UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

WAGNER DA SILVEIRA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS COM NANOPARTÍCULAS DE TITANATOS DE CÁLCIO E BÁRIO

Presidente Prudente

2021

WAGNER DA SILVEIRA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS COM NANOPARTÍCULAS DE TITANATOS DE CÁLCIO E BÁRIO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais, junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Presidente Prudente.

Orientador(a): Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira

Presidente Prudente
2021

FICHA CATALOGRÁFICA

da Silveira, Wagner.
S587d Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas com nanopartículas de Titanato de Cálcio e Bário / Wagner da Silveira. --
Presidente Prudente, 2021
311 f.: il., tabs., fotos

Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientador: Silvio Rainho Teixeira

1. $CaTiO_3$. 2. $BaTiO_3$. 3. Vitrocerâmicas. 4. Propriedades elétricas. 5. Dureza. I. Título

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

WAGNER DA SILVEIRA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS COM NANOPARTÍCULAS DE TITANATOS DE CÁLCIO E BÁRIO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira (orientador)
Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, SP

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis, SC

Profª. Drª Janaina Accordi Junkes
Instituição: Centro Universitário Tiradentes – Unit Alagoas – Maceió, AL

Prof. Dr. Marlon de Souza Silva
Instituição: Universidade Federal do Amazonas – UFAM – Manaus, AM

Profª. Drª. Agda Eunice de Souza Albas
Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, SP

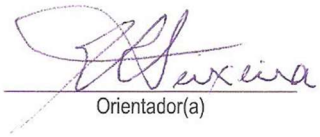
Presidente Prudente, 28 de outubro de 2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE WAGNER DA SILVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de outubro do ano de 2021, às 08:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de WAGNER DA SILVEIRA, intitulada **"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS COM NANOPARTÍCULAS DE TITANATOS DE CÁLCIO E BÁRIO"**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente UNESP, Prof. Dr. DACHAMIR HOTZA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de Santa Catarina, Prof. Dr. MARLON DE SOUZA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química Inorgânica / Universidade Federal do Amazonas, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Profa. Dra. JANAINA JUNKES (Participação Virtual) do(a) Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Tecnologias e Políticas Públicas (SOTEPP) / Centro Universitário Tiradentes. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **APROVADO** . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Orientador(a)

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

DEDICATÓRIA

Neki ajanlom. Az egyetlen Ildinek.

E claro, ao meu novo amiguinho menino Benjamin Sounis da Silveira. Esse gurizinho que esteve junto comigo na reta final.

AGRADECIMENTOS

Em alemão existe uma palavra que descreve muito bem o conceito de orientador, essa palavra é *Doktorvater,* a qual em uma tradução livre seria “pai de um doutorando”. Essa é a melhor maneira que tenho para expressar minha relação com o meu orientador, Professor Dr. Silvio Rainho Teixeira. Como um pai, me aceitou com os meus defeitos, puxou minha orelha quando necessário e, principalmente, me mostrou o caminho. Agradeço imensamente sua paciência e toda atenção que teve comigo. Como todo filho, muitas vezes não lembramos tudo que um pai nos proporcionou, mas se não fosse pelo senhor, Professor Silvio, não estaria aqui. Por isso, sempre serei grato pela sua ajuda e paciência.

Também não posso esquecer de agradecer a Professora Dra. Agda Eunice de Souza. Professora que sempre me orientou e ajudou nos momentos difíceis. Um exemplo de dedicação e trabalho e que é modelo para nós alunos.

A grande amiga Dra. Ildikó Pete, pelo suporte durante todo o processo de doutoramento.

Nesse mundo da ciência existem pessoas/pesquisadores que trabalham sozinho e obtém sucesso. Entretanto, posso dizer que, se eu trabalhasse sozinho, certamente não conseguiria chegar tão longe. Assim, parafraseando a famosa frase dita por Isaac Newton, se aqui estou, foi pela ajuda de todos vocês. Agradeço ao querido Gleyson Tadeu Almeida Santos, esse homem com coração de menino e mente de cientista. Agradeço ao Valdinei Liber, pela calma, paciência, boa vontade e toda ajuda. Agradeço a Leila Maria Sotocorno e Silva, por me mostrar Presidente Prudente. Agradeço ao Wagner Costa Macedo, pela paciência e ajuda durante o doutorado. Agradeço a Renata da Silva Magalhães, nossa eterna rainha do vidro. Agradeço ao Eduardo Lanzi, amigo e compadre que sempre estava disposto a discutir a física do mundo comigo. Ao Luís Fernando dos Santos, que sempre me deu suporte quando precisei.

Aos meus pais Wanderli Ferreira da Silveira e Maria Goreti Ferreira da Silveira, pela paciência e suporte financeiro. Também não posso deixar de agradecer a minha irmã Ândrea Inês da Silveira, ao cunhado Eros Gilberto Sounis Filho e ao pequeno Benjamin Sounis da Silveira, que mesmo sem falar sempre esteve comigo contribuindo no trabalho.

Aos amigos Eduardo Pozzer, Henrique Pegoraro, David dos Santos Jorge Guimarães, Marina dos Santos.

A querida amiga Fátima Aparecida Cezarin dos Santos e seu marido Jairo, pela valiosíssima contribuição nas discussões.

Ao Prof. Juan C. Pokrywieck por toda ajuda na UTFPR.

Aos amigos Ana Paula De Oliveira Schmitz e Vilmar Steffen.

Aos amigos Vinícius Fröner Lacerda e Luana Roberta Rabel.

À amiga Bruna Nabor Faverão.

E claro, não posso deixar de agradecer a Dra. Tatiana Guterres Kaehler, a qual sem ela, sem sua ajuda, esse trabalho não poderia ter sido feito.

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

SILVEIRA, W. **Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas com nanopartículas de titanatos de cálcio e bário**. 2021. 311f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Unesp, Faculdade de Ciências, Presidente Prudente, 2021.

RESUMO

Os materiais vítreos e vitrocerâmicos funcionais vêm sendo extensivamente estudados nas últimas décadas devido às suas características interessantes, as quais podem ser exploradas em diversas aplicações, como em revestimentos impermeáveis, janelas inteligentes e até em biovidros. Partindo desta gama de aplicações e sabendo que ainda há espaço para o desenvolvimento de materiais funcionais inéditos, este trabalho propõe o desenvolvimento de vitrocerâmicas pelo processo de fusão, no qual possam ser nucleadas fases dispersas de $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ e $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ em uma matriz a base de SiO_2. O processo de fabricação envolveu a mistura e fusão de óxidos precursores (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) e carbonatos ($CaCO_3$, $BaCO_3$) em cadinhos de alumina. Em seguida, com o material fundido foi obtido fritas e placas de vitrocerâmica que foram caracterizadas por Difratometria de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), micro-Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e óptica, análise de impedância e dureza. Por meio da DTA, foi possível determinar as temperaturas de cristalização das vitrocerâmicas propostas: 960ºC para a amostra Ca-Si e Ba-Si, 1000ºC para a amostra BaCa-Si e 1120ºC para a amostra Ba-Si. Para avaliar o processo de cristalização nestas faixas de temperatura, foram utilizados tratamentos térmicos de 30 min, 2h, 4h e 6h. Por meio do Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, foi possível obter a porcentagem das fases cristalizadas. Para o vitrocerâmica Ba-Si com o tratamento térmico por 6 horas (1120 ºC) foi obtido como microestrutura final $BaTiO_3$ (68,07%) $Ba_2TiSi_2O_8$ (19,82%) e Ba_2SiO_4 (12,11%). Para a vitrocerâmica Ca-Si com o tratamento térmico por 6 horas (1120 ºC) foi obtido como microestrutura final $CaTiO_3$ (79,21%) $CaTiSiO_5$ (11,25%) e $Ca_8Si_5O_{18}$ (9,54%). Para a vitrocerâmica BaCa-Si não foi possível realizar o refinamento de estrutura, porém foi observado a presença das seguintes fases de interesse: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ e $BaCaTiO_4$. O teste de dureza Vickers foi realizado para identificar a dureza das amostras de vitrocerâmica, sendo observado o maior valor de dureza para a vitrocerâmica Ca-Si (831HV) e a menor valor para a vitrocerâmica Ba-Si (486HV). As medidas elétricas mostraram como a variação da capacitância pode ser correlacionada com o tempo de tratamento térmico. De modo geral, os resultados mostram que é possível obter vitrocerâmicas com as fases dispersas de $BaTiO_3$ e/ou $CaTiO_3$, e que suas propriedades podem ser modificadas pelo tratamento térmico.

Palavras-chave: $CaTiO_3$. $BaTiO_3$. Vitrocerâmicas. Propriedades elétricas. Dureza.

SILVEIRA, W. **Development and characterization of glass-ceramics with calcium and barium titanate nanoparticles**. 2021. 311f. Thesis (Doctor of Materials Science and Technology) - Unesp, Faculty of Sciences, Presidente Prudente, 2021.

ABSTRACT

Functional vitreous and glass-ceramic materials have been extensively studied in recent decades due to their interesting characteristics, which can be exploited in various applications, such as waterproof coatings, smart windows and even bioglass. Based on this range of applications and knowing that there is still room for the development of novel functional materials, this work proposes the development of glass-ceramics by the fusion process, in which dispersed phases of $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ and $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ can be nucleated in a matrix SiO_2 base. The manufacturing process involved the mixing and fusion of precursor oxides (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) and carbonates ($CaCO_3$, $BaCO_3$) in alumina crucibles. Then, with the molten material, frits and glass-ceramic plates were obtained, which were characterized by X-Ray Diffractometry (DRX), Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Fluorescence Spectrometry (FRX), X-Ray Dispersion Spectroscopy in Energy (EDS), micro-Raman, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy, impedance and hardness analysis. Through DTA, it was possible to determine the crystallization temperatures of the proposed glass ceramics: 960ºC for the Ca-Si and Ba-Si sample, 1000 ºC for the BaCa-Si sample and 1120ºC for the Ba-Si sample. To evaluate the crystallization process in these temperature ranges, heat treatments of 30 min, 2h, 4h and 6h were used. Through structure refinement by the Rietveld method, it was possible to obtain the percentage of crystallized phases. For the Ba-Si glass-ceramic with heat treatment for 6 hours (1120ºC) the final microstructure was $BaTiO_3$ (68.07%) $Ba_2TiSi_2O_8$ (19.82%) and Ba_2SiO_4 (12.11%). For the Ca-Si glass-ceramic with heat treatment for 6 hours (1120ºC) the final microstructure was $CaTiO_3$ (79.21%), $CaTiSiO_5$ (11.25%) and $Ca_8Si_5O_{18}$ (9.54%). For the BaCa-Si glass-ceramic it was not possible to carry out the structure refinement, but the presence of the following phases of interest was observed: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ and $BaCaTiO_4$. The Vickers hardness test was performed to identify the hardness of the glass-ceramic samples, with the highest hardness value being observed for the Ca-Si glass-ceramic (831HV) and the lowest value for the Ba-Si glass-ceramic (486HV). Electrical measurements showed how capacitance variation can be correlated with heat treatment time. In general, the results show that it is possible to obtain glass ceramics with dispersed phases of $BaTiO_3$ and/or $CaTiO_3$, and that their properties can be modified by heat treatment.

Keywords: $CaTiO_3$. $BaTiO_3$. Glass-ceramics. Electrical properties. Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre volume específico e temperatura para transformações do estado líquido para o estado cristalino ou vítreo. 39
Figura 2 - Organização estrutural de longo alcance do (a) SiO_2 cristalino, (b) SiO_2 amorfo e (c) vidro de silicato de sódio. 40
Figura 3 - Representação dos *clusters* que podem estar presentes em vidros de silicatos. Da esquerda para a direita: formato de um *cluster* tetraédrico genérico, *cluster* ortossilicado [$(SiO_4)^{4-}$] e *cluster* não tetraédrico (modificador). 41
Figura 4 - Taxas de nucleação homogênea e de crescimento de grão em um líquido viscoso..... 45
Figura 5 - Esquema genérico da formação de uma vitrocerâmica em função do tempo e da temperatura em estágios de I a IV..... 48
Figura 6 - (a) Representação da estrutura de um óxido do tipo perovskita ideal (ABO_3) e (b) representação dos *clusters* característicos BO_6. As esferas de coloração amarela se referem aos cátions que normalmente ocupam o sítio A, as de coloração verde, aos que ocupam o sítio B e as de coloração vermelha, aos ânions de oxigênio..... 50
Figura 7 - Estrutura perovskita do BT. À esquerda: fase paraelétrica (cúbica). À direita: fase ferroelétrica (tetragonal) – O vetor momento de dipolo elétrico que caracteriza a ferroeletricidade está indicado..... 53
Figura 8 - Célula unitária da titanita ($CaTiSiO_5$). Os clusters tetraédricos (SiO_4), octaédricos (TiO_6) e os íons intersticiais Ca2+ estão indicados, assim como os diferentes sítios que os átomos de oxigênio podem ocupar: O1 (branco), O2 (azul) e O3 (vermelho)..... 56
Figura 9 - Estrutura da fresnoita ($Ba_2TiSi_2O_8$): (a) ao longo do eixo c e (b) ao longo do eixo b. Os clusters TiO_5 e Si_2O_7 estão em destaque. Os átomos de oxigênio podem ocupar quatro sítios diferentes, aqui denominados O1, O2, O3 e O4. 58
Figura 10 - Diagrama de fases da sílica (SiO_2) e as organizações espaciais dos clusters $(SiO_4)^{4-}$ com suas respectivas denominações em inglês: *alpha-Quartz* (α-quartzo), *beta-Quartz* (β-quartzo), *HP-Tridymite* (tridimita hexagonal), *Cristobalite* (cristobalita), *Coesite* (coesita) e *Stishovite* (stishovita) 61

Figura 11 - Algumas polimorfias do TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase, (c) TiO_2-B – bronze, (d) bruquita, (e) TiO_2-II – columbita, (f) TiO_2-H – hollandita, (g) TiO_2-III – baddelita e (h) TiO_2-R. Os característicos clusters TiO_6 estão em destaque. 63
Figura 12 - Estrutura do Ba_2SiO_4. Os clusters SiO_4 e BaO_8 estão em destaque. 64
Figura 13 - Estrutura da pavlovskita com os clusters CaO_8, CaO_{12} e SiO_4 estão em destaque. 66
Figura 14 - Algumas estruturas cristalinas do $CaSiO_3$: (a) wollastonita e (b) parawollastonita com os clusters SiO_4 estão em destaque 67
Figura 15 - Esquema simplificado de excitação e emissão eletrônica durante a caracterização por FRX. Outras linhas podem ser emitidas além da Kα e Kβ. É possível, ou não, haver a ejeção de fotoelétrons. 72
Figura 16 - Exemplo de um plot de Kissinger, utilizado para determinar a energia de ativação da cristalização de fases em materiais vítreos/vitrocerâmicos. 75
Figura 17 - Esquema simplificado do fenômeno de difração de Raios X na estrutura cristalina de sólidos. Esquema usualmente apresentado para elucidar a Lei de Bragg, onde θ representa o ângulo de difração, d a distância interplanar e sinθ o seno do ângulo de difração. 76
Figura 18 - Esquema simplificado da disposição da fonte de Raios X (1), do porta amostra (2) e do detector (3) em um difratômetro convencional, utilizado na técnica DRX. 78
Figura 19 - Esquema simplificado e genérico dos níveis eletrônicos e vibracionais em um dado material. A energia do estado virtual permitido está intimamente relacionada com a estrutura do material. Os fenômenos de absorção no infravermelho (IV), espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman - anti-Stokes e Stokes - estão indicados. 82
Figura 20 - Microscopias ópticas de vitrocerâmicas do sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2. (a) Caracterização a partir de luz não polarizada, (b), (c) e (d) caracterização a partir de luz polarizada, utilizando diferentes filtros. 84
Figura 21 - (a) Sinais coletados nas caracterizações MEV/EDS e respectivos volumes de interação. (b) Processo de emissão de raio X característico (Kα) a partir da excitação de um átomo de Si pelos elétrons incidentes oriundos do microscópio. .. 86

Figura 22 – Diagrama de *Nyquist* genérico obtido a partir de uma análise de impedância. Termos: Im(Z) = Impedância Imaginária; Re(Z) = Impedância Real; ω = Frequência Angular; R = Resistência; C = Capacitância. 89
Figura 23 - Esquema de um ensaio de dureza Vickers. 92
Figura 24 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro Ca-Si (b). 94
Figura 25 - Termogramas Vidro Ca-Si com taxa de aquecimento de 15°C/min. 96
Figura 26 - Difratograma do vidro Ca-Si tratado termicamente a 960ºC, durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d). 98
Figura 27 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). 100
Figura 28 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação da presença do $CaTiO_3$ e alargamento das bandas por sobreposição. 101
Figura 29 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação das bandas de carbonato..... 102
Figura 30 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação da presença de CO_2. 103
Figura 31 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ca-Si tratado termicamente a 960ºC. Durante 2 horas (a), 4 horas (b) e 6 horas (c). 105
Figura 32 - Vidro Ca-Si (a) e Frita (b) após ser resfriados no molde metálico. 106
Figura 33 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. As setas indicam riscos de preparação na amostra e o círculo indica a presença de poros. 108
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 110
Figura 35 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min) com ampliação de 50x..... 112
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 30min tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 113

