90       | 2.10         | 2.20       | 1.70         | 1.70        | 1.80        | 2.10        |
| <b>Si - O - Ti%</b> | 21.60      | 18.00        | 16.80      | 15.90        | 13.80       | 21.40       | 17.10       |
| <b>Si - O - Al%</b> | 0,00       | 2.60         | 4.90       | 7.30         | 9.10        | 0,00        | 5.00        |
| <b>Ti - O - Ti%</b> | 40.80      | 35.30        | 31.90      | 28.30        | 24.90       | 42.00       | 32.20       |
| <b>Ti - O - Al%</b> | 0,00       | 7.80         | 15.00      | 18.90        | 23.60       | 0,00        | 14.70       |
| <b>Al - O - Al%</b> | 0,00       | 0.50         | 1.20       | 3.50         | 5.60        | 0,00        | 1.50        |
| <b>Si - O - Ba%</b> | 1.70       | 1.60         | 1.50       | 0.80         | 0.90        | 0.80        | 0.70        |
| <b>Si - O - Ca%</b> | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 5.20        | 4.00        |
| <b>Ti - O - Ba%</b> | 16.90      | 15.90        | 13.10      | 11.60        | 9.60        | 9.00        | 6.60        |
| <b>Ti - O - Ca%</b> | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 9.80        | 7.70        |
| <b>Al - O - Ba%</b> | 0,00       | 0.90         | 1.70       | 2.00         | 2.30        | 0,00        | 0.80        |
| <b>Al - O - Ca%</b> | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0,00        | 0.80        |
| <b>Ba - O - Ba%</b> | 0,00       | 0.12         | 0.03       | 0.03         | 0.03        | 0.03        | 0,00        |
| <b>Ca - O - Ca%</b> | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0.03        | 0.03        |
| <b>Ba - O - Ca%</b> | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0.10        | 0.03        |
| <b>Si - O - O%</b>  | 12.90      | 11.60        | 8.70       | 7.20         | 5.80        | 7.40        | 5.40        |
| <b>Ti - O - O%</b>  | 4.20       | 3.30         | 2.70       | 2.40         | 2.40        | 2.50        | 1.60        |
| <b>Al - O - O%</b>  | 0,00       | 0.06         | 0.15       | 0.20         | 0.20        | 0,00        | 0.03        |
| <b>Ba - O - O%</b>  | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0,00        | 0,00        |
| <b>Ca - O - O%</b>  | 0,00       | 0,00         | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0,00        | 0,00        |

A partir dos valores da Tabela 4.4, é possível observar um aumento na porcentagem de BO, indicando que os átomos de Al estão ligando à estrutura polimérica vítrea e aumentando a conectividade, o que poderia explicar o aumento na temperatura de transição vítrea.

Ao analisar os valores para o vidro com 0% de  $Al_2O_3$ , fica claro que o Ti é o principal formador de vidro para essa composição de vidro. Estudos anteriores não mostraram uma composição com uma quantidade tão baixa de  $SiO_2$ , então esse resultado confirma isso.

Com a adição de alumina, há uma diminuição consistente nas ligações Ti - O - Ti e nas ligações Si - O - Ti, ambas reduzindo para cerca da metade de seu valor original, para formar as ligações de Al. As ligações Si - O - Al são proporcionais à quantidade desses átomos em relação uns aos outros no sistema, então o resultado é esperado, já para as ligações Ti - O - Al percebe-se um aumento mais acentuado desse tipo de ligação no vidro BT5, e depois um aumento menos acentuado. Isso pode indicar que há uma saturação da entrada de alumínio ligados a titânio nessa rede.

Para as ligações Si - O - Si, a diminuição é menor em termos relativos, o que poderia implicar na existência de uma rede baseada em silício separada que é menos afetada pela adição de alumina.

Ao observarmos os oxigênios não-ponteantes, ligados especialmente ao Ba, vemos que para o Ti, existe uma tendência consistente de diminuição dessa ligação, consistente com a diminuição do valor total, no entanto para as ligações Si - O - Ba existe uma redução súbita do valor para o vidro BT7,5, indicando um aumento maior na conectividade da rede de silício nessa composição.

A presença de ligações com dois oxigênios também pode estar relacionada à menor conectividade da rede, o que explicaria porque elas diminuem com a adição de Al.

Para os vidros com a presença de Ca, não foi identificada uma modificação significativa do comportamento entre os formadores vítreos, no entanto percebe-se uma preferência de ligações terminais da rede, especialmente com os átomos de Si e Ti, pois os valores são equivalentes ou maiores às ligações de Ba. Isso pode estar relacionado à maior mobilidade do átomo de Ca.

Para investigar mais a fundo a estrutura desses vidros, utilizando as informações do número de coordenação, foi possível calcular a conectividade ou os valores  $Q_n$ , como são conhecidos na literatura. A presença simultânea de 3 formadores de vidro apresenta um desafio em definir o que os valores  $Q_n$  significam neste contexto. Para este trabalho, determinamos que a rede vítrea é composta por átomos de Ti, Si e Al conectados entre si por meio de oxigênios ponteantes. Neste contexto, os oxigênios não-ponteantes são aqueles com pelo

menos 1 conexão com um átomo de Ba, que está fora da rede como um modificador de vidro.

Portanto, calculamos os valores  $Q_n$  para o titânio considerando uma rede Ti - (Ti, Si, Al) e para o silício considerando uma rede Si - (Si, Ti, Al). Os valores são mostrados nas figuras 4.30 e 4.31. O tamanho das barras reflete a porcentagem das ligações totais disponíveis para cada átomo com o respectivo átomo mostrado em cores, o que significa que a soma de todas as barras totalizaria 100%. Para a rede de titânio, o valor de  $Q_0$  e  $Q_1$  foi respectivamente igual a zero e muito próximo de zero, e, portanto, não foram incluídos nos gráficos.

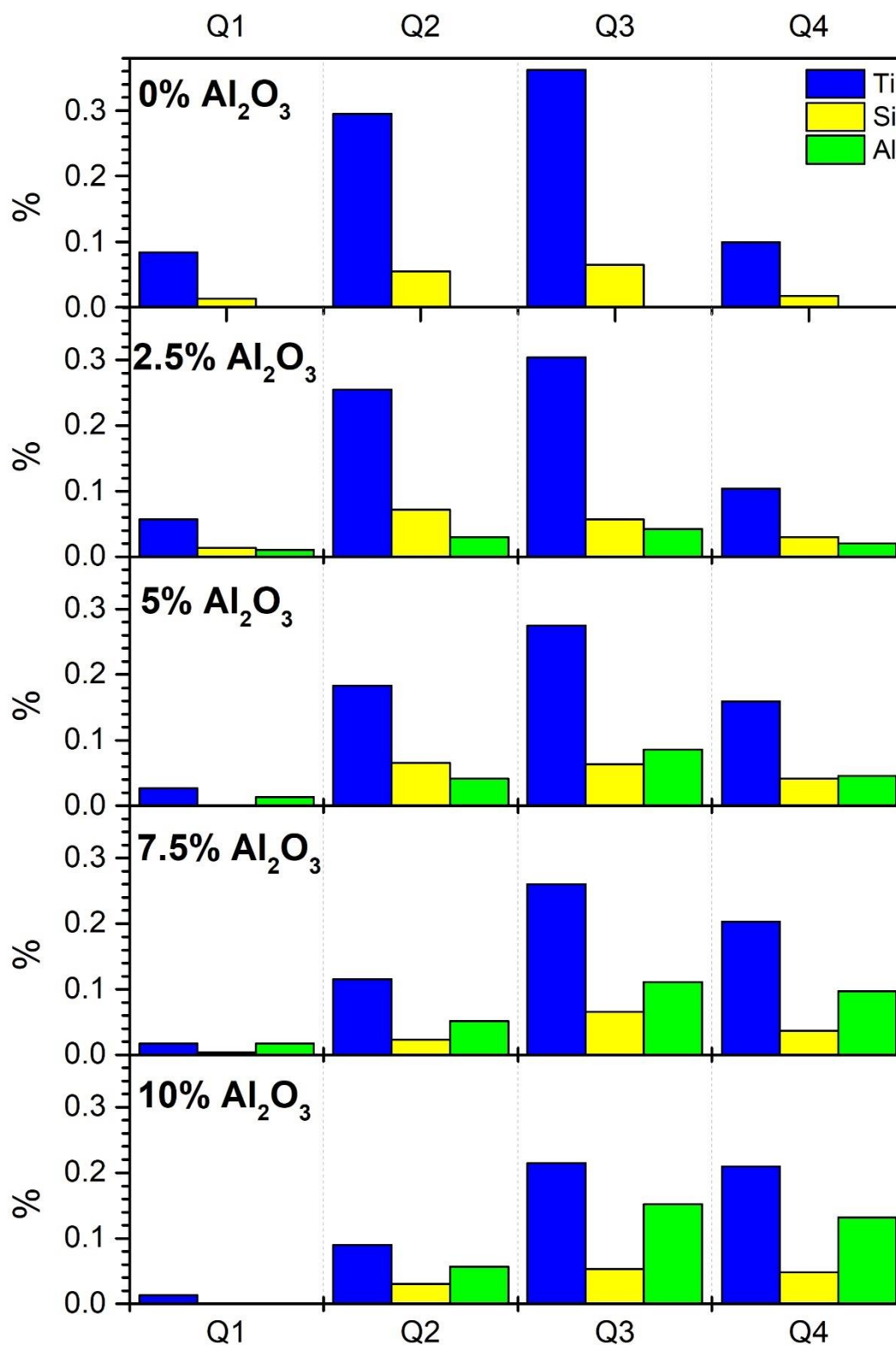


Figura 4.30 – Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o silício a partir dos dados de simulação dos vidros sem a adição de Ca.