Figura 37 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com tratamento térmico 2h (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. As setas indicam possível região de segregação da Wollastonita. 114
Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 2h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) microestrutura em forma de diamante, b) as setas indicam o crescimento da microestrutura em direções ortogonais..... 115
Figura 39 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 200x b) ampliação de 200x. O círculo indica a microestrutura floco de neve. As setas brancas indicam a cristalização em linha reta. 117
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) dendritas na amostra, b) crescimento da dendrita e c) detalhes da dendrita. 118
Figura 41 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 200x b) ampliação de 200x. 120
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) e b) microestrutura dendrítica de diferentes regiões e c) detalhes da microestrutura dendrítica. 122
Figura 43 - Análise SEM e EDS de vitrocerâmica obtida de vidro de Ca tratado a 960ºC por 6 horas. Três regiões diferentes foram analisadas (espectro 1, 2 e 3)..... 124
Figura 44 - Espectroscopia por dispersão de energia da amostra vidro Ca-Si submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 960ºC.. 127
Figura 45 - Termogramas do Vidro Ca-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f). 128
Figura 46 - Deconvolução dos picos de cristalização obtidos. Razões de aquecimento 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d) e 30°C/min..... 129
Figura 47 - Energias de ativação (Kissinger) para a curva 1, curva 2 e curva 3 da amostra vitrocerâmica Ca-Si. 130
Figura 48 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ca-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 2 horas..... 134

Figura 49 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com a) 2h b) 4h e c) 6h tratamento térmico. Evolução das dendritas..... 137
Figura 50 - Diagrama de Nyquist obtido para o vidro Ca-Si preparado a 960ºC. Em (a) tem-se o material preparado em baixas pressões. Em (b) tem-se o material preparado em altas pressões e (c) ampliação de região de interesse..... 142
Figura 51 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro Ba-Si (b). 144
Figura 52 - Termogramas Vidro Ba-Si com taxa de aquecimento de 10°C/min. 146
Figura 53 - Difratograma do vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d). 147
Figura 54 - Difratograma do vidro Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d). 149
Figura 55 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e). 151
Figura 56 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e). 152
Figura 57 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e). 153
Figura 58 -Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si tratadas a 1120ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); 4h (c) 6h (d). 154
Figura 59 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si tratadas a 1120ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); 4h (c) 6h (d). 155
Figura 60 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ba-Si tratado termicamente a 960 ºC. Durante 4 horas (a) e 6 horas (b). 157
Figura 61 - Diagrama de fases ternário simplificado do sistema BaO-TiO2-SiO2 para formação de vidros com e sem separação de fases. O círculo vermelho marca a composição da fresnoita estequiométrica. 158
Figura 62 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC. Durante 2 horas (a), 4 horas (b) e 6 horas (c). 159
Figura 63 - Vidro Ba-Si (a) Frita e (b) após ser resfriados no molde metálico. 160
Figura 64 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5 min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. 162

Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5 min). a) matriz irregular, b) presença de cristalitos 164
Figura 66 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 minutos a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. As setas indicam riscos de preparação na amostra e o círculo indica a presença de poros. 166
Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 minutos a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). 167
Figura 68 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. 169
Figura 69 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). 170
Figura 70 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. 173
Figura 71 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). 176
Figura 72 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 6 h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. 179
Figura 73 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). 180
Figura 74 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 min a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. 181
Figura 75 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 min a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). 182
Figura 76 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. As setas indicam microestruturas em forma de placa e o círculo indica a presença de poros. 183
Figura 77 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si om tratamento térmico de 2h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). 184
Figura 78 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4 h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min) a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. 187
Figura 79 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si om tratamento térmico de 4h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). 188

Figura 80 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 6h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) ampliação de 50x. 189
Figura 81 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min)..... 190
Figura 82 - Espectroscopia por dispersão de energia da vitrocerâmica Ba-Si submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 1120ºC. 194
Figura 83 - Microscopia eletrônica de varredura e EDS da vitrocerâmica Ba-Si tratada por duas horas na temperatura de 1120ºC e depois atacada metalograficamente. 195
Figura 84 - Termogramas da amostra vidro Ba-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f). 196
Figura 85 - Deconvolução dos picos de cristalização (primeiro pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para a amostra Vidro Ba-Si..... 198
Figura 86 - Energias de ativação (Kissinger) para a curva 1, curva 2 e curva 3 da amostra Vidro Ba-Si. 200
Figura 87 - Deconvolução dos picos de cristalização (segundo pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para a amostra Vidro Ba-Si..... 203
Figura 88 - Energias de ativação (Kissinger) para o pico 1, pico 2 e pico 3 da amostra Vidro Ba-Si. 204
Figura 89 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ba-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 6 horas (960ºC). 207
Figura 90 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 960ºC (baixa pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse..... 213
Figura 91 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 960ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) e (c) ampliação da região de interesse..... 215

Figura 92 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 1120ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse. 217
Figura 93 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro BaCa-Si (b). 220
Figura 94 - Termogramas da amostra Vidro Ba-Si com razão de aquecimento 10°C/min. 222
Figura 95 - Difratograma da frita do Vidro BaCa-Si tratado termicamente a 1000ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d). 223
Figura 96 - Vidro BaCa-Si (a) Frita e (b) após ser resfriados no molde metálico ... 225
Figura 97 - Micrografia óptica do vidro BaCa-Si sem tratamento térmico. 226
Figura 98 - Micrografia eletrônica do vidro BaCa-Si sem tratamento térmico..... 227
Figura 99 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min) com ampliação de 50x..... 228
Figura 100 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BaCa-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 230
Figura 101 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com tratamento térmico 2h (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x 231
Figura 102 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 2h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 232
Figura 103 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). 235
Figura 104 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 236
Figura 105 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). 237
Figura 106 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BaCa-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min)..... 238
Figura 107 - Espectroscopia por dispersão de energia da vitrocerâmica BaCa submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 1000ºC 241
Figura 108 - Microscopia eletrônica da amostra BaCa-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). 242

Figura 109 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ba-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 2 horas (1000ºC). 245
Figura 110 - Diagrama de Nyquist obtido para o material BaCa-Si preparado a 1000ºC (baixa pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse. 248
Figura 111 - Diagrama de Nyquist obtido para o material BaCa-Si preparado a 1000ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse. 250
Figura 112 - Diagrama de Nyquist para os Vidros Ba-Si, Ca-Si e BaCa-Si com 6 horas de tratamento térmico (a). Capacitância versus frequência para os Vidros Ba-Si, Ca-Si e BaCa-Si com 6 horas de tratamento térmico (b). 252
Figura 113 - FTIR das amostras: Vidro Ca-Si 960ºC 2h (a); Vidro Ca-Si 960ºC 4h (b); Vidro Ca-Si 960ºC 6h (c). 292
Figura 114 - FTIR das amostras: Vidro Ba-Si 960ºC 2h (a); Vidro Ba-Si 960ºC 4h (b); Vidro Ba-Si 960ºC 6h (c). 294
Figura 115 - FTIR das amostras: Vidro Ba-Si 1120ºC 2h (a); Vidro Ba-Si 1120ºC 4h (b); Vidro Ba-Si 1120ºC 6h (c). 295
Figura 116 - FTIR das amostras: Pastilha de BT-CT (a); Pastilha de BT (b) e Pastilha de CT (c). 297
Figura 117 - Termogramas da amostra Vidro BaCa-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f). 299
Figura 118 - Gráfico da amostra Vidro BaCa-Si com diferentes razões de aquecimento. 300
Figura 119 - Deconvolução do pico de cristalização (primeiro pico) da amostra Vidro BaCa-Si com elevação da razão de aquecimento. 300
Figura 120 - Deconvolução dos picos de cristalização (primeiro pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para amostra Vidro BaCa-Si. 301
Figura 121 - Energias de ativação (Kissinger) para o pico 1, pico 2, pico 3, pico 4 e pico 5 da amostra Vidro BaCa-Si. 302

Figura 122 - Gráfico de ln(dx/dt) x 1/T(K), para as cinco fases presentes no Vidro BaCa-Si. 304
Figura 123 -Espalhamento micro-Raman das amostras vidro BaCa-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); 4h (c); 6h (d). 307
Figura 124 - FTIR das amostras: Vidro BaCa-Si 1000ºC 2h (a); Vidro BaCa-Si 1000ºC 4h (b); Vidro BaCa-Si 1000ºC 6h (c)..... 308
Figura 125 - Capacitância versus frequência para o material de Ba. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão. 310
Figura 126 - Capacitância versus frequência para o material de Ca. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão. 311
Figura 127 - Capacitância versus frequência para o material de CaBa-Si. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão. 311

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro Ca-Si depositado no molde metálico e frita. 95

Tabela 2 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ca-Si tratado termicamente a 960ºC. 98

Tabela 3 - Porcentagens das fases estimadas pelo refinamento de estrutura para a vitrocerâmica Ca-Si tratada termicamente. Os parâmetros de convergência estão indicados. 105

Tabela 4 - Energia de ativação obtidas usando o Método de Kissinger, para os picos de cristalização da vitrocerâmica Ca-Si. 132

Tabela 5 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n). 132

Tabela 6 - Variação da dureza Vickers no vidro/vitrocerâmica Ca-Si..... 135

Tabela 7 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ca-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 143

Tabela 8 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ca-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 143

Tabela 9 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro Ba-Si depositado no molde metálico e frita. 145

Tabela 10 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC..... 147

Tabela 11 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC..... 149

Tabela 12 - Porcentagens das fases estimadas pelo refinamento de estrutura para a vitrocerâmica Ba-Si tratada termicamente. Os parâmetros de convergência estão indicados. 157

Tabela 13 - Energia de ativação obtidas usando o Método de Kissinger, para os picos de cristalização do vitrocerâmica Ba-Si. 201

Tabela 14 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n) para primeiro pico de cristalização..... 201

Tabela 15 - picos de cristalização com suas respectivas energias de ativação para o Vidro Ba-Si. 206

Tabela 16 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n) para segundo pico de cristalização. 206

Tabela 17 - Variação da dureza Vickers no vidro Ba-Si tratado termicamente com diferentes tempos no patamar de 960ºC. 209

Tabela 18 - Variação da dureza Vickers no vidro Ba-Si tratado termicamente com diferentes tempos no patamar de 1120ºC. 211

Tabela 19 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 214

Tabela 20 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 216

Tabela 21 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 218

Tabela 22 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro BaCa-Si depositado no molde metálico e frita..... 221

Tabela 23 - Atribuições das fases para o Vidro BaCa-Si tratado termicamente. 223

Tabela 24 - Variação da dureza Vickers no vidro/vitrocerâmica BaCa-Si. 246

Tabela 25 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras BaCa-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 249

Tabela 26 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras BaCa-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos. 250

Tabela 27 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR da amostra Vidro Ca-Si tratada termicamente no patamar de 960ºC. 293

Tabela 28 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR das amostras Vidro Ba-Si tratada termicamente no patamar de 960°C..... 294

Tabela 29 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR das amostras Vidro Ba-Si 1120ºC..... 296

Tabela 30 - Tipos de vibração associados aos números de onda FTIR das amostras produzidas pelo método hidrotermal..... 297

Tabela 31 - Energia de ativação do Vidro BaCa-Si e seus picos de cristalização. 305

Tabela 32 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n). 305

Tabela 33 - Tipos de vibração associados aos números de onda FTIR das amostras Vidro BaCa-Si 1000ºC. 309

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Alguns exemplos da influência que alguns óxidos exercem nas propriedades de um vidro. 44

Quadro 2 - Precursores utilizados para obtenção dos vidros a partir da técnica de fusão/resfriamento. 70

Quadro 3 - Formulações (composições) definidas para obtenção dos vidros a partir da técnica de fusão/resfriamento. 70

Quadro 4 - Ciclo térmico para obtenção dos vidros. 71

LISTA DE ABREVIATURAS

BCT	Titanato de Bário e Cálcio
BSE	*Backscattered Electrons*
BT	Titanato de Bário
CIF	*Crystallographic Information Framework*
COD	*Crystallography Open Database*
CT	Titanato de Cálcio
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
DTA	*Differential Thermal Analysis*
DTG	Derivada Termogravimetria
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
FC	Faculdade de Ciências
FCT	Faculdade de Ciências Tecnológica
FEIS	Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP)
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	*Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy*
GSAS	*General Structure Analysis System*
HV	Dureza Vickers
JCPDS-ICDD	*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*
LabMat	Laboratório de Materiais
LabMMEV	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura
LCGRS	Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos
LTCCs	*Low Temperature Co-Fired Ceramics*
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MK	Método de Kissinger
MO	Microscopia Óptica
MR	Método de Rietveld
NOIX	Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia
PDF	*Powder Diffraction Files*
SE	*Secondary Electrons*

SSM	*Solid-State Metathesis*
TG	Termogravimetria
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
UTFPR	Laboratório de Microscopia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-LEDs	*UltraViolet Light-Emitting Diodes*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 31

1.1 Motivação 31

1.2 Vitrocerâmicos Perovskita 34

1.3 Objetivos 36

2 REVISÃO DE LITERATURA 37

2.1 Estado Vítreo 37

2.1.1 Definições e Obtenções 37

2.1.2 Composição e Ordem Estrutural 39

2.1.3 Estrutura dos Vidros de Silicatos 41

2.1.4 Classificação dos Vidros 42

2.1.5 A Cristalização 44

2.2 Estruturas do Tipo Perovskita 49

2.3 Fases de Interesse 52

2.3.1 Titanato de Bário ($BaTiO_3$) 52

2.3.2 Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$) 54

2.3.3 Titanita ($CaTiSiO_5$) 55

2.3.4 Fresnoita ($Ba_2TiSi_2O_8$) 57

2.3.5 Quartzo (SiO_2) 60

2.3.6 Rutilo 62

2.3.7 Silicato de Bário (Ba_2SiO_4) 64

2.3.8 Silicato de cálcio ($Ca_8Si_5O_{18}$) 65

2.3.9 Wollastonita ($CaSiO_3$) 66

3 MATERIAIS E MÉTODOS 68

3.1 Produção de Vidros e das Vitrocerâmicas 68

3.1.1 Técnica de Fusão/Resfriamento – Obtenção dos Vidros 68

3.1.2 Tratamentos Térmicos Subsequentes - Obtenção das Vitrocerâmicas..... 71

3.2 Técnica de Caracterização..... 72

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)..... 72

3.2.2 Análise Térmica-AT (TG/DSC/DTA)..... 73

3.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)..... 76

3.2.4 Espectroscopia Raman..... 80

3.2.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... 82

3.2.6 Microscopia Óptica (MO)..... 83

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 85

3.2.8 Espectroscopia de Impedância..... 87

3.2.9 Dureza Vickers..... 91

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 93

4.1 Vidro Ca-Si..... 93

4.1.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro Ca-Si..... 93

4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)..... 94

4.1.3 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro Ca-Si..... 95

4.1.4 Investigação estrutural das fases por Difração de Raio X (DRX)..... 96

4.1.5 Espectros Micro-Ramam do Vidro Ca-Si..... 98

4.1.6 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld..... 104

4.1.7 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro Ca-Si..... 106

4.1.7.2 Vitrocerâmica Ca-Si sem tratamento térmico..... 107

4.1.8 Cinética de Cristalização do Vidro Ca-Si..... 128

4.1.9 Ensaio de dureza Vickers no Vidro Ca-Si..... 133

4.1.10 Comportamento elétrico do Vidro Ca-Si..... 139

4.2 Vidro Ba-Si 144

4.2.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro Ba-Si 144

4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) 144

4.2.3 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro Ba-Si..... 145

4.2.4 Investigação Estrutural das fases por Difração de Raios X (DRX)..... 146

4.2.5 Espectros Micro-Ramam do Vidro Ba-Si 150

4.2.6 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld 156

4.2.7 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro Ba-Si 160

4.2.8 Vitrocerâmica Ba-Si sem tratamento térmico 162

4.2.9 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) 192

4.2.10 Cinética de Cristalização Vidro Ba-Si 196

4.2.11 Cinética de Cristalização Vidro Ba-Si para o primeiro pico de cristalização 197

4.2.12 Comportamento de dureza de Vickers no Vidro Ba-Si 206

4.2.13 Comportamento elétrico do Vidro Ba-Si 212

4.3 Vidro BaCa-Si 219

4.3.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro BaCa-Si..... 219

4.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) 220

4.3.2 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do vidro BaCa-Si..... 221

4.3.3 Investigação estrutural das fases por Difração de Raio X (DRX)..... 222

4.3.4 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld 223

4.3.5 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro BaCa-Si..... 224

..... 225

4.3.6 Vitrocerâmica BaCa-Si sem tratamento térmico..... 225

4.3.7 Vitrocerâmica BaCa-Si com tratamento térmico..... 227

4.3.8 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) 239

4.3.9 Ensaio de dureza Vickers no Vidro BaCa-Si 244

4.3.10 Comportamento elétrico do Vidro BaCa-Si..... 247

5. CONCLUSÃO 253

REFERÊNCIAS..... 255

APÊNDICE 1 - FTIR.....292

APÊNDICE 2 - Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro BaCa-Si 298

APÊNDICE 3 - Espectros Ramam do Vidro BaCa-Si 306

APÊNDICE 4 - Espectroscopia no infravermelho do Vidro BaCa-Si..... 308

APÊNDICE 5 - Análise da capacitância dos materiais 310

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Nas últimas décadas, inúmeros estudos têm sido realizados visando a síntese e caracterização de materiais com estrutura do tipo perovskita, uma abrangente classe de estruturas as quais seus principais representantes se enquadram, majoritariamente, na categoria dos materiais cerâmicos (HUANG; YUAN; FENG, 2015; MOURE; PEÑA, 2015; GRABOWSKA, 2016). Este interesse de estudo decorre da multiplicidade de importantes propriedades e consequentes aplicações de engenharia que esses materiais possuem. Algumas dessas propriedades que se destacam são: ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, fotoluminescência, comportamento dielétrico favorável e abrangente – muitos materiais dessa classe apresentam alta constante dielétrica e baixa tangente de perdas, caráter dielétrico não-linear e/ou estabilidade de propriedades com a variação da temperatura – dentre outras (SOUZA *et al.*, 2012; OSADA; SASAKI, 2018; NAZIR *et al.*, 2020).