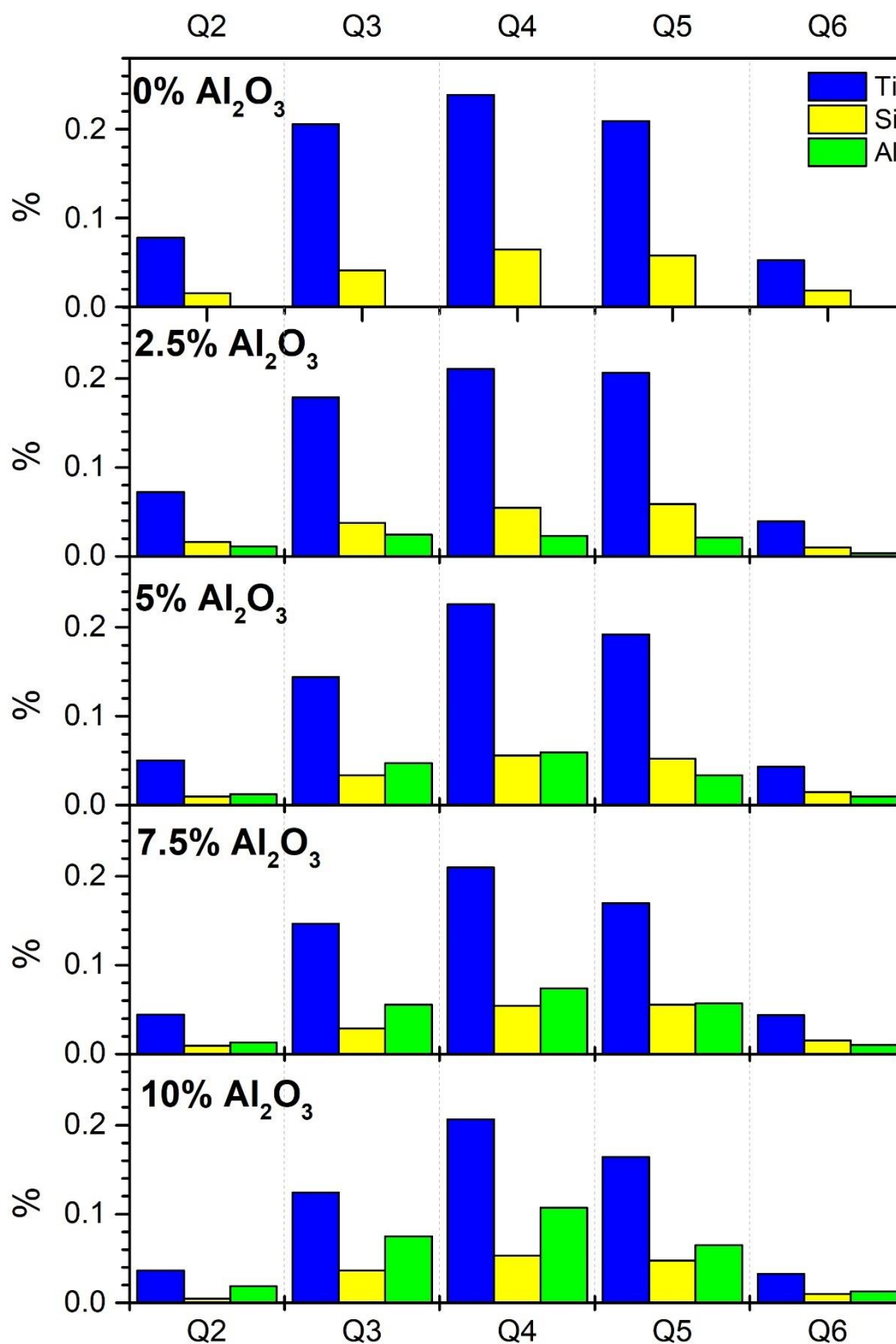


Figura 4.31 – Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o titânio a partir dos dados de simulação dos vidros sem a adição de Ca

Para a rede de silício, podemos ver que a adição de alumina está aumentando a conectividade da rede ao deslocar ligeiramente o equilíbrio para valores de  $Q_n$  mais altos.

Também é perceptível que os átomos de Al estão se ligando preferencialmente aos silícios de valores  $Q$  mais altos. Aos 2,5% de  $Al_2O_3$ , os valores para as ligações de Al e Si são quase iguais, mesmo havendo muito menos átomos de Al. Aos 5%, para o  $Q_3$ , as ligações de Al já ultrapassaram as ligações de Si, e no  $Q_4$  elas são iguais. À medida que continuamos aumentando o teor de  $Al_2O_3$ , o sistema se desloca ainda mais para as ligações de  $Q_4$ , indicando que os átomos de silício estão se distanciando cada vez mais dos átomos de Ba. Também vemos uma redução abrupta do valor total das ligações  $Q_2$  quando o conteúdo de alumina atinge 7,5%, fato consistente com a análise dos dados das ligações de oxigênio (Tabela 4.4).

Para a rede de titânio, vemos um padrão semelhante, embora para o Ti os átomos de Al não se liguem tão preferencialmente quanto o Si aos valores de  $Q_n$  mais altos, ligando-se primeiro aos titânios  $Q_2$  e  $Q_3$ . Isso pode ser uma confirmação de que o alumínio não está interferindo tanto nas ligações Ti - O - Ba como nas ligações Si - O - Ba, como visto nas ligações de oxigênio (Tabela 4.4).

Os mesmos procedimentos foram adotados para obter os valores de conectividade para os vidros com a presença de Ca. As figuras 4.32 e 4.33 apresentam estes resultados, comparados com os vidros com proporção equivalente de alumina e sem Ca:

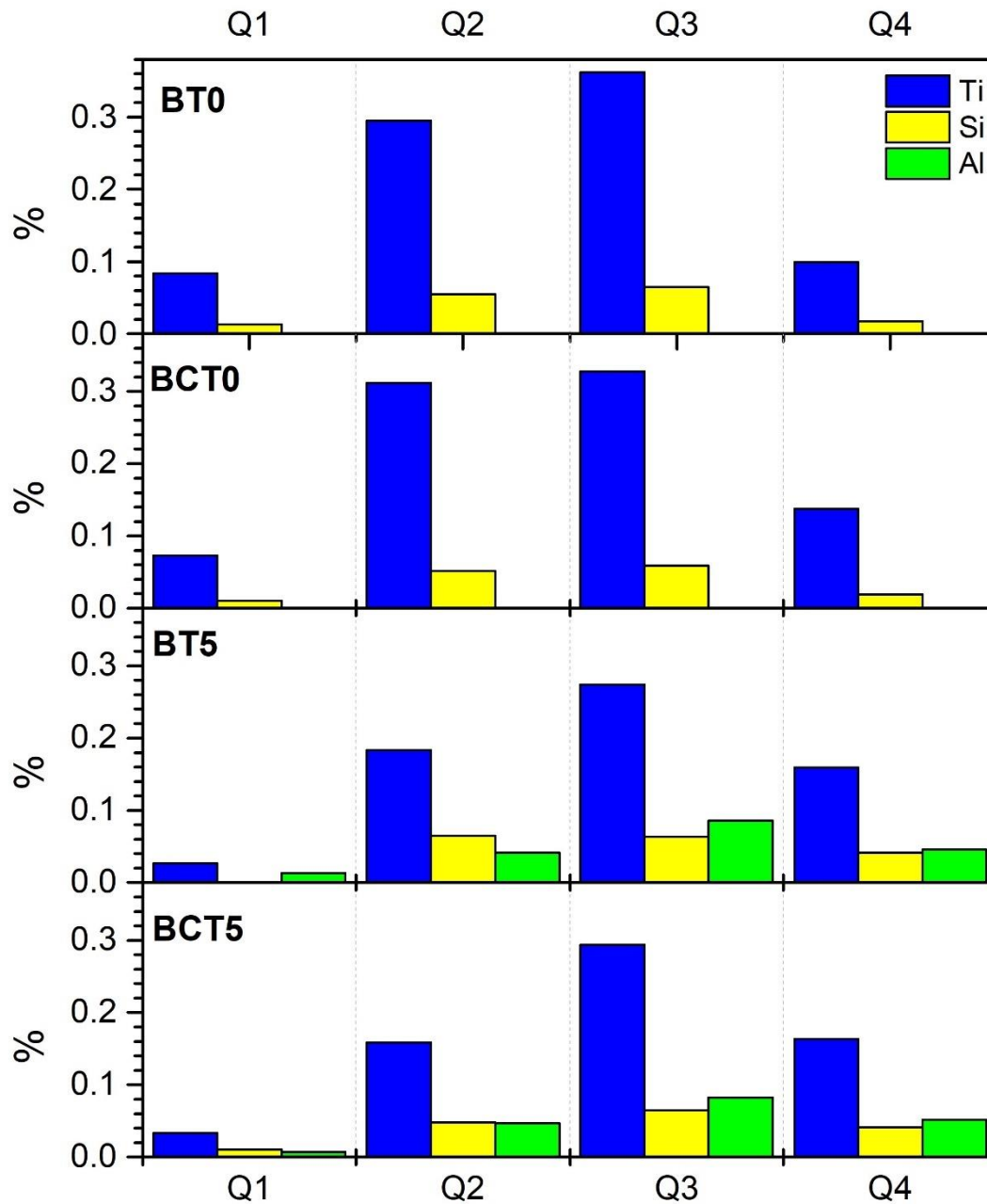


Figura 4.32 - Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o silício a partir dos dados de simulação para os vidros com 0% e 5% de  $Al_2O_3$  com e sem a presença de Ca



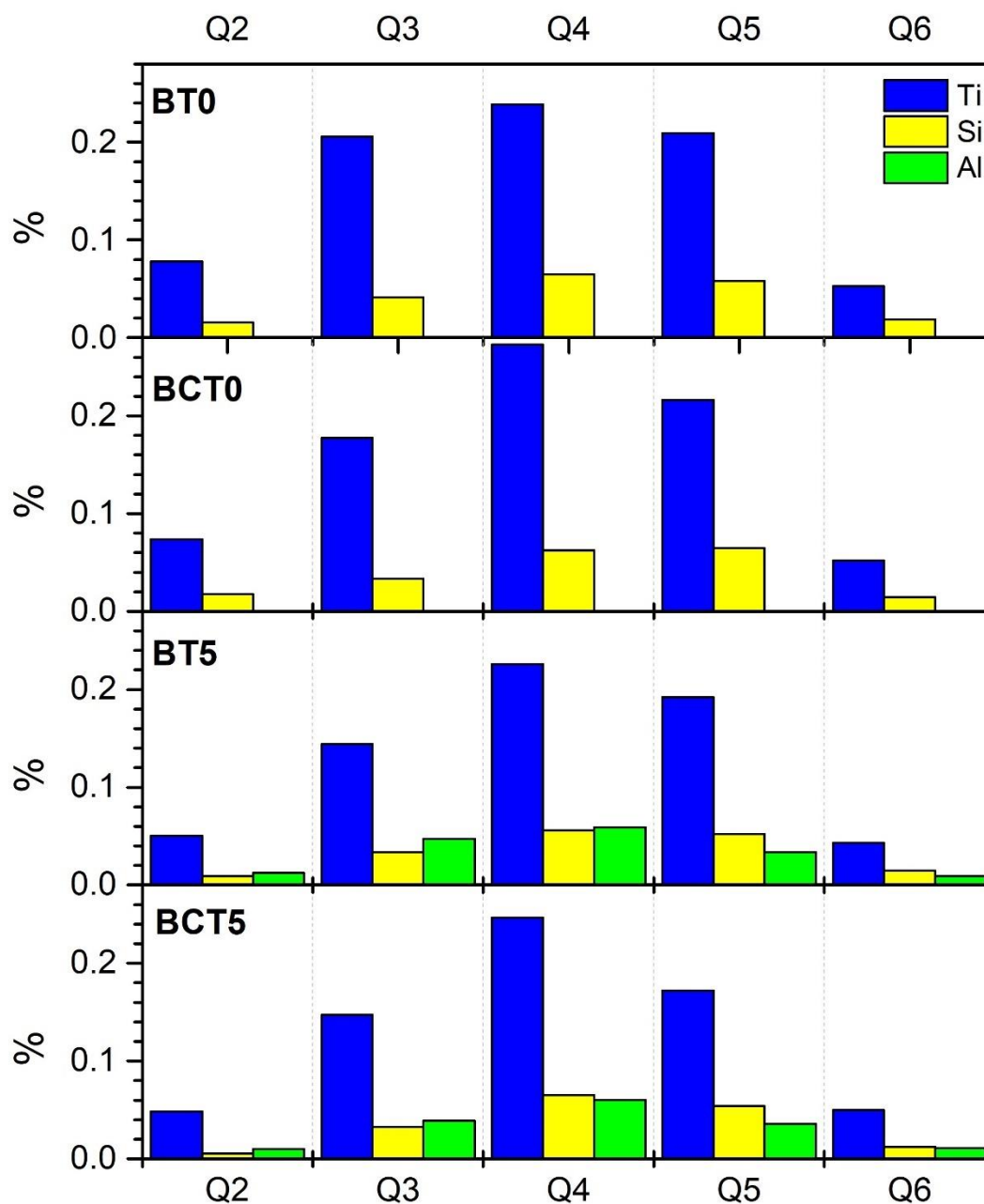


Figura 4.33 - Dados de conectividade ( $Q_n$ ) medidos para o titânio a partir dos dados de simulação para os vidros com 0% e 5% de  $Al_2O_3$  com e sem a presença de Ca

Considerando a rede do Si, mostrada na figura 4.32, para os vidros sem a presença de alumina, podemos ver um aumento das conexões do tipo Q2 e uma diminuição das conexões do tipo Q3, indicando que o Ca pode estar causando uma diminuição da conectividade total da rede, no entanto a proporção

entre as ligações com Ti e Si permaneceram constantes, indicando que o Ca não alterou significativamente as ligações Si – O – Ti, como pode ser visto na tabela 4.4.

Com a adição de alumina, ou seja, comparando os vidros BT5 e BCT5, percebe-se um pequeno deslocamento das ligações com Si que estavam em uma configuração Q2 para a configuração Q1. Essa pequena diferença não leva a uma sugestão de que o Ca esteja modificando significativamente a rede do Si.

Para a rede do Ti, quando comparamos os vidros BT0 e BCT0 percebemos um aumento de Ti ligados a Q4 e uma diminuição dos Ti ligados a Q3. Esse dado aponta para um aumento de conectividade, porém ao somarmos essas duas contribuições ainda assim o efeito final é de uma diminuição da conectividade total da rede, como indicado na tabela 4.4. Também para a rede do Ti não se verifica uma modificação da proporção de ligações entre Ti e Si para os vidros sem Al.

Comparando agora os vidros com a presença de alumina BT5 e BCT5, para a rede do Ti, vemos uma mudança na proporção entre as ligações de Al e Si em Q4, esse dado corrobora com a pequena diminuição das ligações Ti – O – Al (0,3%) e um aumento das ligações Ti – O – Si (0,3%), no entanto mais dados serão necessários para confirmar se o Ca causa uma diferença na evolução da rede com a adição de Al.

Para tentar entender se há uma influência dessa configuração na formação de fresnoita versus BT, os resultados para os átomos de titânio dos vidros sem a presença de Ca foram subdivididos para mostrar cada coordenação (4, 5 ou 6) separadamente.

A coordenação dos átomos de Ti na fresnoita é 5 e no BT a coordenação é 6. Portanto, deve haver uma modificação na estrutura desses átomos de Ti com a adição de Al que favorece a formação de BT ou dificulta a formação de fresnoita. A Figura 4.34 mostra para cada coordenação dos átomos de titânio, a porcentagem de cada átomo que é o vizinho mais próximo deste titânio, ou seja, qual porcentagem de cada átomo no sistema compartilha uma ligação de oxigênio do Ti, separada pela coordenação do Ti.

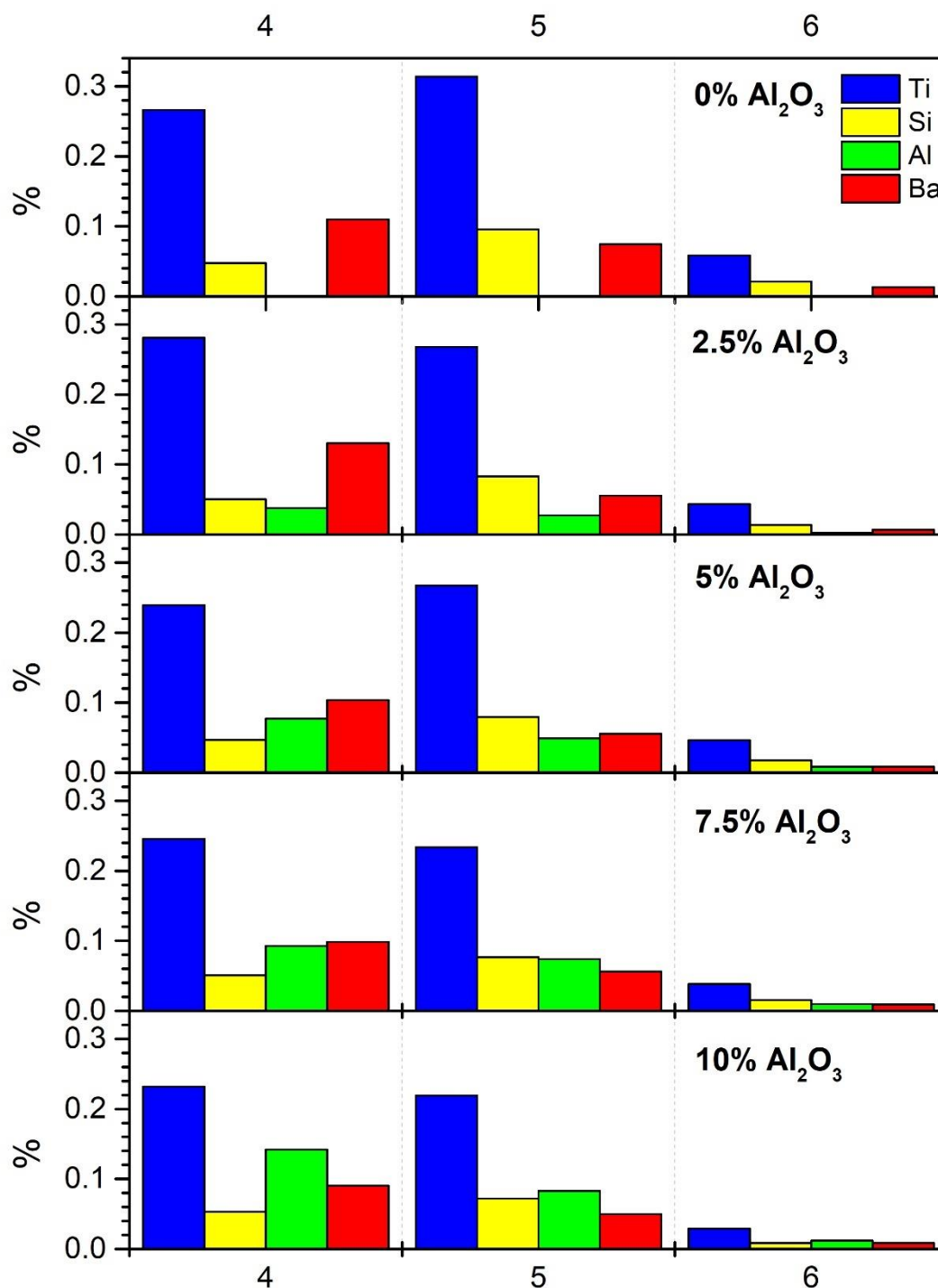


Figura 4.34 – Medidas das ligações na vizinhança do Titânio em função da coordenação

Observando os vizinhos de titânio em função da coordenação do titânio, podemos ver que, com o aumento do teor de alumina, há uma diminuição na

proporção de titânio ligado a outros átomos, mas não igualmente para todos os casos.

Para o titânio tetracoordenado, podemos ver que o aumento das ligações Al - O - Ti cresce mais rapidamente do que para outras coordenações, com as ligações de alumínio ultrapassando as ligações de silício em 5% de teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesta concentração, ainda existem mais átomos de Si do que átomos de Al no material, então o fato de as ligações de Al terem ultrapassado as de Si significa que o alumínio se liga preferencialmente ao titânio tetracoordenado.

Quando olhamos para as ligações de Bário, isso indica que este é um titânio situado na extremidade de uma cadeia. Para todas as concentrações de alumina, podemos ver que as ligações de Ba são maiores para o titânio tetracoordenado, o que significa que o titânio tetracoordenado tem mais probabilidade de estar na extremidade da cadeia vítrea.

Para o titânio pentacoordenado, o resultado é ligeiramente diferente. Podemos ver que a proporção de ligações de Al e Si segue o mesmo padrão que a concentração de Al no sistema. Mas para essa coordenação, as ligações de Ba estão diminuindo mais rapidamente do que as outras, o que significa que a adição de alumina provavelmente está empurrando os titânios pentacoordenados mais para dentro da cadeia, longe do Ba. Isso poderia ser uma das razões pelas quais a adição de alumina está dificultando a formação de fresnoita. Além disso, quando comparado com o titânio hexacoordenado, embora sua proporção seja muito menor que a dos titânios tetracoordenados e pentacoordenados, o comportamento é ligeiramente diferente. O alumínio não se liga tanto a eles, visto que as ligações de Al só ultrapassaram as ligações de Si em 10% de teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, para o titânio hexacoordenado, a proporção de ligações de Ba apresenta uma menor variação, o que significa que o alumínio provavelmente não está interferindo tanto na proximidade com Ba aqui, e, portanto, não está dificultando a formação de BT tanto quanto fresnoita.