Um dos pilares da Ciência e Tecnologia dos Materiais é a intrínseca dependência entre estrutura e propriedade, fato que leva os cientistas dessa área a pesquisarem exaustivamente novas formas de obter estruturas ou microestruturas, muitas vezes até de materiais já conhecidos, com o intuito de otimizar suas propriedades. Particularmente, para os materiais com estrutura do tipo perovskita, usualmente, são os defeitos presentes (vacâncias, em sua maioria) que são os responsáveis por modificar suas propriedades. Assim, a estrutura cristalina analisada pode ser mudada e suas propriedades físicas ou químicas podem ser alteradas – abordagem *bottom-up* (SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, 2011). São incontáveis as aplicabilidades que surgem dessa manipulação de defeitos, estruturas e microestruturas, em especial de materiais do tipo perovskita. Algumas delas são as voltadas para a construção de dispositivos eletrônicos, de armazenamento de memória, transdutores, para detecção de infravermelho, para detecção de gases e etc. (AHMED *et al.*, 2012, 2017; JIN *et al*., 2020).

Outra classe de materiais, não definida exclusivamente pela estrutura de seus componentes, mas sim por sua microestrutura própria, é a dos materiais

vitrocerâmicos. Geralmente, os materiais vitrocerâmicos são definidos como aqueles que apresentam estruturas cristalinas (0,5 até 99,5 %P) envoltos em uma matriz não cristalina (fase vítrea) (DEUBENER *et al.*, 2018). Esses materiais foram descobertos acidentalmente em 1953, por S. D. Stookey e, desde então, são extensivamente estudados, principalmente por possuírem baixa porosidade aparente, coeficiente de expansão térmica reduzido e baixa absorção de água, características que podem se associar a outras propriedades específicas desejadas (ZANOTTO, 2010). Eles também podem ser produzidos em larga escala por qualquer técnica tradicional que vise a síntese de materiais vítreos, como a técnica de fusão/resfriamento, sendo, assim, um atrativo para o setor industrial (PANNHORST, 1997).

Por possuírem baixa absorção de água e propriedades mecânicas facilmente modificadas a partir do controle de suas microestruturas, os materiais vitrocerâmicos comumente são muito empregados no setor de construções, principalmente em revestimentos, onde sua aplicação torna as peças revestidas impermeáveis, mecanicamente resistentes e com considerável isolamento térmico (MARANGONI *et al.*, 2017). Contudo, com o surgimento de novos métodos de síntese de materiais vítreos e de novos modelos matemáticos (cinética de cristalização), foi possível desenvolver novos materiais vitrocerâmicos aplicáveis em diversas áreas. Hoje, há a possibilidade de se obter materiais vitrocerâmicos com excelentes propriedades mecânicas a partir de resíduos sólidos (TEIXEIRA *et al.*, 2014), desenvolver vitrocerâmicos bioativos para o revestimento de implantes (ZHANG *et al*., 2019; HAFTBARADARAN-ESFAHANI; AHMADIAN; NASSAJPOUR-ESFAHANI, 2020), vitrocerâmicos que possam ser aplicadas na fotônica (BISKRI *et al.*, 2014) ou em dispositivos de armazenamento de energia com alta estabilidade térmica (DU *et al.*, 2020).

Nas últimas décadas, houve um considerável aumento na pesquisa desses materiais voltados para aplicações eletrônicas, com ênfase no desenvolvimento de vitrocerâmicos com fases cristalinas do tipo perovskita em suas microestruturas, as denominadas vitrocerâmicos perovskita, que são produzidas com o intuito de se obter materiais com alta constante dielétrica ou com propriedades optoeletrônicas específicas, que também possuam alta resistência mecânica, impermeabilidade e transparência, características da maioria dos vitrocerâmicos, o que representa um

atrativo tanto para o setor científico (desenvolvimento de novos materiais) quanto para o tecnológico (otimização e busca por novos dispositivos).

Nesse prisma, este trabalho mantém o foco na obtenção, caracterização e estudo (estrutura/microestrutura e propriedades elétricas e mecânicas) de materiais vítreos e vitrocerâmicos baseados em perovskita de alcalino-terrosos, a partir do sistema CaO-BaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, o qual é pouco analisado na literatura (poucos são os trabalhos que visam a obtenção de vitrocerâmicos com as fases cristalinas de interesse aqui propostas – ineditismo da pesquisa).

Sendo assim, neste trabalho foi proposto desenvolver vitrocerâmicos com uma matriz de óxido de silício – clássico formador de rede – no qual possam ser nucleadas fases dispersas de Titanato de Bário (BT) ($BaTiO_3$), Titanato de Cálcio (CT) ($CaTiO_3$) e Titanato de Bário e Cálcio (BCT) ($BaTiO_3$-$CaTiO_3$), importantes perovskita com conhecidas aplicações eletrônicas e fotocatalíticas (SOLÍS *et al.*, 2021).

Essas vitrocerâmicos foram produzidas por meio de reação do estado sólido de precursores apropriados (carbonatos, óxidos e silicatos) que, depois de fundidos (clássica técnica de fusão/resfriamento), foram vertidos em moldes ou em água (obtenção de fritas) para produzir as amostras vítreas estudadas – aqui denominadas Vidro Ba-Si, Vidro Ca-Si e Vidro BaCa-Si, para os vidros/vitrocerâmicos feitos a partir do BT, CT e BCT, respectivamente. A vantagem da utilização da reação do estado sólido e a técnica de fusão se baseia em sua fácil reprodutibilidade e em sua forma de produção, que pode ser facilmente adaptada para uma escala industrial. Em contrapartida, a principal dificuldade desse método, especialmente para a obtenção dos materiais propostos, é conseguir produzir vidros quando se utiliza titânio no processo de fabricação, já que ele é um bom agente nucleante e, geralmente, composições que apresentam esse componente necessitam de altas taxas de resfriamento para se obter o vidro (KUBO; SUZUKI; AKAOGI, 1997). Como, tendo em vista o método proposto, para se obter um material vitrocerâmico de forma controlada, é necessário partir de um material vítreo, essa dificuldade necessita ser superada.

O vidro quando fundido e resfriado rapidamente se apresenta com sua estrutura cristalina amorfa e, com o tratamento térmico adequado, é possível desenvolver sua microestrutura e estudar como suas propriedades físico-químicas são afetadas por essa microestrutura. Isso é possível com a aplicação de um tratamento térmico apropriado, o qual pode controlar a cristalização das fases presentes no material

vítreo. Portanto, com esse controle é plausível modificar propriedades físicas e químicas das vitrocerâmicos propostas – um dos objetivos deste trabalho.

Adicionalmente, dentro do contexto dos materiais funcionais, a obtenção e estudo das propriedades de materiais vítreos ou vitrocerâmicos com aplicações em dispositivos eletrônicos, óptico-eletrônicos e fotônicos, tais como diodos emissores de luz (CHEN *et al*., 2020), células solares (PABLICK, 2010), fotodetectores (LUO *et al*., 2014) e *lasers* (MORTIER; VIVIEN, 2003) têm sido de grande interesse do ponto de vista tecnológico. Além disso, novas pesquisas nessa área têm um aspecto fundamental na contribuição para o desenvolvimento científico, que coloca os países num patamar tecnológico de alto escalão competitivo.

1.2 Vitrocerâmicos Perovskita

Os primeiros trabalhos envolvendo a síntese de vitrocerâmicos perovskita se baseavam na obtenção da fase BT cristalizada em uma matriz vítrea de SiO_2, geralmente partindo do sistema BaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 (HERCZOG, 1964; KOKUBO, 1969; YAO *et al*., 1997; MCCAULEY; NEWNHAM; RANDALL, 1998). Esses estudos foram motivados pelas já conhecidas propriedades da eletrocerâmica BT, como ferroeletricidade, piezoeletricidade, alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica (RAMOSKA *et al.*, 2010; YADAV *et al.*, 2019), as quais poderiam se associar à alta densidade e impermeabilidade das vitrocerâmicos.

Outro atrativo para a investigação da vitrocerâmicos BT seria a acessível temperatura de fusão da mistura dos óxidos precursores para a formação do vidro, que gira em torno de 1450ºC – para o sistema SiO_2 26 mol%-BaO-TiO_2 60 mol%-Al_2O_3 14 mol% (KOKUBO, 1969). O sucesso na obtenção desse material impulsionou novas pesquisas que culminaram na síntese de outros materiais vítreos e vitrocerâmicos do tipo perovskita com importantes propriedades elétricas e/ou luminescentes como os baseados em Titanato de Estrôncio (SWARTZ *et al.*, 1986), $PbTiO_3$ (SAEGUSA, 1996), $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ (SALAMI *et al.*, 2019) e $KZnF_3$ (WANG *et al.*, 2020).

Algumas das vitrocerâmicos perovskita clássicas, como as baseadas em $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$, possuem propriedades semelhantes aos respectivos materiais em forma de *bulk*, contudo, essas propriedades podem ser sensivelmente modificadas com a variação da microestrutura da vitrocerâmicos obtida (YADAV; GAUTAM, 2014).

Cabe mencionar que A. Herczog (HERCZOG, 1964) foi capaz de sintetizar vitrocerâmicos de $BaTiO_3$ a partir da técnica de fusão/resfriamento para o sistema $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}F$. Nesse caso, foram observadas três fases cristalinas: $BaTiO_3$, $BaAl_2Si_2O_8$ e $BaTiSiO_5$, e suas porcentagens dependem não somente da quantidade dos precursores utilizados, mas também da temperatura e do tempo de tratamento térmico após a obtenção dos vidros. O autor ainda aponta a importância da compreensão da cinética de cristalização do sistema estudado para que seja possível desenvolver novas microestruturas e prever as porcentagens das fases cristalinas presentes a partir da história térmica do material pesquisado.

Outras fases de perovskita de interesse, mas não tão clássicas para a produção de vitrocerâmicos, também foram investigadas. A eletrocerâmica CT em forma de *bulk*, por exemplo, vem sendo extensivamente estudada nas últimas décadas por apresentar propriedades elétricas e luminescentes particulares. O CT pode ser aplicado em dispositivos eletroluminescentes (SARAKHA *et al.*, 2009), em capacitores de alta performance (LU; LI; YANG, 2005), em sondas luminescentes (PERRELLA *et al.*, 2019), na biomedicina (WIFF *et al.*, 2004), além de ser possível utilizá-lo para produção de hidrogênio (*water splitting*) (SHIMURA; YOSHIDA, 2010) e para a imobilização de lixo radioativo (ZHANG; YAN; GUO, 2011). Entretanto, suas aplicações em fase vítrea são pouco pesquisadas. Atualmente, é mais comum encontrar estudos sobre compósitos vítreos, os quais apresentam adição de CT já cristalino, como o estudo das composições de vitrocerâmicos de $MgTiO_3\text{-}CaTiO_3$ ou do sistema $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2/CaTiO_3$, ambos para aplicações em *Low Temperature Co-Fired Ceramics* (LTCCs) (REN *et al.*, 2017; SANOJ; VARMA, 2009). Um dos poucos sistemas que partem de fato desse titanato como componente é o $55[xPbO_{1-x}\text{-}CaO\text{-}TiO_2]\text{-}44[2SiO_2\text{-}B_2O_3]\text{-}1Ge$, muito estudado devido à possibilidade de aprimorar as propriedades ópticas dos vidros borossilicatos (GAUTAM *et al.*, 2018).

A wollastonita ($CaSiO_3$) é outro exemplo de perovskita de alcalino-terroso muito utilizada no desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos. Ela possui como representante natural um mineral branco característico e muito usado como precursor (*raw material*) em sínteses inorgânicas, principalmente as realizadas por reação de estado sólido (ALMASRI *et al.*, 2017). Ademais, apresenta inúmeras aplicações e é frequentemente empregada, na forma vitrocerâmicos, em revestimentos na construção civil ou em implantes ósseos (FRANCIS; RAHMAN, 2016; SOARES *et al.*,

2018). Esses conhecidos usos motivaram pesquisas de famílias de vitrocerâmicos com a wollastonita como componente, como a $CaTiO_3$-$CaSiO_3$, e foi a partir desses estudos que se verificou a dificuldade na preparação de vidros que possuam menos do que 65 mol% de $CaSiO_3$, em decorrência da rápida nucleação dos cristais de CT durante o resfriamento, além da necessidade de se atingir altas temperaturas durante a fusão do sistema CaO-TiO_2-SiO_2, que geralmente estão acima de 1600 ºC (KUBO; SUZUKI; AKAOGI, 1997). A alta temperatura de fusão e a rápida cristalização do CT talvez sejam as principais justificativas pelas quais não existem muitos trabalhos sobre a produção de vidros e vitrocerâmicos baseados no CT e, nesse contexto, este trabalho visa enriquecer o estado da arte desse tipo de material (outra novidade aqui presente está na investigação de vitrocerâmicos baseadas na mistura BCT).

1.3 Objetivos

Tem-se como objetivo principal sintetizar vitrocerâmicos de matriz de óxido de silício com fases cristalinas dispersas de Titanato de Bário, Titanato de Cálcio ou Titanato de Bário e Cálcio, por meio do método de fusão/resfriamento (obtenção dos vidros), seguido de tratamento térmico (obtenção das vitrocerâmicos). Adicionalmente, deseja-se:

- A partir dos diagramas de fase ternários dos sistemas BaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, CaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 e CaO-BaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, determinar as composições e as temperaturas de fusão propícias para a obtenção dos vidros – precursores das vitrocerâmicos BT, CT e BCT;
- Considerando a análise térmica dos vidros produzidos, definir as temperaturas de cristalização para obtenção das vitrocerâmicos BT, CT e BCT;
- Analisar a estrutura e a microestrutura, por meio de caracterizações físicas e químicas, das vitrocerâmicos obtidas.
- Realizar estudos de cinética de cristalização (Método de Kissinger), a fim de atribuir as devidas energias de ativação para cada fase cristalizada durante a produção das vitrocerâmicos;
- Efetuar caracterizações elétricas (análise de impedância) e mecânicas (dureza Vickers) das vitrocerâmicos obtidas e correlacionar os resultados às estruturas e microestruturas observadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Estado Vítreo

2.1.1 Definições e Obtenções

Na literatura existem várias definições para o vidro, uma das mais utilizadas o define como: “um sólido amorfo obtido por meio do congelamento ou do resfriamento de um líquido, processo no qual não há cristalização de fases” (KASAPIS; MITCHELL, 2001; KASAPIS, 2006). Esta definição restringe o termo a um produto adquirido pelo resfriamento de um líquido, mas não leva em consideração a termodinâmica do processo, ou seja, é um conceito demasiado genérico. Outra concepção, também simplificada, emprega a estrutura do material obtido como um importante parâmetro, ela aponta simplesmente que: “o vidro é um sólido não cristalino” (ANGELL; RICHARDS; VELIKOV, 1999). Partindo somente destas visões, os termos “sólido não cristalino”, “sólido amorfo” e “vidro” são sinônimos.

Tais conceitos, baseados somente na estrutura sem ordem a longo alcance, são muito simples e genéricas. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não cristalino, nem todos os sólidos não cristalinos são, necessariamente, vidros. Sólidos não cristalinos podem ser preparados por outros processos além do resfriamento rápido de um material fundido (principal método de obtenção dos vidros), tais como: por bombardeamento de nêutrons (YANG *et al.*, 2017), deposição de soluções orgânicas (SWALLEN *et al.*, 2007), pulverização catódica reativa (MEDEIRO, 2009), decomposição termal (LAFOUNTAINE; MCGINITY; WILLIAMS, 2016) e hidrólise em fase de vapor (KEARNS *et al.*, 2008). Ou seja, nem a estrutura nem o processo de obtenção são suficientes para definir propriamente os materiais vítreos.