A figura 4.35, obtida utilizando o software O.V.I.T.O. mostra um corte da estrutura do vidro BT5, onde podem ser vistos titânios com diferentes coordenações:

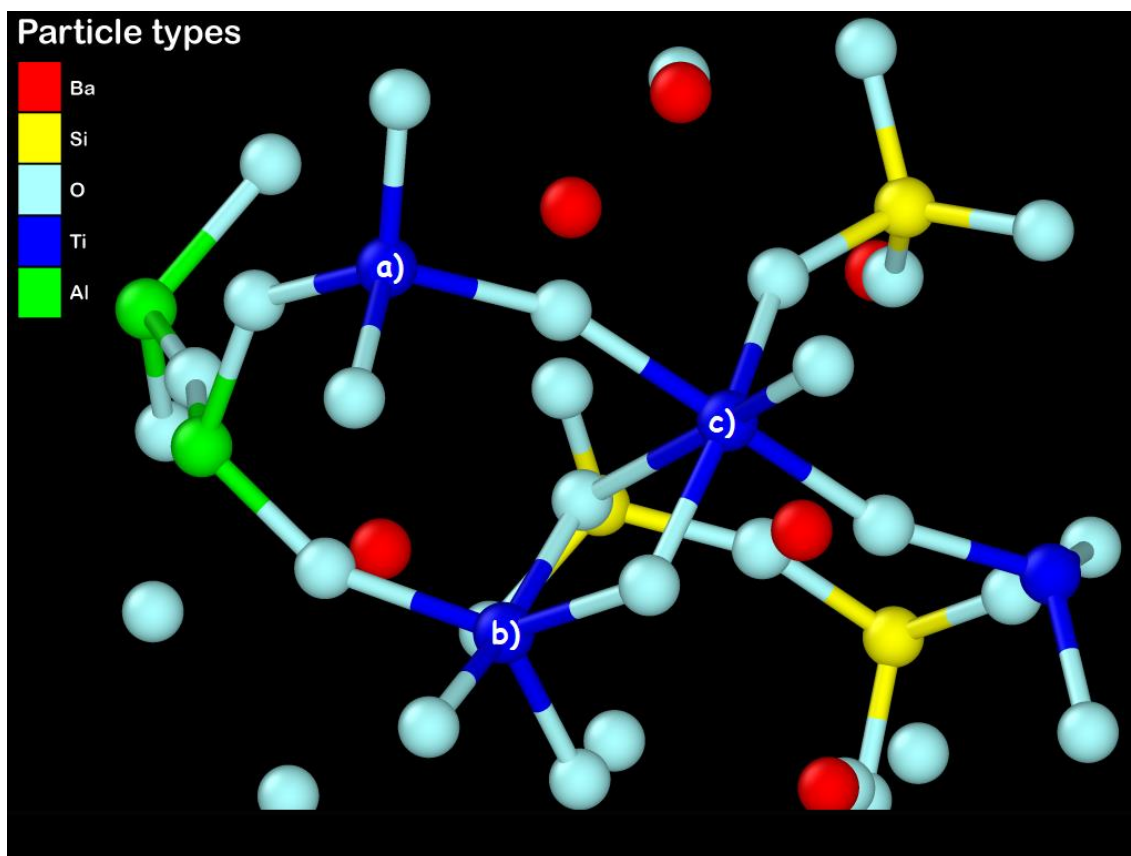


Figura 4.35 – Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, indicados estão: a) um titânio tetracoordenado, b) um titânio pentacoordenado e c) um titânio hexacoordenado.

Finalmente, usando o software A.T.O.M.E.S, a estrutura de anéis dos sistemas de vidro foi calculada. Para calcular os anéis, foi usada a definição de Guttman. Os anéis foram pesquisados usando todos os átomos como nós e com uma distância de corte de  $2,73\text{\AA}$ . Apenas os anéis sem ligações homopolares foram considerados.

A Figura 4.36 mostra os valores calculados para  $RC(n)$ ,  $PN(n)$ ,  $P_{max}(n)$  e  $P_{min}(n)$  para cada um dos sistemas de vidro. O significado e validação desses valores são descritos detalhadamente no trabalho realizado por Le Roux[48]. Para resumir,  $RC(n)$  é o número de anéis de tamanho  $n$  dividido pelo número total de átomos usados para a busca.  $PN(n)$  é a porcentagem de átomos usados na busca onde pelo menos um anel de tamanho  $n$  passa por ele.  $P_{max}(n)$  é a porcentagem de átomos usados na busca onde um anel de tamanho  $n$  é o mais longo que passa por ele,  $P_{min}(n)$  é o mesmo, mas para o anel mais curto. Esses

valores permitem uma melhor visualização da estrutura do anel e sua conectividade.

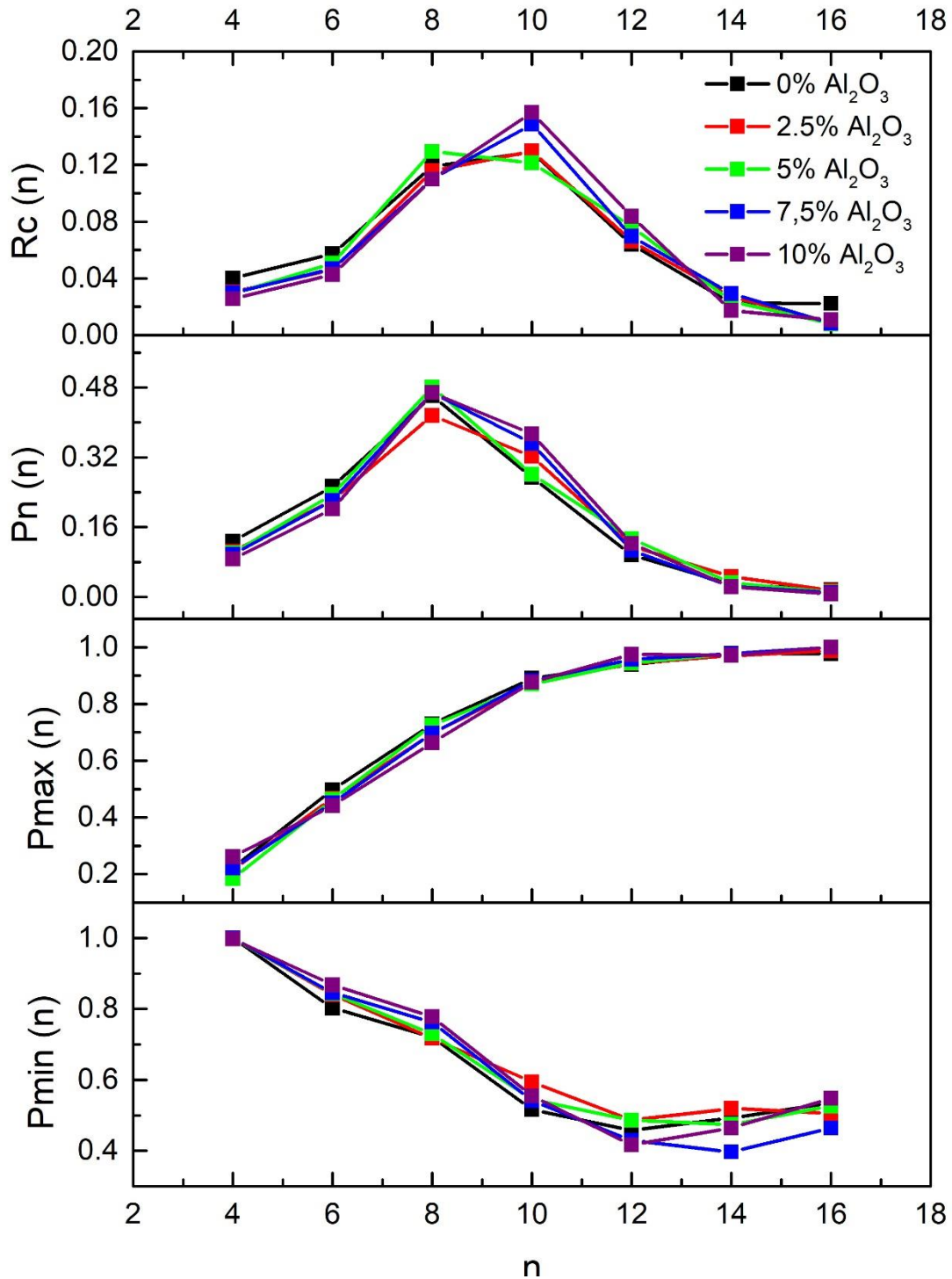


Figura 4.36 – Dados de  $R_c(n)$ ,  $P_n(n)$ ,  $P_{max}(n)$  e  $P_{min}(n)$  obtidos através do software A.T.O.M.E.S para as amostras simuladas

É possível observar na estrutura de anéis que a adição de alumina está aumentando o número total de anéis, fato que apoia a ideia de que a alumina está fortalecendo a conectividade deste vidro.

As figuras 4.37 e 4.38 representam exemplos de anéis de 8 lados e 10 lados identificados no material a partir da associação dos softwares A.T.O.M.E.S e O.V.I.T.O.

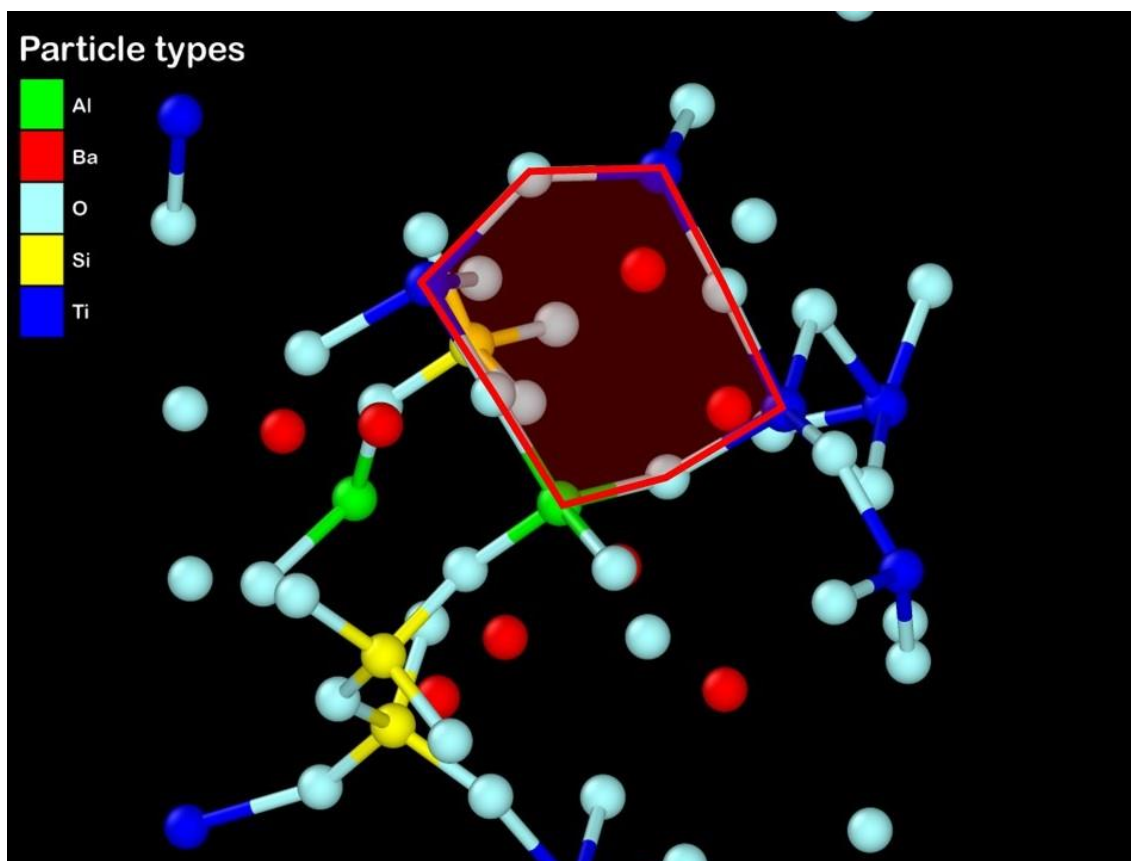


Figura 4.37 - Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, com um anel de 8 lados marcado de vermelho

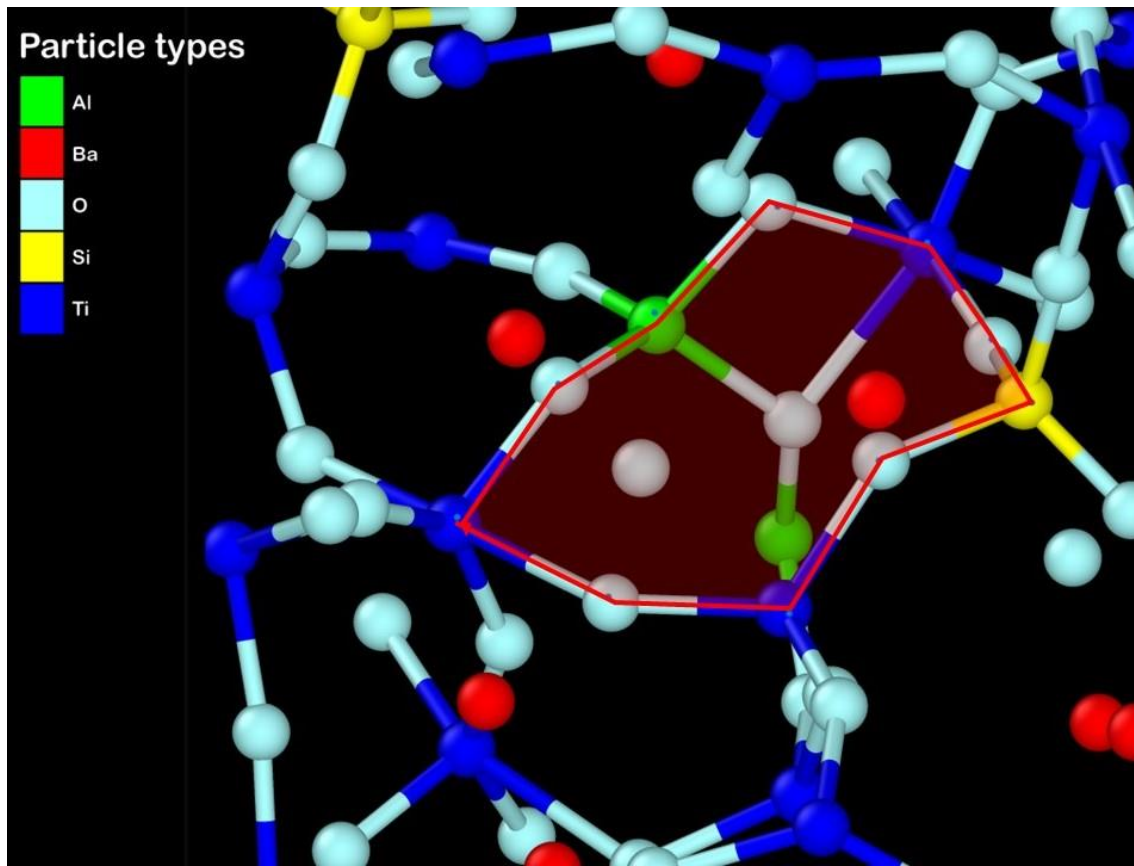


Figura 4.38 - Representação de um corte do vidro BT5 simulado pela dinâmica molecular, com um anel de 10 lados marcado de vermelho

Enquanto o número relativo de anéis  $Rc(n)$  para anéis de 8 e 10 lados é semelhante entre si, o valor de  $Pn(n)$  conta uma história diferente. Há mais átomos formando anéis de 8 lados do que anéis de 10 lados. Isso significa que os anéis de 8 lados estão mais homoganeamente distribuídos entre o material enquanto os anéis de 10 lados tendem a ser mais agrupados. Isso pode ser ainda mais enfatizado pelo valor de  $Pmin(n)$ . A queda acentuada neste valor de anéis de 8 para 10 lados significa que os anéis de 10 lados estão menos conectados à rede principal do que outros. O valor de  $Pmax(n)$  não aumentando tão rapidamente significa que os anéis de 10 lados ainda estão conectados a anéis mais longos.

É intrigante que o valor de  $Rc(n)$  para os anéis de 8 lados seja maior para a concentração de 5% de  $Al_2O_3$ , um fato que coincide com o BT sendo uma rede composta de anéis de 8 lados e a fresnoita sendo uma rede composta por anéis



de 10 lados. Isso poderia ser mais uma peça no quebra-cabeça de porque o BT se forma neste vidro em oposição à fresnoita, mas um estudo mais aprofundados ainda é necessário para confirmar esse dado.

### 4.3 Modelo Termodinâmico

#### 4.3.1 Caso Não-Estequiométrico

Para melhor compreensão do modelo proposto, antes de fazer o cálculo para o líquido super resfriado, em um processo de aquecimento, de forma semelhante ao processo realizado para vidros estequiométricos, fica mais claro analisar o processo durante o processo de resfriamento. A figura 4.39 exemplifica esse processo:

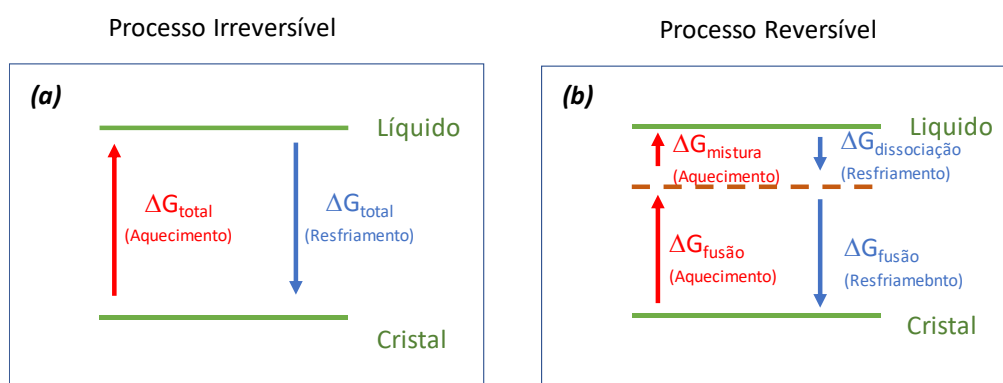


Figura 4.39 - Desenho esquemático representando as entalpias durante os processos de aquecimento e resfriamento para mudança de fase entre líquido e sólido para cristalização não estequiométrica, em processos de aquecimento (vermelho) e resfriamento (azul). (a) representação do processo espontâneo irreversível e (b) representação dos dois processos irreversíveis que podem substituir o processo irreversível.

O processo espontâneo irreversível que ocorre durante o processo de resfriamento está representado na figura 4.39(a). Este processo é impossível de ser calculado, uma vez que a termodinâmica somente pode calcular processos reversíveis. Desta forma, podemos substituir o processo da figura 4.39(a) por

dois processos reversíveis. No primeiro processo, o vidro original (“parent glass”) se separa em um vidro residual e uma composição estequiométrica do cristal (dissociação). Em um segundo processo, a composição estequiométrica solidifica, ficando circundada pelo vidro residual líquido.

Para o nosso cálculo, faremos o processo de aquecimento (processo inverso ao descrito no parágrafo anterior. Neste processo, partimos de um líquido com cristais solidificados circundados por um vidro com composição diferente ao vidro final a ser obtido. Em um primeiro processo reversível, ocorre a fusão dos cristais, seguido por outro processo, também reversível, de mistura entre a fase líquida dos cristais fundidos e o vidro residual, formando o vidro original.

Assumindo que o líquido original resulta em  $x$  moles de cristais, podemos quantificar os dois processos reversíveis durante o aquecimento como:

$$x \langle xtal \rangle \rightarrow x(xtal); x \text{ mols transformados em líquido} = x\Delta H_{fusão} \quad 4.1$$

$$x(xtal) + y \text{ Líquido Residual (LR)} = \Delta H_{mistura} \quad 4.2$$

Desta forma, somando estes dois processos, obtemos o mesmo valor de  $\Delta H_{total}$  do processo irreversível, para formar 1 mol do vidro original (pois a entalpia é uma função de estado):

Processo final:

$$x \langle xtal \rangle + x(xtal) + yL_{LR} \rightarrow x(xtal) + \text{Líquido} = x\Delta H_{fusão} + \Delta H_{mistura} \quad 4.3$$

Ou ainda, podemos reescrever a reação anterior, tomando o  $\Delta H_{total}$  como a diferença entre produtos e reagentes:

$$x \langle xtal \rangle + y L_{LR} \rightarrow \text{Líquido} \Rightarrow x \Delta H_{fusão} + \Delta H_{mistura} = \Delta H_L(T) - x \Delta H_{cristal}(T) - y \Delta H_{LR}(T) \quad 4.4$$

Portanto, considerando estes dois processos reversíveis:

$$\Delta H_{Total} = \Delta H_L(T) - \Delta H_{cristal}(T) - \Delta H_{LR}(T) \quad 4.5$$

Mas podemos, da mesma forma como foi feito para vidros estequiométricos, calcular  $\Delta H_{Líquido}(T)$ ,  $\Delta H_{Cristal}(T)$  e  $\Delta H_{LR}(T)$  por meio da equação de Kirchhoff:

$$\Delta H_{Líquido}(T) = \Delta H_{Líquido}(T_m) + \int_{T_m}^T C_{p_{Líquido}} dT \quad 4.6$$

$$\Delta H_{Cristal}(T) = \Delta H_{Cristal}(T_m) + \int_{T_m}^T C_{p_{Cristal}} dT \quad 4.7$$

$$\Delta H_{LR}(T) = \Delta H_{LR}(T_m) + \int_{T_m}^T C_{p_{LR}} dT \quad 4.8$$

Desta forma, voltando na equação 4.6, e substituindo as equações 4.7, 4.8 e 4.9, obtemos:

$$\Delta H_{Total}(T) = [\Delta H_{Liquido}(T_m) - x\Delta H_{Cristal}(T_m) - y\Delta H_{LR}(T_m)] - \int_T^{T_m} (Cp_{Liquido} - xCp_{Cristal} - yCp_{LR}) dT \quad 4.9$$