Zarzycki (1991) propôs como uma definição mais satisfatória o seguinte: “um vidro é um sólido não cristalino que exibe o fenômeno da transição vítrea”. O estado físico correspondente é chamado de estado vítreo. A transição vítrea, resumidamente, corresponde à uma transição reversível de materiais amorfos entre um estado mecanicamente rígido para um estado “borrachoso” (líquido de alta viscosidade). Outra concepção alternativa, e ainda mais detalhada, é dada por Zanotto e Mauro (2017): “o vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus Líquidos Super-Resfriados (LSR) e relaxam

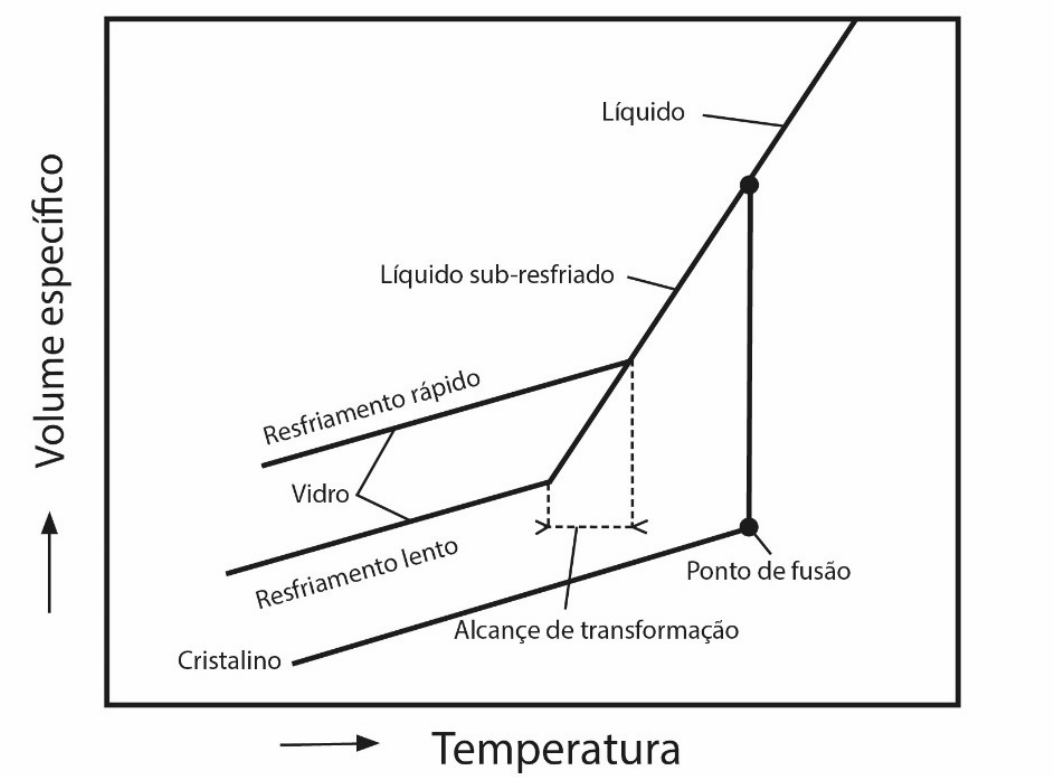
espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar!". E é exatamente esta última definição que será utilizada para firmar o conceito de vidro neste trabalho.

A maneira clássica de produzir vidro consiste em esfriar um material previamente formulado, homogeneizado e fundido tão rapidamente que não haja tempo de ocorrer a cristalização (principal método para obtenção dos vidros convencionais: técnica de fusão/resfriamento, aplicada nesta pesquisa). Ao passo que, enquanto a temperatura decresce, o contínuo aumento da viscosidade resulta em um congelamento progressivo do líquido até sua solidificação final (MAURO; ZANOTTO, 2014).

Dessa maneira, a relação entre os estados vítreos, cristalino e sólido é melhor compreendida em referência à temperatura-volume para o resfriamento de líquidos fundidos. A maioria das substâncias, ao esfriar do estado fundido, solidifica e cristaliza a partir do ponto de fusão (Figura 1) (DAS, 2011). Com efeito, a mudança descontínua no volume é notada neste ponto. Um material fundido que é resfriado muito rapidamente não exibe essa alteração neste momento. Neste caso, o volume diminui continuamente e o material se comporta como um líquido sub-resfriado. Enquanto a temperatura e o volume diminuem, a viscosidade aumenta continuamente até o instante em que o líquido se apresenta muito rígido e nenhum relaxamento posterior da estrutura pode ocorrer. Nesta situação, uma deflexão distinta pode ser vista na curva temperatura-volume e isso marca a obtenção do estado vítreo (RAO, 2002).

Como resultado, esse é um estado de não equilíbrio termodinâmico. A temperatura para transição de um líquido sub-resfriado para um vidro é chamada de temperatura de transformação (ou transição) vítrea (Tg). Esta depende da taxa (ou razão) de resfriamento: quanto mais baixa a taxa, mais baixa é a temperatura de transição vítrea (ainda de acordo com a Figura 1). A faixa da transformação é o intervalo da temperatura dentro do qual uma substância começa a exibir características de um estado sólido não cristalino (MOYNIHAN *et al.*, 1974). Dessas considerações, é possível afirmar que os fatores ponto de fusão, taxa de resfriamento e temperatura de transição vítrea são essenciais para se obter materiais no estado vítreo.

Figura 1 - Relação entre volume específico e temperatura para transformações do estado líquido para o estado cristalino ou vítreo.



Fonte: Moynihan *et al*., 1974.

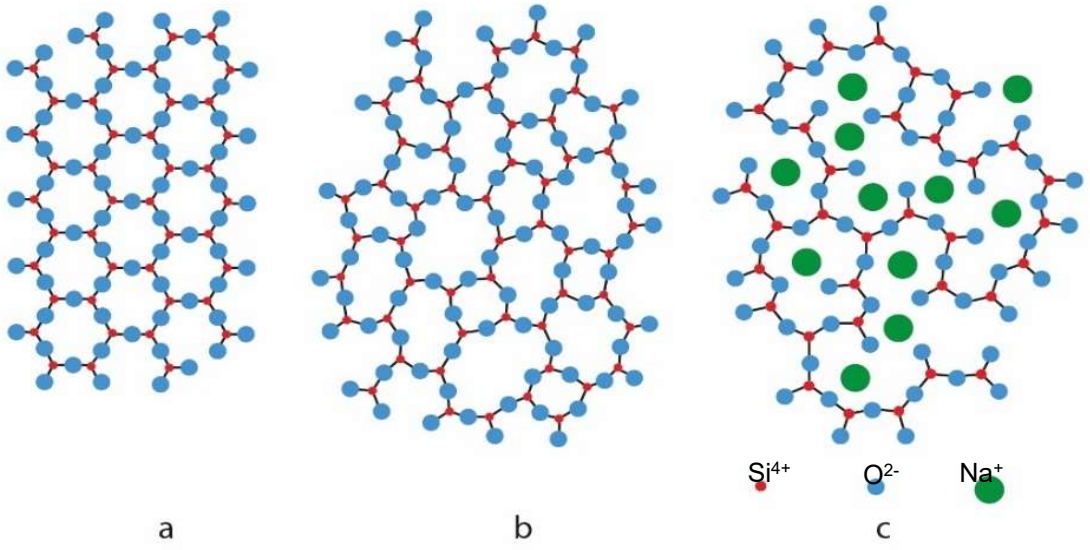
2.1.2 Composição e Ordem Estrutural

Em razão da diversidade de substâncias que podem formar o vidro, é difícil encontrar critérios de composição e classificação que possam ser aplicados igualmente em cada caso. Devido à sua importância prática, vidros óxidos têm recebido particular atenção, e variados modelos têm sido apresentados para descrever suas características. É importante mencionar que apenas os vidros óxidos serão abordados neste trabalho. O modelo mais comum para descrevê-los foi o estabelecido por Zachariasen (1932), e sua análise foi baseada nas seguintes considerações:

- As forças de ligação interatômicas nos vidros e cristais com mesma composição atômica devem ser parecidas, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos;
- Como os materiais cristalinos, os vidros consistem em uma extensa “rede” tridimensional, mas o caráter difuso dos espectros de difração de Raios X mostra que a rede não é simétrica e periódica como nos materiais cristalinos (exemplo: SiO_2 - Figura 2 (a)), pois não apresenta

ordem de longo alcance. A rede vítrea (exemplo: SiO_2 e SiO_2/Na^+ - Figura 2 (b) e (c), respectivamente) pode ser comparada a uma única molécula ou a um sistema que possui uma única e grande célula unitária.

Figura 2 - Organização estrutural de longo alcance do (a) SiO_2 cristalino, (b) SiO_2 amorfo e (c) vidro de silicato de sódio.



Fonte: Zachariasen, 1932.

Além disso, a desordem da rede aumenta a energia de ligação e, diante do aquecimento, esta energia diminui, o que explica o decréscimo gradual da viscosidade. A desordem também explica o fato de a energia no sistema amorfo ser mais alta do que no cristalino. Genericamente, a menor estrutura ordenada de um vidro óxido pode ser representada em termos de uma coordenação poliédrica de cátions, cercada de um número variável de íons de oxigênio (*clusters*). Ou seja, apesar do vidro apresentar desordem a longo alcance, ainda há ordem a curto alcance. Vale ressaltar também que Zachariasen (1932) classificou os cátions dos *clusters* de um vidro óxido como:

- **Formadores de rede**: responsáveis pela formação da rede vítrea (mantida pela ligação entre os vértices dos respectivos *clusters*). Os cátions mais comuns dessa classe são os de Si, B, P e Ge, com número de coordenação geralmente igual a 3 ou 4;
- **Modificadores de rede**: não participam na formação da rede vítrea. São responsáveis por enfraquecer as ligações da rede e usualmente são encontrados nos interstícios dela. Os cátions mais comuns dessa classe são os de Na, K e Ca, com número de coordenação geralmente ≥ 6;

- **Intermediários**: não participam diretamente na formação da rede vítrea. Também podem romper ligações, diminuindo o ponto de fusão do vidro, mas, diferentemente dos modificadores, podem fazer substituições parciais. Ou seja, podem tanto reforçar a rede (coordenação de número 4, como as originadas dos cátions de Ti) ou se difundir na rede (coordenação de números 6-8, como as originadas dos cátions de Al).

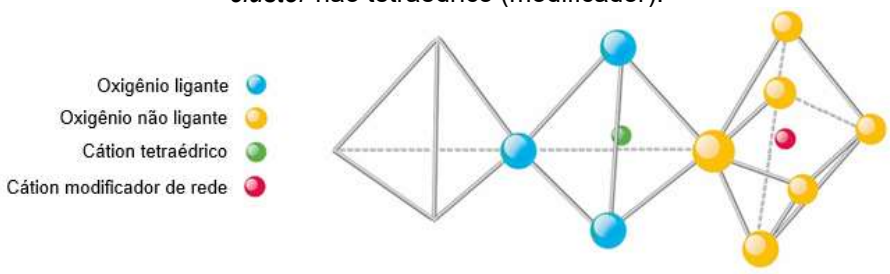
Para vidros convencionais, um grande número de propriedades pode ser explicado ou antecipado pelo conceito de Zachariasen (1932), mas essa teoria, focada na cristalinidade, não se aplica a todos os sistemas vítreos.

Diante disso, teorias cinéticas de Chow (1984) e Uhlmann (1972) de formação do vidro são mais satisfatórias ao acomodar todos os sistemas de vidro conhecidos, mas apresentam menos detalhes do que as teorias estruturais de Zachariasen. Para este trabalho, as considerações levantadas por Zachariasen (1932) são suficientes para a discussão dos vidros obtidos.

2.1.3 Estrutura dos Vidros de Silicatos

A menor porção ordenada dos vidros de silicatos é o tetraedro $(SiO_4)^{4-}$, *cluster* também denominado ortossilicato. O oxigênio se conecta a dois tetraedros $(SiO_4)^{4-}$ vizinhos e é definido como uma ponte de oxigênio em um sentido cristalográfico convencional. Geralmente, um oxigênio que não faz a ponte é um oxigênio que liga um tetraedro a um poliedro não tetraédrico (YIN *et al.*, 2007).

Figura 3 - Representação dos *clusters* que podem estar presentes em vidros de silicatos. Da esquerda para a direita: formato de um *cluster* tetraédrico genérico, *cluster* ortossilicado $[(SiO_4)^{4-}]$ e *cluster* não tetraédrico (modificador).



Fonte: Autoria própria, 2021.

De fato, para silicatos cristalinos, o próprio tetraedro pode ser considerado como um bloco semirrígido, e mudanças na estrutura e propriedades do silicato são comumente função da ligação Si-O-Si (ou T-O-T; T = cátions coordenados tetraedricamente). Alterações no tamanho da ligação Si-O (ou T-O) e no ângulo de

ligação Si-O-Si (ou T-O-T) são interrelacionáveis. O crescimento da extensão da ligação é associado com um decréscimo de ângulo intertetraédrico. No SiO_2 vítreo, a estrutura é mais flexível do que em materiais cristalinos, e alterações no ângulo da ligação Si-O-Si podem ser obtidas sem afetar a extensão de ligação Si-O (ROPP, 1992).

Nesse sentido, mudanças no ângulo sem alteração na distância da ligação enfraquecem a interação Si-O. Portanto, qualquer propriedade de fusão que possa ser relacionada à energia de ligação Si-O será afetada por alterações no ângulo intertetraédrico. Por exemplo, condutividade e fluxo viscoso são provavelmente diretamente correlacionados com a força da ligação Si-O.

2.1.4 Classificação dos Vidros

2.1.4.1 *Vidros Naturais*

Vidros naturais são raramente encontrados na natureza em pleno estado vítreo. Em geral, a vitrificação ocorre apenas quando lava derretida atinge a superfície da crosta da Terra e é resfriada rapidamente. Também podem ser formados por um súbito aumento de temperatura seguido por fortes ondas de choque, como impactos de meteoros e raios. Processos biológicos podem, em alguns raros casos, levar à formação de vidros, como o esqueleto de algumas esponjas de águas profundas que, basicamente, são constituídos de SiO_2 (MCCLOY *et al.*, 2019).

2.1.4.2 *Vidros Artificiais*

Todos os vidros produzidos pelo homem são, essencialmente, artificiais. Dentre os vidros inorgânicos e óxidos, os vidros de silicatos figuram como os mais importantes, representando mais de 95% de toda a produção dos vidros artificiais (RAUSCHNABEL; BREM; IVENS, 2015; VINCI *et al*., 2019). Os vidros aqui produzidos se encaixam nesta categoria.

2.1.4.3 *Vidros de Único Formador de Rede*

O óxido de silício (sílica) é um ótimo formador de rede. O vidro de SiO_2 é tecnicamente importante devido à sua excelente resistência química (exceto contra HF e ataques alcalinos) e seu baixo coeficiente de expansão (~0,5 x 10^{-6} C^{-1}), o que

permite uma resistência muito boa a choques térmicos (YU *et al*., 2018). O óxido de silício é altamente transparente à radiação ultravioleta (UV) e, portanto, usado como invólucro para lâmpadas de vapor de Hg. Para aplicações especiais, como fibras ópticas, tem-se produzido o óxido de silício ultrapuro. B_2O_3, P_2O_5 e GeO_2 são outros membros deste grupo (DOWEIDAR *et al.*, 2018; SAMBASIVA RAO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018; KIM; SANDERS, 2020).

2.1.4.4 *Vidros de Múltiplos Formadores de Rede*

Vidros do sistema SiO_2-B_2O_3, SiO_2-GeO_2 e SiO_2-TiO_2 foram desenvolvidos para serem empregados na área de telecomunicação, mais precisamente, para fabricação de fibras ópticas, pois, com esses sistemas, é possível obter vidros ultrapuros com índices de refração próximos ao do SiO_2 (DOWEIDAR, 2011; JAGAN MOHINI *et al*., 2018; MASAI *et al*., 2018; LIU *et al*., 2019).

2.1.4.5 *Vidros da Combinação entre Formadores de Rede e Outros Óxidos*

A grande maioria dos vidros óxidos usuais são do grupo de vidros formados por uma combinação de formadores de rede e outros óxidos. A adição de outros óxidos diferentes do óxido de silício permite que as propriedades dos diversos vidros resultantes possam ser modificadas conforme a necessidade.

Além disso, os detalhes estruturais dos vidros de multicomponentes ainda são praticamente desconhecidos, ou então, de considerável complexidade. Por exemplo, a distribuição dos cátions modificados nos “buracos” da rede ainda é um processo mal compreendido, muito embora existam indicações de que elas não sejam distribuídas de forma aleatória, como apresentado pelo modelo de Zachariasen (1932).

Em relação aos tipos de vidro, é essencial distinguir entre vidros altamente tecnológicos, que podem apresentar de 10 até 20 átomos significativos (CHEN *et al.*, 2020; SIMONSON *et al*., 2018), e vidros modelo, com apenas dois, três ou quatro átomos significativos (CHO; KIM, 2016; SAILAJA *et al*., 2019). Estes últimos permitem a interpretação da influência de diferentes óxidos nas propriedades vítreas a serem simplificadas. De forma simples, diferentes composições vítreas influenciam as propriedades dos vidros. Alguns exemplos são apresentados no Quadro 1.

Os vidros aqui produzidos também se enquadram na categoria deste tópico por partirem de sistemas: $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, $CaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ e $CaO\text{-}BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$.

Quadro 1 - Alguns exemplos da influência que alguns óxidos exercem nas propriedades de um vidro.

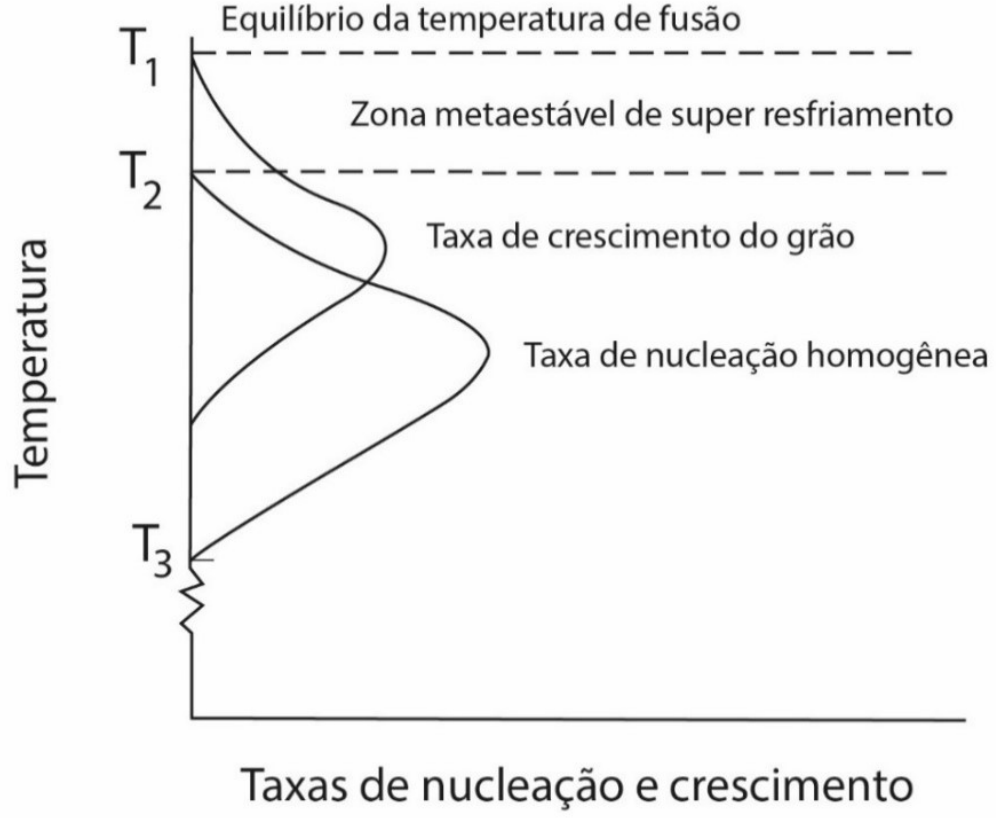
Óxidos Formadores de Rede	• O SiO_2 reduz o coeficiente de expansão térmica, eleva a temperatura do processo e melhora as propriedades mecânicas. • O B_2O_3 reduz o coeficiente de expansão, reduz a viscosidade em altas temperaturas e a eleva em baixas temperaturas. • O P_2O_5 eleva a transmissão da radiação ultravioleta (UV), mas reduz a transmissão no infravermelho (IR).
Óxidos Modificadores de Rede	• De maneira geral, os óxidos modificadores de rede desestabilizam os óxidos formadores de rede. Sendo assim, acabam reduzindo a temperatura do ponto de fusão da sílica pura (~ 1800 °C). • O Na_2O diminui a viscosidade, aumenta o coeficiente de expansão e a condutividade elétrica. • O CaO é um ingrediente essencial no vidro industrial. Ele melhora a resistência química, como nos vidros de $SiO_2\text{-}Na_2O$. • O MgO aprimora as características de viscosidade em cerca 800 °C.
Óxidos Intermediários	• O Al_2O_3 melhora a resistência mecânica e química, aumenta o coeficiente de difusão dos íons dos metais alcalinos e reduz a tendência de segregação de fases. • O PbO aumenta o índice de refração e a resistividade elétrica. Diminui a temperatura de transição vítrea (Tg), realça a separação de fases e é usado como pacificador em certos esmaltes. • O ZrO_2, como o TiO_2, promove a devitrificação do vidro e a separação de fase. Porém em pequenas quantidades promovem cristalização.

Fonte: Autoria própria, 2021.

2.1.5 A Cristalização

A cristalização é uma transformação da estrutura amorfa do vidro até chegar a uma fase organizada e cristalina. Começa em pequenos e discretos centros chamados de embriões ou núcleos. Um crescimento de fase cristalina adicional ocorrerá, então, com o crescimento desses núcleos, em detrimento da diminuição da fase amorfa (MARGHUSSIAN, 2015). Dois processos separados podem ser distinguidos nesse caso, a saber: nucleação e crescimento (Figura 4).

Figura 4 - Taxas de nucleação homogênea e de crescimento de grão em um líquido viscoso.



Fonte: Adaptado de Abyzanov; Fokin; Zanotto., 2018.

A nucleação homogênea (CABRAL *et al*., 2004; ABYZOV; FOKIN; ZANOTTO, 2018) ocorre quando não há sítios ou locais preferenciais para a formação dos núcleos. Logo, uma condição necessária para uma nucleação homogênea é que a matriz vítrea seja quimicamente, estruturalmente e energeticamente homogênea, sem qualquer variação em sua composição ou defeitos. Porém, como a maioria dos sistemas contém interfaces com impurezas, considera-se que a nucleação homogênea não seja muito comum na prática.

Por sua vez, a nucleação heterogênea (ABYZOV *et al*., 2017; RANASINGHE *et al*., 2017; VLADISLAVOVA *et al*., 2017) envolve a formação de núcleos de uma nova fase em uma superfície ou interface já existente. Esse é o tipo mais comum de nucleação, já que a maioria dos sistemas contém várias interfaces ou imperfeições estruturais e impurezas. Além desses defeitos que ocorrem naturalmente, agentes de nucleação (WANG *et al*., 2009; ZHENG *et al*., 2016), tais como Ag, Pt, ZrO_2 e TiO_2 são frequentemente adicionados ao vidro fundido para que se obtenha uma alta taxa de nucleação.

Em relação ao crescimento de grão, uma vez que os núcleos estáveis estejam formados, o processo de cristalização prossegue por intermédio do crescimento

desses núcleos. Nos sistemas de formação de vidro, a energia da cristalização é bem pequena comparada com a dos metais (NIEN *et al*., 2014; NAKATA; TOKO; SUEMASU, 2017). A taxa de transferência das unidades estruturais e a de reação, por meio da qual essas unidades são incorporadas (cristalizadas) dentro desse parâmetro de rede, possuem o efeito mais importante sobre o crescimento do cristal (YOO; KIM; KIM, 1997; SALDAÑA; MULLIER; SCHNEIDER, 2002). Ainda a partir da Figura 4 (genérica), é possível observar que pode haver sobreposição entre as taxas de nucleação e crescimento, e essa sobreposição pode ser controlada de acordo com a composição e os diversos parâmetros físicos e químicos que os precursores do vidro estão submetidos.

2.1.5.1 *Cristalização Controlada - Vitrocerâmicas*

De acordo com Vogel (1965), o fenômeno de cristalização involuntária durante a produção de vidros técnicos ou ópticos são, geralmente, caracterizados pela presença de vários grãos com tamanhos variados. Em uma base de vidro relativamente homogênea, condições locais temporais (contaminantes, controle não otimizado de temperatura entre outros) ocorrem, normalmente, de forma esporádica e acidental, nas quais a dimensão nuclear crítica é superada e um grão se torna capaz de crescer. Se essas condições ocorrem posteriormente em outro local, o grão que cresceu primeiro pode crescer novamente e obter um tamanho considerável. As características da cristalização controlada diferem fundamentalmente de tais fenômenos de nucleação e crescimento, ocorrendo esporadicamente em diferentes momentos e locais.

Sendo assim, os critérios para que uma cristalização seja considerada controlada são:

- Alta frequência de nucleação, uniforme por todo o volume do vidro;
- Tamanhos uniformes de grãos;
- Dimensões cristalinas muito pequenas (usualmente somente alguns poucos micrômetros).

Diante disso, o processo primário da cristalização controlada no vidro é a separação de microfases de forma estável (controlada). Isso é obtido pela seleção específica do vidro-base, aditivos específicos e um programa de temperatura apropriado. Como é sabido, por meio da exploração dos fenômenos da separação de

microfase no vidro, a composição dessas microfases tendem em direção a um composto químico estável. Ademais, o grau no qual isso é obtido depende do grau de sub-resfriamento (VOGEL, 1994).

Dessa maneira, uma microfase que tenha em sua composição modificadores de redes aproxima-se de uma “condição pré-cristalina”. Na prática, a separação de fase é controlada de tal forma que esta possui uma morfologia esférica (menor energia por volume). A presença de tais etapas bem definidas, embora ainda desordenadas, significa que o trabalho necessário para a nucleação é reduzido drasticamente, já que não é mais necessário trazer os íons constituintes ao local da nucleação.

A nucleação também é facilitada pela formação de núcleos heterogêneos que estimulam mais a cristalização dessa microfase por interação epitaxial, que exerce um papel essencial na cristalização controlada. A epitaxia, por sua vez, é definida como um fenômeno de disposição direcional de uma substância em um substrato cristalino ou, neste caso em especial, o crescimento de um núcleo em uma base, no qual tenha composição química diferente (CHEBIL; BOUKADHABA; FOUZRI, 2016; YU *et al*., 2019).

Nesse sentido, é característico para um lote de vitrocerâmicos conter concentrações de aditivos nucleadores que podem ser colocados em duas categorias de acordo com sua função:

- Aditivos que acentuam a separação de fases, que afetem a nucleação indiretamente (como os baseados em fosfatos) (STANTON; HILL, 2000; SALAMA; SALMAN, 2002);
- Aditivos que são solúveis no vidro à alta temperatura, mas se precipitam quando a temperatura abaixa, devido à supersaturação, como o TiO_2. Por exemplo, temos o TiO_2 que, quando fundido em uma matriz vítrea, como o SiO_2, é solúvel e, quando é resfriado, acaba precipitando (WANG *et al*., 2019).

De acordo com a caracterização de vários fenômenos de nucleação, a precipitação primária de núcleos de TiO_2, por exemplo, deve ser considerada um processo de nucleação homogênea. Na maioria dos casos, esses núcleos primários agem via interação epitaxial, como o que pode ser visto como um detonador para iniciar a cristalização inicial da fase em forma de gotícula ou esfera. Esse efeito, então, é considerado um tipo de nucleação heterogênea. O mecanismo inteiro de nucleação

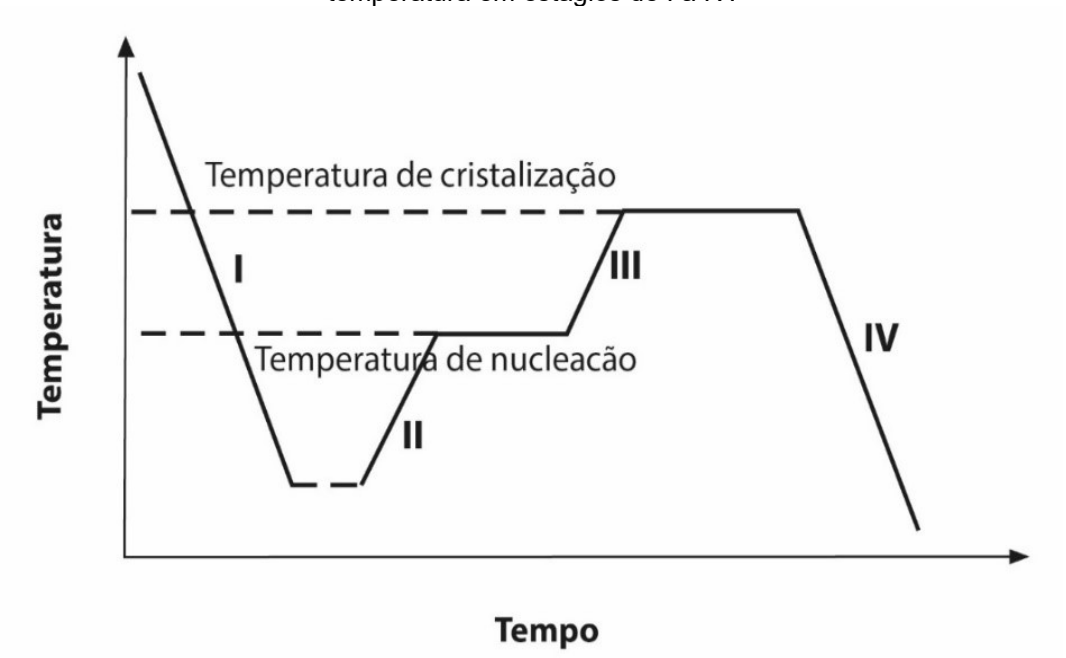
em uma vitrocerâmica é feita por uma combinação de nucleação homogênea e heterogênea combinada (LEWIS, 2013; ZHU *et al*., 2018).

Com efeito, quando a separação da microfase e a precipitação primária dos núcleos heterogêneos estabelecem os pré-requisitos para a formação da vitrocerâmica, as condições existentes e as reações adicionais podem ser caracterizadas como se segue:

- Existem condições equivalentes de início de nucleação para todos os nucleadores de grãos, não sendo possível na cristalização ultrarrápida;
- O crescimento do grão, a princípio, prossegue até o limite no qual se encontra com outros grãos, que apresenta uma barreira contra o posterior crescimento;
- Sob altas temperaturas, repetidos processos de difusão que ressurgem levam a um simultâneo cruzamento dos limites dos grãos, até que as frentes de crescimento, geralmente esferulítico, colidem. Em virtude do grande número de núcleos, essa condição é alcançada muito rápido, resultando em cristalitos bem pequenos na estrutura do material final.

Posto isso, as primeiras patentes representando uma base realística para a produção de cerâmicas de vidro prescrevem um cronograma de tratamento térmico, como exemplificado na Figura 5, que contempla as etapas: I) processamento do vidro; II) nucleação; III) cristalização e IV) recozimento (*annealing*) do produto final.

Figura 5 - Esquema genérico da formação de uma vitrocerâmica em função do tempo e da temperatura em estágios de I a IV.



Fonte: Adaptação de Stookey, 1959.

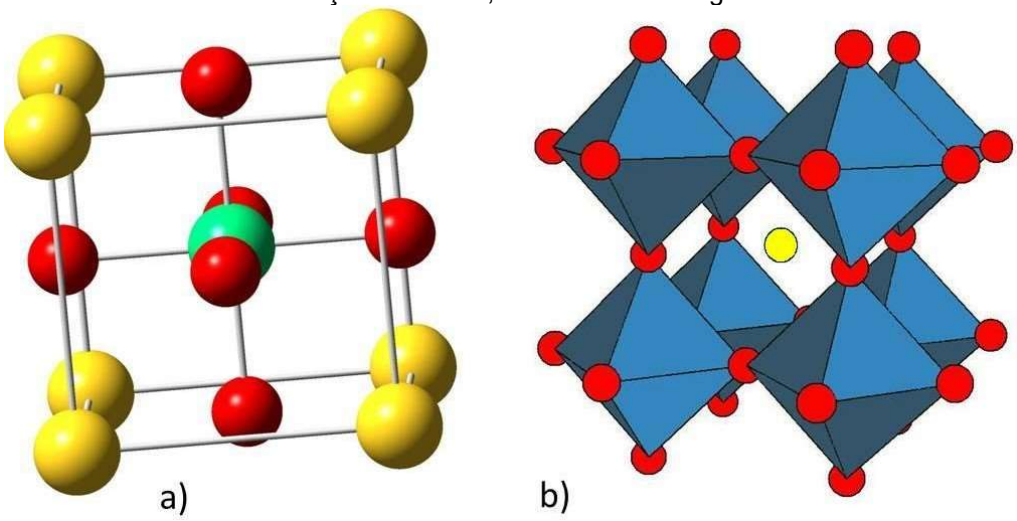
2.2 Estruturas do Tipo Perovskita

Como mencionado, as cerâmicas do tipo perovskita possuem muitas propriedades interessantes devido à sua ampla possibilidade de combinação de cátions de elementos distintos e a facilidade de inserção de defeitos controlados (JIANG; HAN; LIU, 2010; BINHAVEENIYI et al., 2010; LI *et al*., 2017; CHEN *et al.,* 2018; ASSIREY, 2019; DU *et al*., 2020; JOHANNA *et al*., 2020). Dentre essas propriedades, se destacam as dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas, supercondutoras, magnéticas e ópticas (UENISHI *et al*., 2005; LIU *et al*., 2016; FANG *et al*., 2019; WANG *et al*., 2020). Assim, muitos esforços têm sido feitos para integrá-las à eletrônica (LIU *et al.,* 2016; GERMAN; FACCIO; MOMBRÚ, 2018; LEO *et al*., 2018; YI *et al*., 2020).