Entretanto, esta entalpia é o resultado de  $x$  moles de cristais sendo fundidos. Desta forma, para obter a entalpia para formação/fusão de 1 mol de cristais, é preciso dividir por  $x$  moles. Assim, a entalpia por mol de cristais é:

$$\Delta H_{Total}^{mol}(T) = \frac{\Delta H_{Total}(T)}{x} = \frac{1}{x} \left\{ [\Delta H_{Liquido}(T_m) - x\Delta H_{Cristal}(T_m) - y\Delta H_{LR}(T_m)] - \int_T^{T_m} (Cp_{Liquido} - xCp_{Cristal} - yCp_{LR}) dT \right\} \quad 4.10$$

Para a entropia, de forma análoga:

$$\Delta S_{Total}^{mol}(T) = \frac{\Delta S_{Total}(T)}{x} = \frac{1}{x} \left\{ \left[ \frac{\Delta H_{Liquido}(T_m)}{T_m} - x \frac{\Delta H_{Liquido}(T_m)}{T_m} - y \frac{\Delta H_{Liquido}(T_m)}{T_m} \right] - \int_T^{T_m} \left( \frac{Cp_{Liquido} - xCp_{Cristal} - yCp_{LR}}{T} \right) dT \right\} \quad 4.11$$

Desta forma, a energia livre de gibbs para este processo, por mol de cristais formados/fundidos é:

$$\Delta G_{Total}^{mol}(T) = \Delta H_{Total}^{mol}(T) - T\Delta S_{Total}^{mol}(T) \quad 4.12$$

### 4.3.2 Dados da Dinâmica Molecular

Para a aplicação do modelo descrito, é necessário conhecer a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e a capacidade calorífica ( $C_p(T)$ ) dos reagentes envolvidos. Como estamos lidando com vidros não estequiométricos, o vidro residual apresenta uma composição diferente do cristal formado. Os cálculos foram desenvolvidos para a formação de fresnoita e BT nos vidros BT0 e BT5.

Primeiramente, para o vidro BT0, temos uma estequiometria que pode ser dada por  $Ba_8Ti_8Si_3O_{30}$ . Considerando uma máxima cristalização de  $BaTiO_3$ , podemos calcular que o resultado será 8 moles de  $BaTiO_3$  e 3 moles de  $SiO_2$  residual. Para a cristalização de fresnoita temos a formação de 1 mol de  $Ba_2TiSi_2O_8$  e um vidro residual com composição  $Ba_6Ti_7SiO_{22}$ .

Para o vidro BT5, obtemos um resultado similar, no entanto o vidro residual possui 1 mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicional.

Vidros com a composição desses 4 diferentes vidros residuais foram simulados, utilizando os mesmos procedimentos das composições padrão do estudo.

Para que se obtivesse o valor do  $C_p$  desses vidros, foi realizado durante o resfriamento uma coleta dos dados de entalpia em função da temperatura, como indica a figura 4.40. A partir desses dados pode-se obter a capacidade calorífica a partir da derivada da curva de entalpia em função da temperatura, considerando que o material se encontra em uma fase de líquido super-resfriado acima de  $T_g$ , e, portanto, possui  $C_p$  constante. Esses valores também foram obtidos para os cristais de BT e fresnoita através do mesmo procedimento de simulação. A tabela 4.5 mostra os valores de  $C_p$  obtidos para todos os reagentes envolvidos no processo.

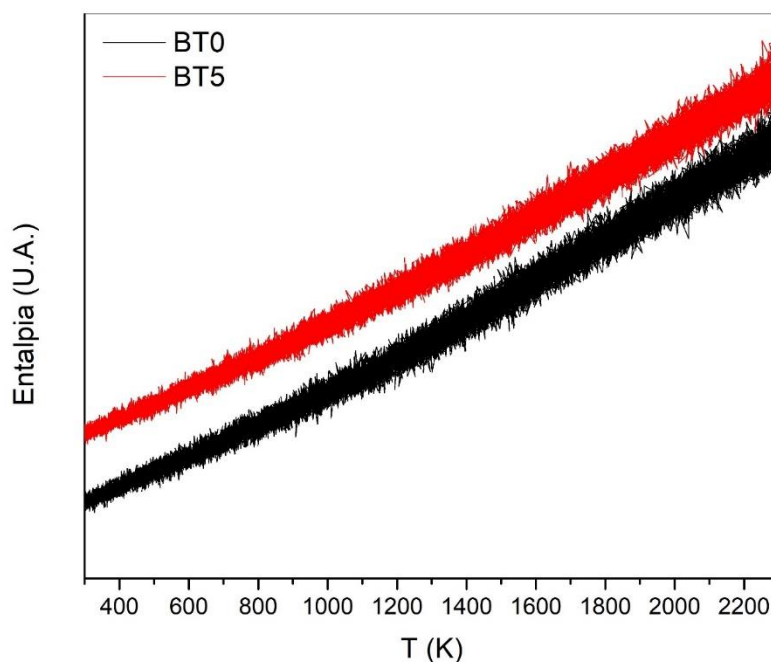


Figura 4.40 – Medidas de entalpia em função da temperatura obtidas durante o resfriamento para as amostras simuladas BT0 e BT5. As curvas estão separadas por um offset para auxiliar na visualização.

Tabela 4.5 – Dados de Cp obtidos por dinâmica molecular

| <b>Composto</b>   | <b>Cp (JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>)</b> |
|---|---|
| Titanato de Bário - BT (BaTiO <sub>3</sub> )                  | 135   |
| Fresnoita (Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) | 331   |
| Vidro BT0   | 1650  |
| Vidro BT5   | 1832  |
| Vidro residual BT0 – Titanato                                 | 69  |
| Vidro residual BT0 - Fresnoita                                | 1129  |
| Vidro Residual BT5 - Titanato                                 | 320   |
| Vidro Residual BT5 - Fresnoita                                | 1410  |

Os dados obtidos de Cp foram aplicados ao modelo descrito anteriormente para obter os valores da energia livre de Gibbs para a cristalização de BT e Fresnoita nos vidros BT0 e BT5. Os valores foram então divididos pelo volume molar dos cristais para obter os valores de Gibbs por mol. Os resultados são mostrados nas figuras 4.41 e 4.42:

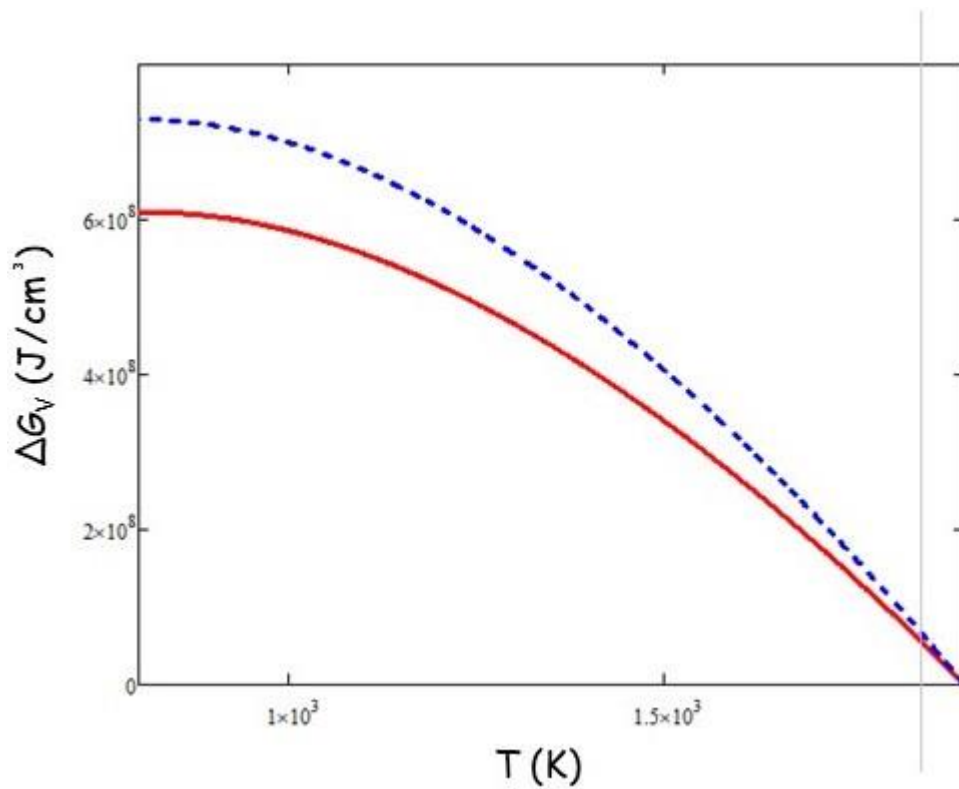


Figura 4.41 – Energia livre de Gibbs volumétrica para a formação de BT. A linha vermelha representa os resultados para o vidro BT0 e a linha azul tracejada representa os resultados para o vidro BT5.

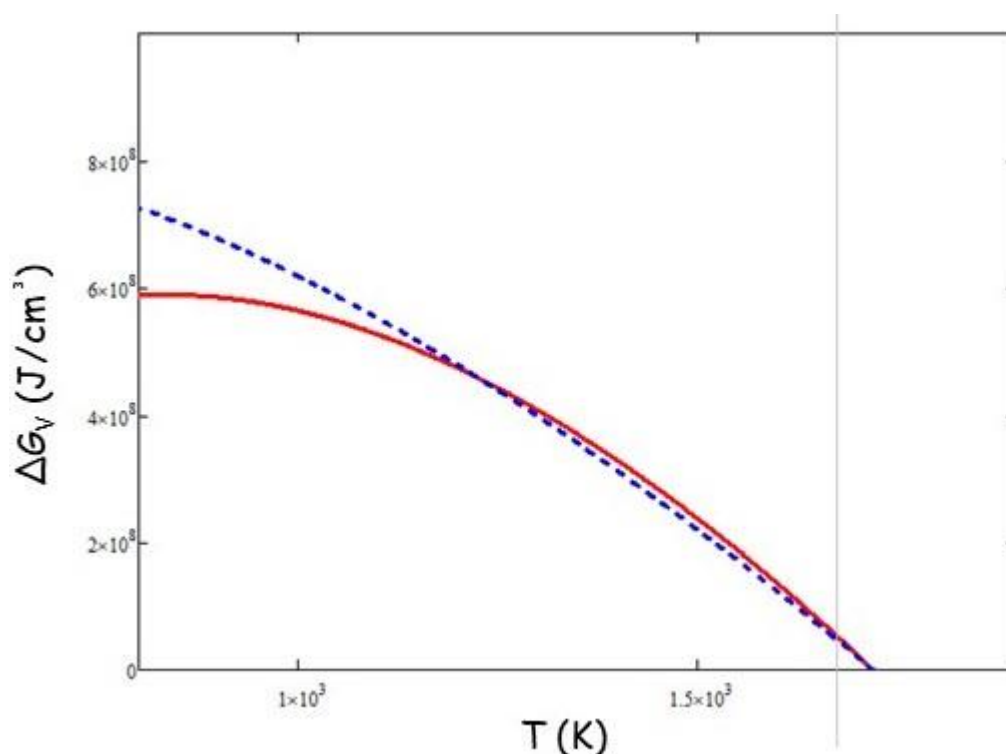


Figura 4.42 – Energia livre de Gibbs volumétrica para a formação de Fresnoita. A linha vermelha representa os resultados para o vidro BT0 e a linha azul tracejada representa os resultados para o vidro BT5.