Gustav Rose (1798-1873) descobriu um novo mineral em 1839, nos Montes Urais, que foi denominado Perovskita, em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski (1792-1856) (ORNES, 2015). O mineral originalmente encontrado era constituído, majoritariamente, de inclusões de Titanato de Cálcio, como foi comprovado por caracterizações estruturais subsequentes. Atualmente, o nome perovskita é utilizado para descrever um grupo de materiais, orgânicos ou inorgânicos, que possuem estruturas semelhantes, com sítios disponíveis na forma ABX_3. Neste trabalho, o foco será mantido nas perovskitas inorgânicas de óxidos, na forma ABO_3.

Dos sítios/retículos disponíveis, os de denominação A e B são representados usualmente por cátions metálicos, e O é o ânion não metálico de oxigênio. Para a perovskita ideal, o cátion A se encontra nos vértices de uma célula unitária cúbica, o B se encontra na posição central e este é coordenado por seis átomos de O, os quais se encontram nas faces do cubo (WEI *et al*., 2007; LEI *et al*., 2018; MUTHURAJA *et al*., 2018; XIAO *et al*., 2018). A Figura 6 (a) apresenta a estrutura perovskita ideal e a Figura 6 (b) destaca alguns dos *clusters.*

Figura 6 - (a) Representação da estrutura de um óxido do tipo perovskita ideal (ABO_3) e (b) representação dos *clusters* característicos BO_6. As esferas de coloração amarela se referem aos cátions que normalmente ocupam o sítio A, as de coloração verde, aos que ocupam o sítio B e as de coloração vermelha, aos ânions de oxigênio



Fonte: Adaptado de SHYU, 1996.

Embora os mais numerosos compostos com a estrutura perovskita sejam óxidos e fluoretos, alguns hidretos, oxifluoretos e oxinitretos também cristalizam nessa estrutura (ANIMITSA *et al*., 2001; TARASOVA; ANIMITSA, 2018; XIONG *et al*., 2019). Como dito, o óxido de perovskita ideal tem a fórmula geral ABO_3 e sua estrutura cristalina é cúbica com grupo espacial Pm3m. Contudo, existem perovskitas tanto naturais quanto artificiais das mais diversas variações de células unitárias (ou distorções delas). É possível ainda que haja substituição total ou parcial dos cátions A ou B por cátions diferentes. Esse tipo de estrutura é imensuravelmente versátil quanto às suas variações dimensionais, possibilidades de substituição catiônica e aniônica e capacidade de inserção de defeitos (ADNAN *et al*., 2018; JUNG *et al.*, 2018).

Em razão disso, os compostos com estrutura perovskita têm sido amplamente estudados nas últimas décadas, sobretudo os zirconatos ($AZrO_3$) e titanatos ($ATiO_3$), onde, geralmente, A = metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Tais compostos apresentam propriedades interessantes como, por exemplo, luminescência, ferroeletricidade e piezoeletricidade, podendo ser aplicados em capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas, sensores de gases e etc. (LUQUE *et al*., 2009; ORLOVSKAYA *et al*., 2009; CHAGAS *et al*., 2012; HUANG; MALZBENDER, 2014; ZHAO *et al*., 2018; AAMIR *et al*., 2020; RASHID *et al*., 2019).

A preparação de diferentes tipos de perovskita tem sido considerada objeto de pesquisa devido ao desenvolvimento e descoberta de novas propriedades (GARBA *et*

al., 2020). Alguns exemplos de novos desenvolvimentos incluem filmes finos (REN *et al*., 2020), sólidos porosos (HAO, 2000; LI *et al*., 2017; CAO *et al*., 2019) e pós-monodispersos nanométricos, dentre outros.

Cabe mencionar que o método convencional de reação do estado sólido (*solid-state reaction*) foi amplamente utilizado para produzir perovskitas durante o início dos anos 1940 (GIORGI; YAMASHITA, 2017). Um processo análogo, o método em fluxo (monocristais), que também é baseado na reação do estado sólido, vem sendo empregado para a preparação de monocristais de diferentes tipos óxidos de perovskitas (HOJAMBERDIEV; KAWASHIMA, 2020; ZHU *et al*., 2020). Ambas as técnicas são adequadas para sintetizar os compostos de perovskita porque permitem alcançar as condições apropriadas de uma maneira fácil devido ao procedimento de reação acontecer sob ar atmosférico e pressão ambiente.

Assim, os passos comuns envolvidos no método de reação do estado sólido são: moagem dos precursores, mistura homogênea e tratamentos térmicos. Usualmente, empregam-se reagentes de óxidos e carbonatos sólidos, que são misturados em quantidades estequiométricas antes da condução do tratamento térmico em temperaturas elevadas (≥ 1000ºC) por longos períodos (várias horas ou dias). Os ciclos de moagem e aquecimento são repetidos até que a fase pura desejada seja produzida com sucesso (RIZA *et al*., 2016).

Para acelerar a difusão atômica e prevenir a formação de fases metaestáveis, o processo de reação de estado sólido deve ocorrer em altas temperaturas. Entretanto, existe a desvantagem de promover a volatilidade dos reagentes, tais como ocorre com o óxido de chumbo (para o caso de compostos contendo Pb^{2+}, bem como para a síntese do $PbTiO_3$). Além disso, a necessidade de remoer os materiais várias vezes envolve altos gastos de energia e consumo de tempo, já que os parâmetros têm uma forte influência em alcançar a estrutura/microestrutura desejada.

Em meados da década de 1970, o método de reação metátese do estado sólido (*Solid-State Metathesis* (SSM)) emergiu como uma rota de processamento eficiente para sintetizar uma ampla gama de compostos inorgânicos. O processo, ocorrendo sob condições de equilíbrio termodinâmico, é mais efetivo que o convencional método de reação do estado sólido (MANDAL; GOPALAKRISHNAN, 2004; SIVAKUMAR *et al*., 2004).

Ademais, para a clássica técnica de fusão/resfriamento, utilizada neste trabalho para a obtenção dos vidros, os embasados protocolos de homogeneização e tratamento térmico da síntese por reação de estado sólido convencional foram adotados.

2.3 Fases de Interesse

Neste tópico serão apresentadas algumas características das fases de interesse deste trabalho. A partir das composições sugeridas (presentes nos materiais e métodos), espera-se que as vitrocerâmicas produzidas apresentem uma ou mais de uma das fases aqui descritas.

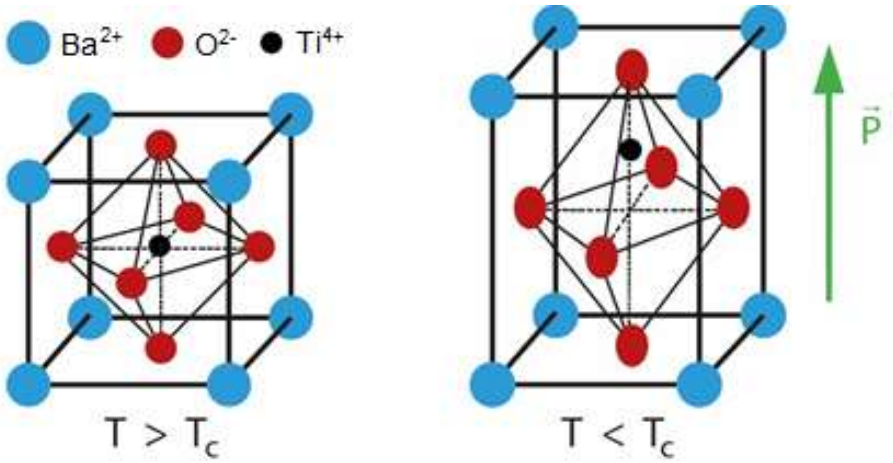
2.3.1 Titanato de Bário ($BaTiO_3$)

O Titanato de Bário (BT) ($BaTiO_3$) é o primeiro material ferroelétrico amplamente pesquisado, descoberto em 1943 (RANDALL; ROSS, 2017), simultaneamente nos Estados Unidos, na União Soviética e no Japão, e é de grande importância científica e tecnológica. Atualmente, ele é empregado em transdutores eletromecânicos, detectores piroelétricos, memórias ferroelétricas, moduladores eletro-ópticos, detectores de umidade e gases e capacitores multicamadas (PETROVIC; BOBIC; STOJANOVIC, 2008).

Seu arranjo estrutural é do tipo perovskita (não centrossimétrica em sua fase ferroelétrica) e, em sua fase apolar, possui estrutura cúbica. Nessa fase, sua célula unitária (Figura 7, à esquerda) consiste em um cubo cujos vértices são os átomos de Ba^{2+}, delimitado por um *cluster* de átomos de oxigênio que, por sua vez, abrigam em seu interior o átomo de Ti^{4+}. A fase apolar é estável acima de 120°C. Abaixo dessa temperatura, o BT apresenta três fases polares estáveis: entre 0 e 120°C, a fase tetragonal (Figura 7, à direita), entre -90 e 0°C, a fase ortorrômbica e, abaixo de -90°C, a fase romboédrica (WONG; HAN; POON, 1998).

Ainda a partir da Figura 7, o BT na fase cúbica, polar, ($T > T_c$) e na fase tetragonal, apolar ($T < T_c$), estão representadas em função de T_c, a Temperatura de Curie (demarca a transição paraelétrica-ferroelétrica).

Figura 7 - Estrutura perovskita do BT. À esquerda: fase paraelétrica (cúbica). À direita: fase ferroelétrica (tetragonal) – O vetor momento de dipolo elétrico que caracteriza a ferroeletricidade está indicado.



Fonte: Autoria própria, 2021.

É importante mencionar que o tamanho de grão e a direção analisada de sua célula unitária afetam as propriedades elétricas do BT. Um monocristal, por exemplo, apresenta constante dielétrica de 4000 e 170, ao longo dos eixos A e C, respectivamente. No entanto, como reportado por Buessem *et al.* (1966), as cerâmicas com grãos em torno de 1 μm mostram constante elétrica em torno de 6000. Dessa forma, foi proposta que a diferença entre grãos com distintos tamanhos aparece por meio da quantidade de domínios ferroelétricos presentes. Para grãos pequenos (da ordem de 1 μm), seriam monodomínios, portanto, não poderiam aliviar tensões mecânicas internas decorrentes das transições de fase, enquanto grãos grandes (> 1 μm) seriam isentos dessas tensões residuais. Ou seja, quanto maior a tensão mecânica interna, maior a constante dielétrica (TAGANTSEV *et al*., 2001; WILSON *et al*., 2019).

Também é conhecido o efeito do tamanho de grão no coeficiente piezoelétrico do BT, sendo relacionado à densidade de domínios ferroelétricos, como citado por Arlt e Robels (1993) para a permissividade elétrica. Conforme reportado na literatura (TAKAGI; GESI, 1967), o aumento da tensão aplicada reduz todas as propriedades analisadas: a permissividade elétrica, a T_C e a polarização remanescente.

Assim sendo, os óxidos de perovskitas derivados do BT tem uma ampla gama de aplicações em aparelhos eletrônicos (TEJUCA; FIERRO,1992), como em dispositivos com coeficiente de temperatura positivo, aparelhos geradores de pulsos, detectores de infravermelho (KAGATA; KATO, 1994; HONG *et al*., 2016), capacitores cerâmicos de multicamada, atuadores, transdutores piezoelétricos sem chumbo e em

dispositivos de armazenamento, além de painéis solares (YAMADA *et al.*, 2014; YANG; YOU, 2017).

2.3.2 Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$)

O Titanato de Cálcio (CT) ($CaTiO_3$) também pertence à classe das perovskitas, ele vem sendo investigado em virtude de suas interessantes propriedades elétricas e dielétricas (BALACHANDRAN; EROR, 1982; PULI *et al*., 2011). Trata-se de um óxido complexo estável química e termicamente, que tem sido utilizado em dispositivos eletrônicos, majoritariamente também como um material dielétrico em condições de trabalho específicas (temperatura, frequência e etc.). O CT, em sua forma cristalina, apresenta um comportamento semicondutor e, quando excitado por radiação acima de sua banda de energia, ele demonstra uma ampla banda luminescente esverdeada (PULI *et al*., 2011; YIN *et al*., 2007). Usualmente, esse material pode acomodar íons de terras raras nos locais A ou B com o intuito de provocar mudanças em seu comportamento óptico (SHIMURA *et al*., 2016).

No tocante ao seu emprego, o CT é usado em materiais eletrocerâmicos (SARAKHA *et al*., 2010) e como filmes finos para dispositivos eletroluminescentes (LU; LI; YANG, 2005) em razão de sua baixa densidade de carga. Essa perovskita também pode ser usada como componente de sensores e como material para aplicações biomédicas (WIFF, 2007). Além das propriedades físicas apresentadas acima, ele ainda vem sendo empregado como fotocatalisador, para a decomposição da água, quando irradiado por UV (SHIMURA; YOSHIDA, 2010). Também pode ser utilizado para a imobilização de lixo radioativo, visto que sua estrutura perovskita pode acomodar átomos como os lantanídeos e actinídeos (ZHANG *et al*., 2017).

Cabe mencionar que sua estrutura ortorrômbica é muito estável, com transições apenas em altas temperaturas (tetragonal em 1257ºC e cúbico a 1327ºC). Alguns dos primeiros dados das propriedades dielétricas do CT foram publicados na década de 1970 (KELL; GREENHAM; OLDS, 1973). Recentemente, foi confirmada a presença de duas fases de transição, muito instáveis, entre as temperaturas 1117ºC e 1257ºC (YASHIMA; ALI, 2009).

A estrutura ortorrômbica é a mais facilmente obtida e de menor simetria, permitindo uma maior possibilidade de modificações estruturais, tal como a inclinação dos octaedros de titânio. Em consequência de sua estrutura única, síntese

relativamente simples, alta estabilidade e biocompatibilidade, o CT é de interesse fundamental e de importância prática em várias áreas, como mineralogia, química de estado sólido (BALACHANDRAN; EROR, 1982; YASHIMA; ALI, 2009), ciência dos materiais (PFAFF, 1994; STANISHEVSKY; HOLLIDAY, 2007), engenharia eletrônica e até biotecnologia (WIFF *et al*., 2007).

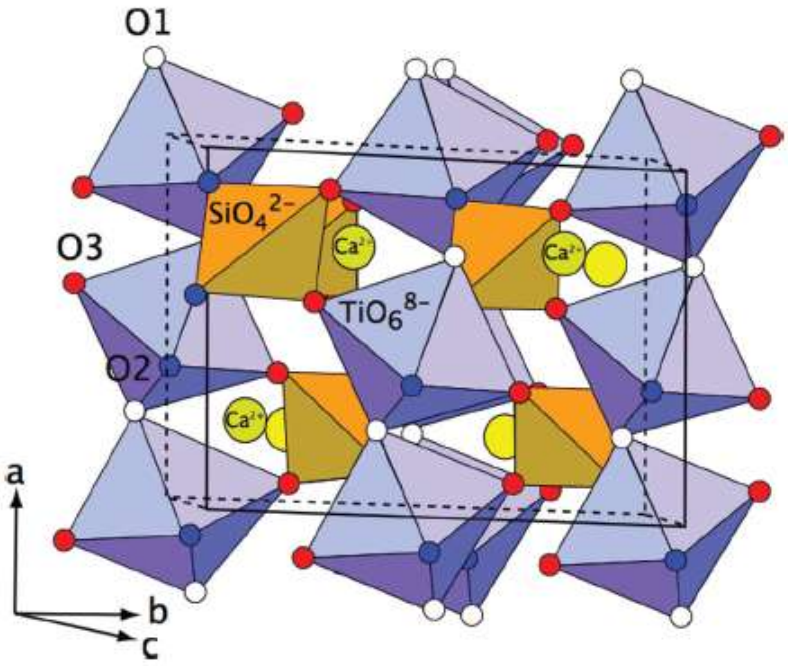
O CT com estrutura ortorrômbica, especificamente, tem apresentado aplicações promissoras, como ressonadores dielétricos (HAO; SI; XI, 2000; WIFF *et al*., 2007) em sistemas de comunicação sem fio, no processo denominado *water splitting* (quebra da água) (PUANGPETCH *et al*., 2010), ou seja, sobre irradiação de UV, o CT decompõe a água destilada em hidrogênio e oxigênio. Como se trata de hidrogênio puro, há uma vasta gama de aplicações, desde a hidrogenação de compostos orgânicos na indústria de alimentos até as importantes células combustíveis.