Outro dado importante para a continuação dos processos é a obtenção das energias superficiais para a cristalização de BT e Fresnoita. Os dados foram obtidos através de dinâmica molecular e estão na tabela 4.6:

Tabela 4.6 – Dados de energia superficial obtidos na dinâmica molecular para as 3 direções x, y e z.

|                                | <b>BT</b> | <b>Fresnoita</b> |
|--------------------------------|-----------|------------------|
| $\sigma_x$ (J/m <sup>2</sup> ) | 1.362     | 1.213            |
| $\sigma_y$ (J/m <sup>2</sup> ) | 1.398     | 2.392            |
| $\sigma_z$ (J/m <sup>2</sup> ) | 1.440     | 1.027            |

Nos dados, podemos notar que existe uma alta anisotropia na fresnoita. Para utilizar esse dado na teoria clássica de nucleação devemos primeiramente, encontrar um valor “médio ponderado” denominado aqui de  $\sigma_{\text{eff}}$  que leve em consideração o fato de que a teoria clássica de nucleação trabalha com núcleos

esféricos. Para isso foi empregados um sistema de equações para encontrar  $\sigma_{eff}$  de modo que esse valor para um núcleo esférico seja equivalente a energia superficial do paralelepípedo, preservando também o volume do núcleo. Esse método foi empregado também para o BT e os valores encontrados são mostrados na tabela 4.7:

Tabela 4.7 – Energia superficial efetiva calculada para os cristais

|                                    | <b>BT</b> | <b>Fresnoita</b> |
|------------------------------------|-----------|------------------|
| $\sigma_{eff}$ (J/m <sup>2</sup> ) | 1,399     | 1,354            |

### 4.3.3 Cálculo da Barreira Termodinâmica para Nucleação

De posse de todos esses dados, podemos agora aplicar a teoria clássica na nucleação para inferir onde ocorre a cristalização de BT e Fresnoita para os diferentes vidros BT0 e BT5.

Através da equação 2.3 foi calculada a barreira termodinâmica para formação de BT e Fresnoita nos vidros BT0 e BT5, os resultados são apresentados nas figuras 4.43 e 4.44:

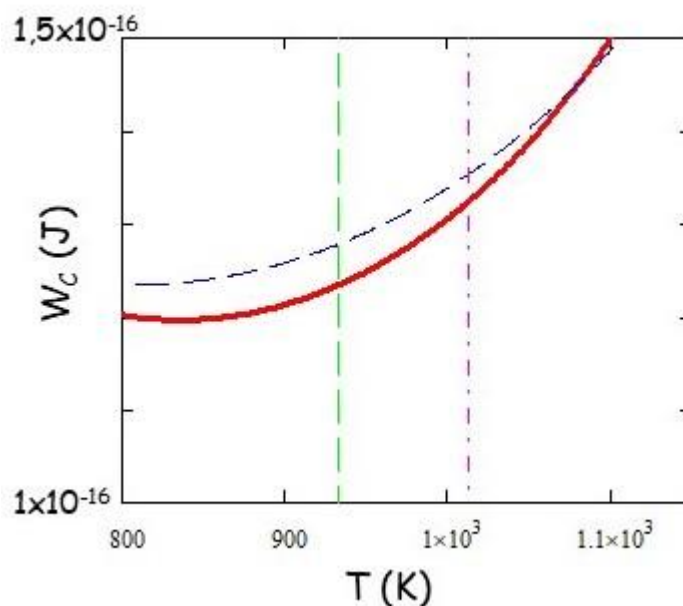


Figura 4.43 – Barreiras termodinâmicas para o vidro BT0. A linha vermelha representa o resultado para a fresnoita. A linha azul tracejada representa o resultado para o BT. As linhas verticais verde e roxa representam os valores de  $T_g$  e  $T_x$  indicados na tabela 4.1.



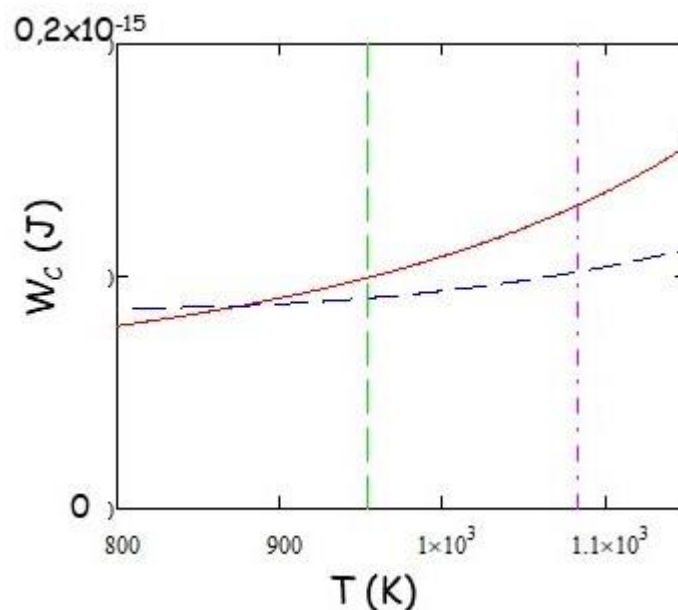


Figura 4.44 – Barreiras termodinâmicas para o vidro BT5. A linha vermelha representa o resultado para a fresnoita. A linha azul tracejada representa o resultado para o BT. As linhas verticais verde e roxa representam os valores de  $T_g$  e  $T_x$  indicados na tabela 4.1.

Pelos dados, podemos concluir claramente que há uma mudança no comportamento de cristalização do BT quando há alumina na composição do vidro. A barreira termodinâmica ( $W$ ) para a formação de fresnoita é menor no vidro BT0 quando comparado com o BT. Já, no vidro BT5, a barreira para formação de BT atinge um valor menor que o valor da fresnoita, na temperatura de início de cristalização  $T_x$ . Com isso podemos concluir que a concentração de 5% de  $Al_2O_3$  é fundamental para permitir a formação de BT nesse tipo de vidro.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível comprovar a hipótese de que é possível obter vidros do sistema  $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  através do método de levitação aerodinâmica e, a partir dos vidros, obter vitrocerâmicas contendo fases cristalinas BT e BCT. A presença da fase BCT foi confirmada através de DRX e Raman, no entanto mais estudos ainda são necessários para quantificar melhor a quantidade de Ca que substitui o Ba na rede.

Na dinâmica molecular, o estudo demonstrou uma boa concordância entre os dados reais e os dados simulados, através de medidas e simulações da densidade dos vidros e da difração de raios-X, indicando que o modelo pode ser utilizado para se obter informações sobre o vidro real.

Por fim, utilizando os dados obtidos pela dinâmica molecular foi possível desenvolver um modelo termodinâmico para prever a barreira de energia necessária para a cristalização de um determinado cristal em um determinado vidro. Com isso, pudemos comprovar que a Alumina é necessária nesse vidro para favorecer a formação de fase BT e BCT, modificando a energia livre de Gibbs dos cristais nos vidros e, portanto, permitindo que o BT tenha uma barreira de energia para nucleação menor que a fresnoita no vidro BT5.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho aqui realizado ainda deixa espaço para alguns estudos posteriores que não foram possíveis de serem completados:

- Um estudo mais minucioso da técnica de levitação, relacionando composição, taxa de resfriamento e potência do laser.
- Investigar com mais profundidade o efeito do Ca na estrutura desses vidros.
- Investigar em que porcentagem o Ca entra na rede do BT, seja no sítio do Ti ou do Ba e se o vidro residual desempenha um papel nisso.
- Medir as propriedades ferroelétricas desse sistema



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. May, pp. 490–495, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [2] J. Deubener *et al.*, “Updated definition of glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 501, no. January, pp. 3–10, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [3] B. Boulard *et al.*, “Photonic glass-ceramics: consolidated outcomes and prospects,” *Oxide-based Mater. Devices VI*, vol. 9364, p. 93640Z, 2015, doi: 10.1117/12.2078263.
- [4] A. Ghosh, “DC CONDUCTIVITY OF V2Os-Bi 203 GLASSES,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 83, pp. 151–161, 1986.
- [5] Y. Bai, J. Varghese, and M. T. Sebastian, “Editorial: Dielectric Ceramics for Electronic Applications,” *Front. Mater.*, vol. 8, no. June, pp. 1–3, 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.714522.
- [6] Y. Takahashi, K. Meguro, H. Naganuma, N. Terakado, and T. Fujiwara, “Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> glass-ceramics: Phase formation and physical property,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 22, pp. 2014–2017, 2014, doi: 10.1063/1.4881138.
- [7] P. Kidkhunthod, L. B. Skinner, A. C. Barnes, W. Klysubun, and H. E. Fischer, “Structure of Ba-Ti-Al-O glasses produced by aerodynamic levitation and laser heating,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 9, pp. 1–15, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.094206.
- [8] K. J. Lee *et al.*, “Thermophysical properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by aerodynamic levitation,” *Thermochim. Acta*, vol. 542, pp. 37–41, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2011.08.010.
- [9] Z. M. Tsikriteas, J. I. Roscow, C. R. Bowen, and H. Khanbareh, “Flexible ferroelectric wearable devices for medical applications,” *iScience*, vol. 24,

- no. 1, p. 101987, 2021, doi: 10.1016/j.isci.2020.101987.
- [10] K. Gireesh Baiju, B. Murali, and D. Kumaresan, "Ferroelectric barium titanate microspheres with superior light-scattering ability for the performance enhancements of flexible polymer dye sensitized solar cells and photodetectors," *Sol. Energy*, vol. 224, no. March, pp. 93–101, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.05.063.
- [11] S. I. Shkuratov and C. S. Lynch, "A review of ferroelectric materials for high power devices," *J. Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 739–752, 2022, doi: 10.1016/j.jmat.2022.04.002.
- [12] D. E. RASE and R. ROY, "Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 389–395, 1955, doi: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14562.x.
- [13] A. A. Cabral, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, "Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 343, no. 1–3, pp. 85–90, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.020.
- [14] T. J. Park, M. J. Davis, P. Vullo, T. M. Nenoff, J. L. Krumhansl, and A. Navrotsky, "Thermochemistry and aqueous durability of ternary glass forming Ba-titanosilicates: Fresnoite (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) and Ba-titanite (BaTiSiO<sub>5</sub>)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 2053–2058, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03141.x.
- [15] E. Boulay, J. Nakano, S. Turner, H. Idrissi, D. Schryvers, and S. Godet, "Critical assessments and thermodynamic modeling of BaO-SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> systems and their extensions into liquid immiscibility in the BaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 47, no. 2014, pp. 68–82, 2014, doi: 10.1016/j.calphad.2014.06.004.
- [16] W. Wisniewski, K. Thieme, and C. Rüssel, "Fresnoite glass-ceramics – A review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 98, no. February, pp. 68–107, 2018, doi:



10.1016/j.pmatsci.2018.05.002.

- [17] E. M. Ghardi, A. Atila, M. Badawi, A. Hasnaoui, and S. Ouaskit, "Computational insights into the structure of barium titanosilicate glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 11, pp. 6626–6639, 2019, doi: 10.1111/jace.16536.
- [18] A. Atila, E. M. Ghardi, A. Hasnaoui, and S. Ouaskit, "Alumina effect on the structure and properties of calcium aluminosilicate in the percalcic region: A molecular dynamics investigation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 525, no. October, p. 119470, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119470.
- [19] P. H. Kien, T. Monesaykham, and G. T. T. Trang, "Molecular Dynamics Simulation to Investigate the Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping and Compression on the Structural Properties of Aluminium Silicate Glass," *J. Human, Earth, Futur.*, vol. 3, no. 2, pp. 168–181, 2022, doi: 10.28991/HEF-2022-03-02-03.
- [20] C. Romano, E. Paris, B. T. Poe, G. Giuli, D. B. Dingwell, and A. Mottana, "Effect of aluminum on Ti-coordination in silicate glasses: A XANES study," *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 1, pp. 108–117, 2000, doi: 10.2138/am-2000-0112.
- [21] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, Apr. 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [22] J. Wu, "Perovskite lead-free piezoelectric ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 19, p. 190901, 2020, doi: 10.1063/5.0006261.
- [23] M. Acosta *et al.*, "BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 4, 2017, doi: 10.1063/1.4990046.
- [24] M. C. Oliveira, R. A. P. Ribeiro, E. Longo, M. R. D. Bomio, F. V. Motta, and S. R. de Lazaro, "Temperature dependence on phase evolution in the

- BaTiO<sub>3</sub> polytypes studied using ab initio calculations,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 120, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/qua.26054.
- [25] D.-S. Kang, M.-S. Han, S.-G. Lee, and S.-H. Song, “Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 3, pp. 515–518, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00085-7.
- [26] R. S. Silva, L. M. Jesus, T. C. Oliveira, D. V. Sampaio, J. C. A. Santos, and A. C. Hernandez, “Multifuncional translucent ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>CaxTiO<sub>3</sub> ceramics produced by laser sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 4023–4030, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.010.
- [27] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, “Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 4373–4395, 2016, doi: 10.1002/adma.201504366.
- [28] BUENO, L. A.. *Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos*. 1999. 127 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 1999. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/97952>
- [29] P. K. Gupta, “Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 195, no. 1–2, pp. 158–164, 1996, doi: 10.1016/0022-3093(95)00502-1.
- [30] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F. ; MAZALI, I. O., *Vidros*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, v. 1, n. 2, p. 13-24, 2001.
- [31] PASSOS, R. C. *Cristalização e relaxação em vidros óxidos: uma tentativa de solução do Paradoxo de Kauzmann*. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/15026>.

- [32] J. William D. Callister and D. G. Rethwisch, "Phase Transformations: Development of Microstructure and Alternation of Mechanical Properties," *Mater. Sci. Eng. An Introd.*, pp. 356–407, 2013.
- [33] N. Prasad, D. Furniss, H. L. Rowe, C. A. Miller, D. H. Gregory, and A. B. Seddon, "First time microwave synthesis of As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> chalcogenide glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 41–42, pp. 2134–2145, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2010.08.006.
- [34] Q. Shu, Q. Li, S. L. S. Medeiros, and J. L. Klug, "Development of Non-reactive F-Free Mold Fluxes for High Aluminum Steels: Non-isothermal Crystallization Kinetics for Devitrification," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 1169–1180, 2020, doi: 10.1007/s11663-020-01838-4.
- [35] A. HERCZOG, "Microcrystalline BaTiO<sub>3</sub> by Crystallization from Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 3, pp. 107–115, Mar. 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14366.x.
- [36] T. Kokubo, C. Kung, and M. Tashiro, "Crystallization Process of a BaO•TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass." Accessed: Jul. 11, 2019. [Online]. Available: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1950/77/891/77\\_891\\_367/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1950/77/891/77_891_367/_pdf).
- [37] T. KOMATSU, T. OIKAWA, and T. HONMA, "Characterization of BaTiO<sub>3</sub> crystals formed in aluminosilicate glasses and their laser patterning," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 121, no. 1416, pp. 583–588, 2013, doi: 10.2109/jcersj2.121.583.
- [38] C. A. Randall, D. E. Mccauley, and D. P. Cann, "Finite size effects in a BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric glass ceramic," *Ferroelectrics*, vol. 206, no. 1, pp. 325–335, Feb. 1998, doi: 10.1080/00150199808009167.
- [39] D. L. Price, *High-Temperature Levitated Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [40] C. J. Benmore and J. K. R. Weber, "Aerodynamic levitation, supercooled

- liquids and glass formation,” *Adv. Phys. X*, vol. 2, no. 3, pp. 717–736, 2017, doi: 10.1080/23746149.2017.1357498.
- [41] M. E. Tuckerman and G. J. Martyna, “Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 159–178, 2000, doi: 10.1021/jp992433y.
- [42] J. Du and A. N. Cormack, “The medium range structure of sodium silicate glasses: A molecular dynamics simulation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 349, no. 1–3, pp. 66–79, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264.
- [43] J. Du and L. R. Corrales, “First sharp diffraction peak in silicate glasses: Structure and scattering length dependence,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 9, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.092201.
- [44] B. D. Todd and P. J. Daivis, *Nonequilibrium Molecular Dynamics: Theory, Algorithms and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- [45] V. K. De Souza and D. J. Wales, “Energy landscapes for diffusion: Analysis of cage-breaking processes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 16, 2008, doi: 10.1063/1.2992128.
- [46] GONÇALVES, L. G. V. *Simulações de Líquidos super-resfriados via dinâmica molecular*. 2012. 76 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4947>.
- [47] L. Madeira and S. A. Vitiello, “A função radial de distribuição de pares para sistemas: Lennard-Jones bidimensionais,” *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 34, no. 4, 2012, doi: 10.1590/s1806-11172012000400003.
- [48] S. Le Roux and P. Jund, “Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> systems,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 1, pp. 70–83, 2010, doi:

10.1016/j.commat.2010.04.023.

- [49] Frey JW and C. M, "© 1967 Nature Publishing Group," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 216, pp. 615–616, 1967.
- [50] L. Guttman, "Ring structure of the crystalline and amorphous forms of silicon dioxide," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 116, no. 2–3, pp. 145–147, 1990, doi: 10.1016/0022-3093(90)90686-G.
- [51] O. Kubaschewski, "Thermodynamics of Solids," *International Metallurgical Reviews*, vol. 18, no. 2. pp. 89–90, 1973, doi: 10.1179/imt.1973.18.2.89.
- [52] F. L. Lambert, "Disorder - A cracked crutch for supporting entropy discussions," *J. Chem. Educ.*, vol. 79, no. 2, p. 187, 2002, doi: 10.1021/ed079p187.
- [53] A. hui Cai, H. Chen, X. song Li, H. Wang, Y. Zhou, and W. ke An, "An expression for the calculation of Gibbs free energy difference of multi-component bulk metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 430, no. 1–2, pp. 232–236, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.04.072.
- [54] P. Hirel, "AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 197, pp. 212–219, 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2015.07.012.
- [55] A. P. Thompson *et al.*, "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 271, p. 108171, 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [56] A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 1, 2010, doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [57] J. Du and A. N. Cormack, "Molecular dynamics simulation of the structure and hydroxylation of silica glass surfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2532–2539, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00352.x.

- [58] M. R. Panigrahi and S. Panigrahi, "Structural analysis of 100% relative intense peak of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics by X-ray powder diffraction method," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 7, pp. 1787–1791, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.01.040.
- [59] V. D. Araújo *et al.*, "Effect of calcium on the structural properties of Ba(1-x)Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> particles synthesized by complex polymerization method," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 2875–2878, 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7993-2.
- [60] C. Shu, D. Reed, and T. W. Button, "A phase diagram of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0-0.30) piezoceramics by Raman spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 6, pp. 2589–2593, 2018, doi: 10.1111/jace.15415.
- [61] B. Zhu, Y. Dai, H. Ma, S. Zhang, G. Lin, and J. Qiu, "Femtosecond laser induced space-selective precipitation of nonlinear optical crystals in rare-earth-doped glasses," *Opt. Express*, vol. 15, no. 10, p. 6069, 2007, doi: 10.1364/oe.15.006069.
- [62] J. A. R. Lopez *et al.*, "Formation of fresnoite nanostructures in SiO<sub>2</sub> porous glasses," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2308, no. December, 2020, doi: 10.1063/5.0033304.
- [63] F. V. Motta *et al.*, "A phase diagram of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0-0.30) piezoceramics by Raman spectroscopy," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 77–83, 2018, doi: 10.6028/jres.066a.019.
- [64] S. P. Coleman, D. E. Spearot, and L. Capolungo, "Virtual diffraction analysis of Ni [0 1 0] symmetric tilt grain boundaries," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 21, no. 5, pp. 0–16, 2013, doi: 10.1088/0965-0393/21/5/055020.
- [65] B. J. Heinen and J. W. E. Drewitt, "LiquidDiffract: software for liquid total scattering analysis," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 49, no. 5, pp. 1–14, 2022, doi: 10.1007/s00269-022-01186-6.