Ademais, o CT, quando dopado, demonstra propriedades diferenciadas com relação ao composto puro. A substituição no CT por impurezas aceitadoras no sítio do Ti melhora tanto a condutividade iônica como a eletrônica. É verificada a variação da intensidade de emissão fotoluminescente nas amostras de $Ca_{0,98}Sr_{0,01}X_{0,01}TiO_3$ (X = Eu^{3+}, Sm^{3+} ou Pr^{3+}) devido à transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor (MAZZO *et al*., 2010). No tocante às outras amostras dopadas, a dopada com íon Pr^{3+} mostrou transferência de carga mais eficiente e, consequentemente, maior intensidade na emissão fotoluminescente.

2.3.3 Titanita ($CaTiSiO_5$)

A titanita, também denominada esfeno (do inglês, *sphene*), é um material com fórmula $CaTiSiO_5$ (ou, mineralogicamente, $CaTi(SiO_4)(O,OH,F)$), encontrado na forma de minério pela primeira vez em 1787, o qual pode ser oriundo de rochas metamórficas, calcárias e graníticas. Contudo, é frequentemente extraído de rochas plutônicas, pois este tipo de rocha está próximo ao magna terrestre, tendo por consequência um resfriamento muito lento, o que torna susceptível a cristalização da fase titanita (BATEMAN; CHAPPELL, 1979; GROMET; SILVER, 1983). A estrutura do $CaTiSiO_5$ é constituída de cadeias de tetraedros (SiO_4) e octaedros (TiO_6) interligados com a espécie Ca^{2+} nos interstícios da célula unitária monoclínica (Figura 8).

Figura 8 - Célula unitária da titanita ($CaTiSiO_5$). Os clusters tetraédricos (SiO_4), octaédricos (TiO_6) e os íons intersticiais Ca2+ estão indicados, assim como os diferentes sítios que os átomos de oxigênio podem ocupar: O1 (branco), O2 (azul) e O3 (vermelho)



Fonte: Adaptação de GEOLOGSTS, 2019.

Na mineralogia, a titanita é muito usada como rocha geocronológica, geotermométrica ou termobarométrica, pois esta pode incorporar átomos de Zr ou de U, e com a medição do tempo da zona de difusão desses elementos na rocha, consegue-se extrair importantes informações (CHERNIAK, 2006; HAYDEN; WATSON; WARK, 2008; SAMPERTON *et al*., 2015). De forma natural, essa estrutura pode se transformar em rutilo quando a pressão a qual a rocha está submetida aumenta e a temperatura diminui rapidamente, resultando na quebra das ligações dos átomos de Si e difusão (para o exterior) dos íons Ca^{2+}. Outra forma de decompor a titanita é por meio de radiação oriunda de átomos de U, muitas vezes presente no próprio minério de origem, como mencionado. No entanto, esse processo é reversível, podendo-se recristalizar o material, caso este seja aquecido até 800ºC (GEOLOGSTS, 2019).

Pesquisas recentes mostram que, apesar de não ser permanentemente resistente à radiação, a titanita pode ser utilizada para imobilização de resíduos de combustível nuclear, pois o mineral é resistente à lixiviação e pode incorporar em torno de 9 %P de UO_2, e cerca de 20 %P de Gd_2O_3 (STEFANOVSKY *et al*., 1999; RÖMICH, 2003; WEBER *et al*., 2009).

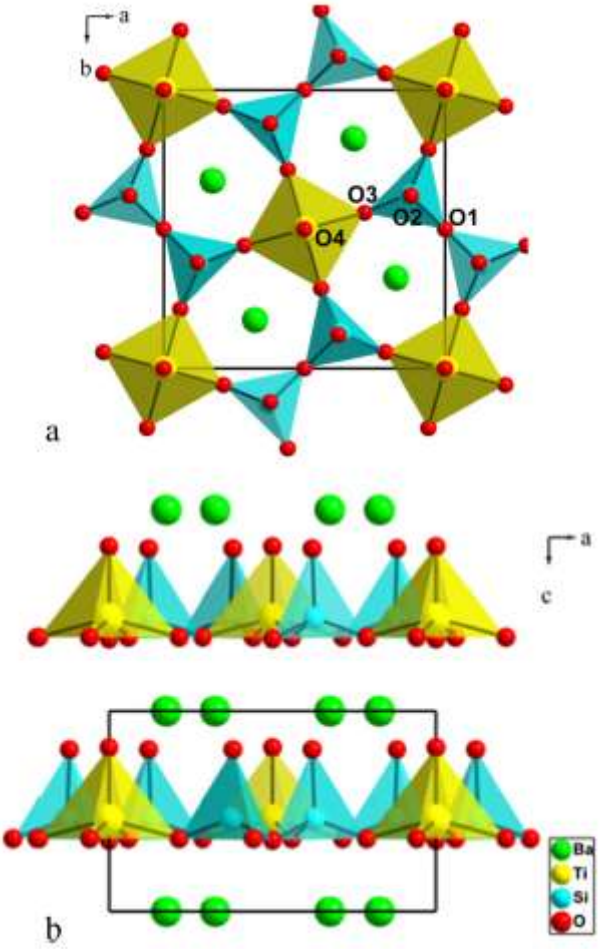
Além disso, a titanita também é um semicondutor com *band gap* em torno de 3,2 eV e, por isso, tem sido estudada para a sua utilização na eletrônica e em materiais ópticos. Com esse valor de *band gap*, a titanita apresenta excepcional opacidade na região do UV (RÖMICH, 2003). Além disso, esse material também pode ser usado para o desenvolvimento de filtros/polarizadores ópticos.

Porém, não é comum encontrar trabalhos que objetivam a produção de vitrocerâmicas que tenham a fase $CaTiSiO_5$, principalmente pela sua baixa estabilidade e a possibilidade de recristalização de outras fases do sistema CaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, ou seja, a fase $CaTiO_3$, por exemplo, tende a cristalizar muito mais rapidamente do que a fase $CaTiSiO_5$ nesse tipo de sistema e em sistemas semelhantes (CAPOBIANCO *et al*., 1986). Entretanto, existem estudos que apontam a bioatividade de revestimentos vitrocerâmicos de $CaTiSiO_5$ em implantes ortopédicos, como mostrado por Wu *et al.* (2008; 2009), que utilizam vitrocerâmicas de titanita para o revestimento de ligas de Ti-6Al-4V, visando melhorias na estabilidade e bioatividade celular nos implantes investigados.

2.3.4 Fresnoita ($Ba_2TiSi_2O_8$)

A descoberta do minério de fresnoita ocorreu perto da cidade de Fresno, na Califórnia (Estados Unidos), na década de 1960, majoritariamente em rochas de sambornita (ALFORS *et al*., 1965). Apresenta originalmente a composição $Ba_2TiSi_2O_8$ (BTS), sendo que o átomo Ba pode ser substituído por outros átomos metálicos, como Sr, formando a estrutura $Sr_2TiSi_2O_8$ (STS), enquanto o átomo de Si pode ser substituído por outros átomos, como Ge, para formar a estrutura $Ba_2TiGe_2O_8$ (BTG), aparentemente ambas possuem estrutura do tipo fresnoita (MOORE; LOUISNATHAN, 1967; 1969). Essa estrutura, com um sistema tetragonal e disposição atômica não centrossimétrica, é apresentada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura da fresnoita ($Ba_2TiSi_2O_8$): (a) ao longo do eixo c e (b) ao longo do eixo b. Os clusters TiO_5 e Si_2O_7 estão em destaque. Os átomos de oxigênio podem ocupar quatro sítios diferentes, aqui denominados O1, O2, O3 e O4.



Fonte: Adaptação de Wang *et al.*, 2015.

Com a identificação do minério de fresnoita e confirmação de sua estrutura via difração de Raios X, iniciou-se a busca pela síntese desse material por métodos diversos, como reação de estado sólido, hidrotermalização, sol-gel e etc. Dessa forma, foi possível estudar a influência do método de síntese em sua estrutura física, química e, consequentemente, nas suas propriedades. Por ser uma estrutura não centrossimétrica, métodos de síntese diferentes podem gerar distorções na célula unitária e, por consequência, variar sua piezoeletricidade, por exemplo.

Extensas pesquisas foram feitas para se obter vitrocerâmicas de fresnoita, nas quais foi possível constatar a viabilidade da produção de vidros transparentes desta fase, quando se tem o cuidado de utilizar cadinhos de platina ou platina-ródio, pois a utilização de outros cadinhos, como os de alumina, é suscetível à forte corrosão pelos agentes fundidos, resultando em um desvio de estequiometria da fase desejada

(MARKGRAF; SHARMA; BHALLA, 1993; KEDING; RÜSSEL, 1998; AVRAMOV; KEDING; RÜSSEL, 2000). A justificativa do elevado número de trabalhos que envolvem a síntese de materiais vítreos e vitrocerâmicos baseados na fresnoita está nas propriedades interessantes deste material quando na fase cristalina como, por exemplo, a variabilidade de sua constante elástica ($-1,2x10^{-12}$ até $+ 15,9x10^{10}$ m^2/N, dependendo da direção cristalina) (WISNIEWSKI; THIEME; RÜSSEL, 2018), elevada constante piezoelétrica (3,8-8,0 x 10^{-12} C/N, em d_{33}) (WISNIEWSKI; THIEME; RÜSSEL, 2018), baixo coeficiente de expansão térmica (~10 x 10^{-6} K^{-1}) (CAO *et al*., 2016) e etc.

Observa-se, ainda, que a fresnoita possui uma baixa capacidade de formar vidro (assim como no caso da titanita, porém com rápida nucleação de outras fases) e é necessária uma alta taxa de resfriamento para se evitar a nucleação de fases indesejadas e de se obter a fresnoita vítrea. Complementarmente, esse vidro é um dos que possui a mais alta taxa de nucleação entre todos os vidros inorgânicos (CABRAL *et al*., 2003; 2004). Para aumentar a capacidade de formação de vidro de fresnoita, é necessário adicionar formadores de rede diversos.

O titânio desempenha um papel significativo na formação de vidros de fresnoita e na cristalização de vitrocerâmicas também dessa fase, pois ele pode atuar como um formador de rede, mas também como um modificador de rede (KEDING; RÜSSEL, 1997; 2005; MASTELARO; KEDING, 2001), como já mencionado. Os vidros oriundos do sistema de obtenção da fresnoita usualmente são transparentes, e sua impressão visual varia de incolor (MASAI *et al*., 2007; TAKAHASHI *et al*., 2013) em vários tons de amarelo a âmbar (MAURY; CAMBIER; GONON, 2011; WISNIEWSKI; THIEME; RÜSSEL, 2018) ou mesmo marrom. A presença de fresnoita em vidros faz com que eles tenham uma maior resistência à deformação e à fratura (SHINOZAKI; HONMA; KOMATSU, 2011; 2012).

Para as vitrocerâmicas, uma maior cristalização da fase BTS resulta no aumento do módulo de Young, que pode variar de 83,2 para 105,2 GPa, do módulo de cisalhamento, que pode variar de 32,4 para 41,1 GPa, e no módulo volumétrico, que pode variar de 64,2 para 82,4 GPa. Adicionalmente, as polarizações eletrônicas diminuem durante a cristalização, indicando que o estado de ligação química nos vidros é covalente mais forte do que no material cristalizado, justificando essa dependência, principalmente das propriedades mecânicas, do material vitrocerâmico

final em relação à porcentagem de fresnoita cristalizada (MARUYAMA; HONMA.; KOMATSU, 2008; 2009).

Outro campo importante de aplicações da fresnoita está na sua utilização em alta temperatura. Em geral, dispositivos piezoelétricos baseados em fresnoita podem ser usados em altas temperaturas e sob altas cargas mecânicas, pois esta estrutura não possui Temperatura de Curie definida e sua polaridade não é afetada por cargas mecânicas. Vitrocerâmicas de fresnoita podem ser usadas, por exemplo, na comutação e modulação óptica (TAKAHASHI *et al*., 2004), bem como em dispositivos ópticos de controle de luz (HANE *et al*., 2008).

2.3.5 Quartzo (SiO_2)

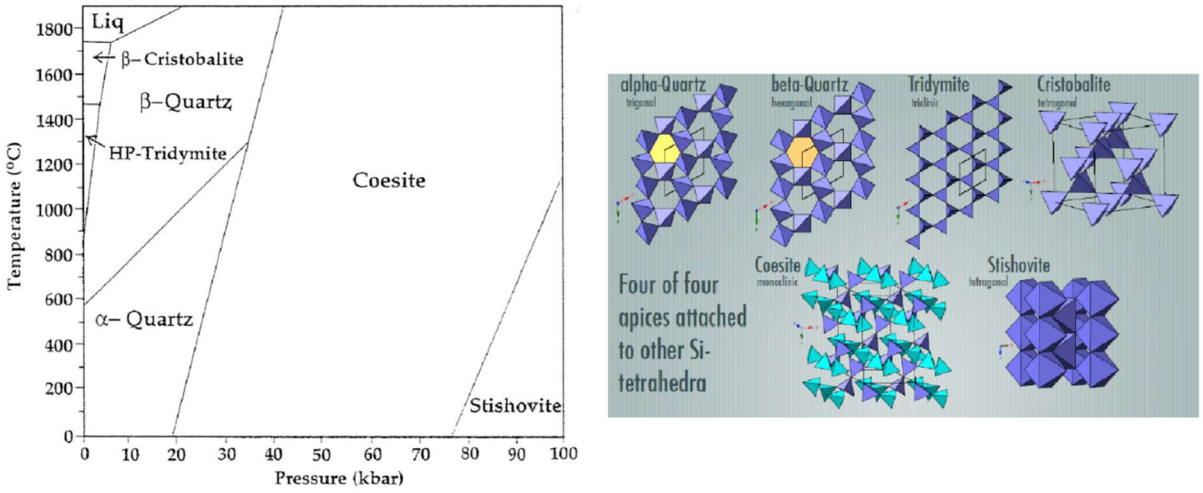
O quartzo é um dos minerais mais abundantes da Terra, tendo uma estrutura cristalina trigonal (α-quartzo) ou hexagonal (β-quartzo), composta por átomos de silício e oxigênio (SiO_2), e ele pode ser encontrado e/ou sintetizado na forma monocristalina, policristalina ou amorfa. Esse dióxido é apenas um dos polimorfismos da sílica, a qual apresenta outras organizações espaciais dos seus característicos tetraedros $(SiO_4)^{4-}$, como a cristobalita, a tridimita, a coesita e a stishovita. Algumas das fases da sílica mais estáveis em altas temperaturas, e em baixas pressões (até 20 kbar), são a tridimita hexagonal, a β-cristobalita e o β-quartzo (VLACH, 2002). O diagrama de fases da sílica e as conhecidas organizações espaciais dos *clusters* $(SiO_4)^{4-}$ são apresentados na Figura 10.

Resumidamente, a estrutura trigonal do α-quartzo é estável à temperatura ambiente. Transforma-se na estrutura hexagonal do β-quartzo em 573ºC, e em tridimita em 870ºC. Em 1470ºC, ocorre a transformação para cristobalita, atingindo o ponto de fusão em aproximadamente 1713°C.

O quartzo mineral compõe diversas rochas como as magmáticas, sedimentares e metamórficas. Impurezas nesse mineral (além de outras características, como a existência de outros minerais) podem fazer com que ele adquira colorações diferentes e específicas e, assim, receba nomes populares como ágata (coloração variada, se difere por possuir baixa concentração de impurezas, representante do β-quartzo), ametista (coloração roxa, rica em Fe^{2+}), calcedônia (coloração variada, se difere por possuir baixa concentração de impurezas, representante do α-quartzo), citrino (coloração amarela, rico em Fe^{3+}), quartzito (coloração variada, é uma rocha

metamórfica com mais de 75% de quartzo), opala (coloração variada, representante do quartzo amorfo) e etc. (BALITSKY *et al*., 2000).

Figura 10 - Diagrama de fases da sílica (SiO_2) e as organizações espaciais dos clusters $(SiO_4)^{4-}$ com suas respectivas denominações em inglês: *alpha-Quartz* (α-quartzo), *beta-Quartz* (β-quartzo), *HP-Tridymite* (tridimita hexagonal), *Cristobalite* (cristobalita), *Coesite* (coesita) e *Stishovite* (stishovita)



Fonte: Adaptado de Klein; Hurlbut, 1993 e Bristol, 2021.

Normalmente, minérios de quartzo podem ser obtidos em jazidas que contenham rochas pegmatíticas ou através de processos industriais, sendo o processo hidrotermal o mais utilizado. O quartzo hidrotermal possui uma pureza maior se comparado com quartzo pegmatítico, que normalmente contém impurezas como ferro ou outros elementos (SUZUKI, 1984).

O quartzo possui transparência característica, a qual pode ser afetada por inclusões, fraturas, bolhas pós-fusão ou cristalização (BARBOSA; PORPHÍRIO, 1995). As impurezas no quartzo podem estar de forma intersticial ou substitucional. Estes defeitos pontuais alteram fortemente suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas, podendo causar a diminuição de qualidade dos materiais ópticos baseados nessa estrutura (RAMANA *et al*., 2012). A inserção de alguns elementos, tais como o Ti^{4+} e Al^{3+}, podem gerar defeitos substitucionais, pois ficam na posição do Si^{4+}, alterando as propriedades do vidro em questão (MAZURIN; LEKO; KOMAROVA, 1975).

Geralmente, para se fabricar vidros, é necessário sílica vítrea de alta pureza (KENDALL, 1989). O processo de purificação do quartzo para se transformar em sílica vítrea pode ser feito por meio de métodos químicos (como banhos ácidos) ou por fusão do quartzo natural. Assim, a sílica vítrea atinge uma pureza maior que 99,9%

(SANTOS, 2014). A sílica vítrea é muito usada para componentes ópticos, em que é preciso o uso de materiais com alta transmitância. Usualmente, esse material possui alta transmitância na região UV a qual pode se estender até o infravermelho, dependendo das impurezas adicionadas.

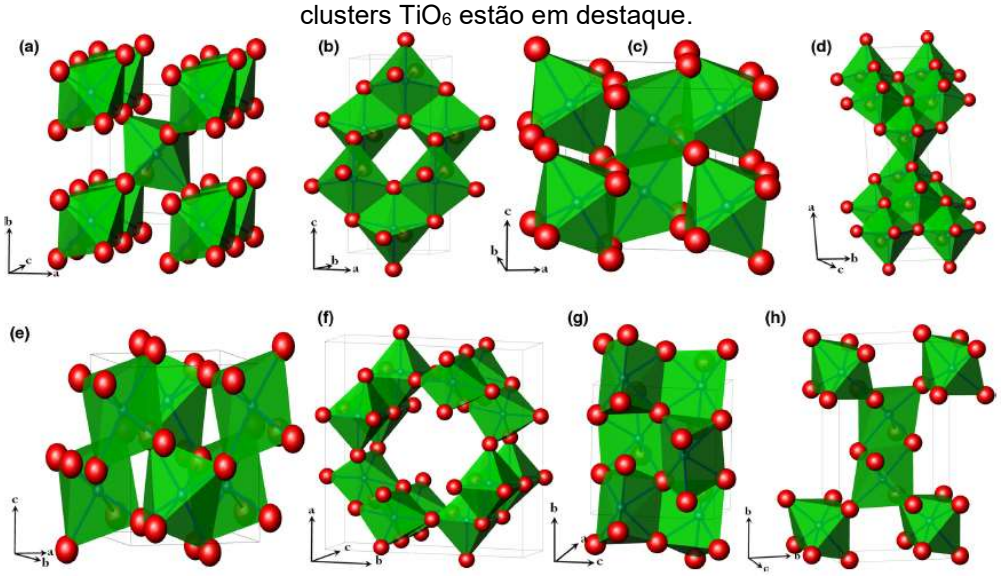
A sílica vítrea tem suas propriedades ópticas fortemente influenciadas pelo processo por meio do qual o vidro foi fabricado, pelas imperfeições na rede cristalina e impurezas presentes no quartzo ou a composição do vidro (BRUKNER, 1970). Uma das vantagens da sílica vítrea em relação a outros tipos de vidros, é que os índices de refração se modificam muito pouco, se comparados a vidros obtidos por diferentes processos de fabricação (SCHULTZ, 1974; SCHREIBER *et al*., 2005; HERAEUS, 2013). A variação do índice de refração vai depender mais da temperatura de processamento.

As vitrocerâmicas obtidas a partir de sílica vítrea (silicatos vitrocerâmicos) são extensivamente estudadas. De fato, a maioria das vitrocerâmicas partem de sistemas que possuem o SiO_2 como componente principal, por este ser um excelente formador de rede. Alguns silicatos vitrocerâmicos com elevada importância tecnológica são: Li_2SiO_3, $Li_2Si_2O_5$, $MgSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$ e $CaSiO_3$ (wollastonita) (BEALL, 1992).

2.3.6 Rutilo

O dióxido de titânio (TiO_2), também chamado de titânia, possui 10 formas cristalinas distintas (polimorfias): rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal), bruquita (ortorrômbica), TiO_2-B – bronze (monoclínica), TiO_2-II – columbita (ortorrômbica), TiO_2-H – hollandita (tetragonal), TiO_2-III – baddelita (monoclínica), TiO_2-R – ramsdelita (ortorrômbica), TiO_2-O I (ortorrômbica), TiO_2-O II (ortorrômbica) (Figura 11). Essas fases podem ser encontradas em minerais naturalmente ou podem ser preparadas sinteticamente. O rutilo é o polimorfo mais comum do TiO_2, e é a fase mais estável em altas temperatura. Tanto a anatase como a bruquita são fases metaestáveis que, quando aquecidas acima de 400ºC, se transformam em rutilo. As demais geralmente são sintéticas, obtidas em pressões e temperaturas (RAO; YOGANARASIMHAN; FEATH, 1961; HA *et al*., 2000).

Figura 11 - Algumas polimorfias do TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase, (c) TiO_2-B – bronze, (d) bruquita, (e) TiO_2-II – columbita, (f) TiO_2-H – hollandita, (g) TiO_2-III – baddelita e (h) TiO_2-R. Os característicos clusters TiO_6 estão em destaque.



Fonte: Adaptado de Aravindan *et al*., 2015.

O rutilo, em sua forma natural (mineral), é usualmente empregado em pigmentos brancos – em tintas, revestimentos, borrachas e papéis. Porém, ele também pode ser usado como catalisador em reações específicas, em tintas de impressoras e, principalmente, para a obtenção do titânio metálico (RABBIA; HERNÁNDEZ, 2012). Já sua forma sintética pode aprimorar algumas de suas importantes propriedades como durabilidade, caráter refratário e baixa solubilidade em fluidos aquosos, em decorrência das ligações Ti-O, majoritariamente covalentes, podendo, portanto, ser utilizado em revestimentos impermeáveis ou até na indústria aeroespacial, como escudo térmico (GAMBOGI, 2011).

Adicionalmente, o rutilo é muito usado na indústria vítrea/vitrocerâmica também como pigmento branco. É muito empregado por não apresentar toxicidade, ter baixo custo, ser muito estável quimicamente e por absorver UV (SANTOS *et al.,* 2002). Além disso, o dióxido de titânio tem a capacidade de oxidar, de forma direta ou indireta, certos poluentes. Assim, esse material também tem sido depositado na superfície de vidros para que ele gere um ambiente redox, degradando substâncias tóxicas (EPA, 1998). A adição de dióxido de titânio na composição de vidros ou vitrocerâmicas, até um valor de 10 %P , tende a alterar sua dureza (LIMBACH *et al*., 2017) e, apesar de ser comumente utilizado em composições vítreas como o SiO_2, ele geralmente atua como agente nucleante e não como formador de rede (algumas vezes, entretanto, dependendo do sistema em questão, as espécies Ti^{3+} e Ti^{4+} podem atuar como

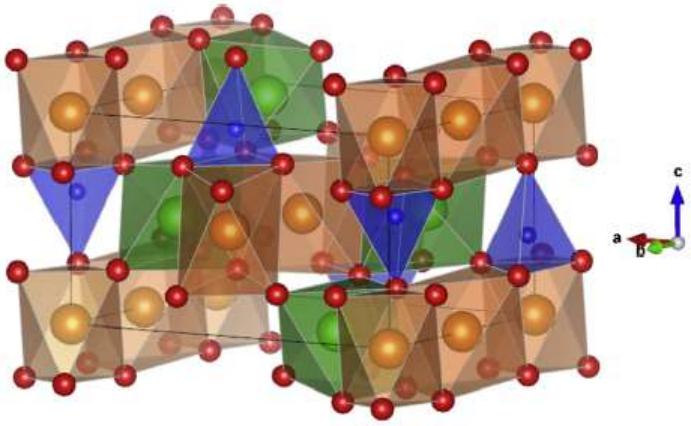
modificador ou formador de rede, respectivamente). O sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2, por exemplo, usualmente é nucleado a partir do TiO_2 para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes (SILVA, 2000).

De modo geral, a titânia também é muito aplicada na composição de vidros que são empregados em filtros ópticos, por ser um semicondutor com *band gap* variável, de 3,03 eV, para a fase rutilo, até 3,20 eV para a fase anatase (KARLSSON *et al*., 2016; PROMNOPAS *et al*., 2016). Complementarmente, com a adição de titânia em vidros silicatos, é possível obter vidros com baixíssima expansão térmica e dureza aprimorada (SCHULTZ, 1976; HRDINA *et al*., 2003).

2.3.7 Silicato de Bário (Ba_2SiO_4)

O silicato Ba_2SiO_4 é uma das muitas estequiometrias dos silicatos de bário e não possui denominação especial. Sua célula unitária é monoclínica e possui dois *clusters* BaO_8 octaedrais distintos juntamente com os *clusters* tetaédricos de SiO_4 (Figura 12). Esse silicato é conhecido por possuir alta estabilidade térmica, química e mecânica, fácil síntese, baixo custo e ser um ótimo hospedeiro para terras-raras (resultando em um excelente material fósforo) (KRESSE *et al*., 2007; PAN; LIU, 2011).

Figura 12 - Estrutura do Ba_2SiO_4. Os clusters SiO_4 e BaO_8 estão em destaque.



Fonte: Adaptação de Asamia *et al*., 2018.

O Ba_2SiO_4 vem sendo muito utilizado quando dopado com íons Eu^{2+} e Er^{3+} para a produção de *UltraViolet Light-Emitting Diodes* (UV-LEDs) (ZHANG *et al*., 2007; ASAMIA *et al*., 2018). Isso se deve, mais evidentemente, às suas propriedades fotoluminescentes, mas também por ser sintetizado via reação de estado sólido, o que acaba facilitando a sua produção em larga escala. Além disso, possui grande

absorção de luz ultravioleta e alta emitância na cor azul (BARRY, 1968; BLASSE; BRIL; VRIES, 1979).

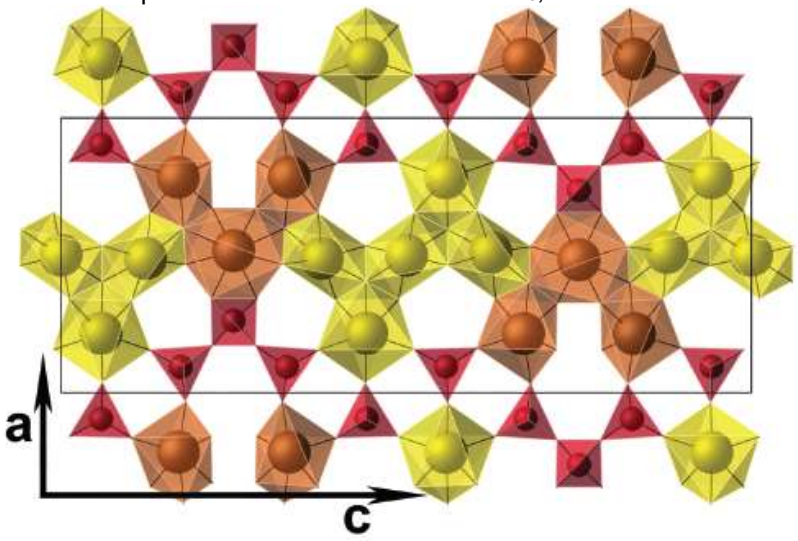
Atualmente, a síntese de materiais vítreos e vitrocerâmicos baseados em Ba_2SiO_4 objetivam a investigação das propriedades fotoluminescentes do material dopado com terras-raras, assim como os trabalhos que pesquisam este fósforo em sua forma totalmente cristalina. O mesmo ocorre para outras estequiometrias do Silicato de Bário, como para o $BaSi_2O_5:Eu^{2+}$, como reportado por T. Nakanishi e S. Tanabe, que produziram vitrocerâmicas de $BaSi_2O_5:Eu^{2+}$ pelo método clássico de fusão (*melt-quenching technique*) (NAKANISH; TANABE, 2008).

2.3.8 Silicato de cálcio ($Ca_8Si_5O_{18}$)

O material com fórmula química reduzida $Ca_8Si_5O_{18}$ (mineralogicamente: $Ca_8(SiO_4)_2(Si_3O_{10})$) é usualmente denominado apenas como silicato de cálcio, contudo, após a descoberta de seu mineral, em 2012, ele adquiriu o nome de pavlovskita. Este ocorre de forma natural na região de Birkhin, no oeste do território da Sibéria, na Rússia (GALUSKIN *et al*., 2012). Sua célula unitária é monoclínica e se constitui de dois *clusters* distintos de Ca (CaO_8 e CaO_{12}) interconectados entre si e entre *clusters* de SiO_4: ela é formada pela disposição conjunta das organizações 4 x Ca_2SiO_4 e 2 x $Ca_4Si_3O_{10,}$ conforme a Figura 13.

Essa fase foi prevista teoricamente, em 1957, como sendo uma fase “γ-dicálcio silicato hidratato” (FUNK, 1957) e foi sintetizada pela primeira vez em laboratório pelo método hidrotermal em temperatura entre 150 e 600ºC e pressão de 15 a 350 bar, levando de três a sete dias de tempo de reação (SPEAKMAN *et al*., 1967). Devido à complexidade de se obter esta estrutura em laboratório, não há estudos sobre suas propriedades e, de acordo com a literatura consultada, ela apenas está presente como fase espúria em algumas vitrocerâmicas.

Figura 13 - Estrutura da pavlovskita com os clusters CaO_8, CaO_{12} e SiO_4 estão em destaque.



Fonte: Adaptação de Galuskin *et al.*, 2012.

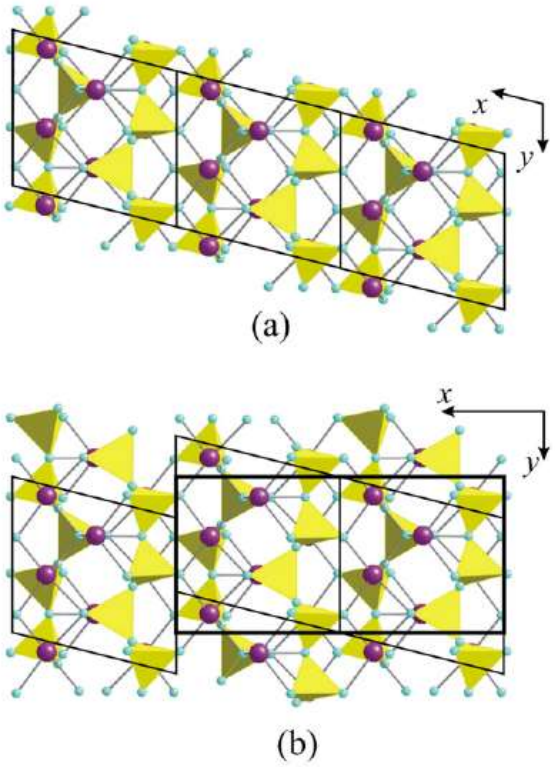
2.3.9 Wollastonita ($CaSiO_3$)

A wollastonita ($CaSiO_3$) é dos silicatos de cálcio mais abundantes e, definitivamente, o que possui maior importância tecnológica. Pode ser encontrado na forma mineral em rochas metamórficas de origem ígnea que possuam sílica (LISO; GUIXÁ, 1980). Na natureza, o mineral wollastonita contém traços de outros metais, como Na, K, Fe e Al. A wollastonita demonstra inúmeras polimorfias, mas são três as mais estudadas: as wollastonitas triclínica e monoclínica (α-$CaSiO_3$ – parawollastonita), encontradas em temperatura ambiente (mostradas na Figura 14); e a pseudowollastonita (β-$CaSiO_3$), está presente em altas temperaturas. Em geral, os minérios de wollastonita apresentam brilho e coloração esbranquiçada, porém, dependendo das impurezas encontradas, a cor pode variar para tons de verde e marrom.

Sendo assim, tal material é amplamente utilizado na engenharia, seja em tintas, em materiais para construção (estrutural ou de revestimento), na metalurgia e no desenvolvimento de novas cerâmicas avançadas. Geralmente, a wollastonita possui uma estrutura fibrosa na forma de agulhas, resultado de suas características cadeias de *clusters* SiO_4 interconectados, e isso faz com que o material tenha uma baixa condutividade térmica (CHISTYAKOV, 1982). Pode-se usar a wollastonita onde seja necessário alterar a condutividade térmica, abaixar o coeficiente de atrito, diminuir a absorção de água e servir, por exemplo, como substituto do amianto (CROATE, 1978;

RENARD, 1991; BRYDEN *et al*., 1992). Para aprimorar tais propriedades, vários estudos vêm sendo feitos para se obter a wollastonita em diferentes formas (cristais, vidros ou vitrocerâmicos), com diversas microestruturas (ROZANOVA *et al.*, 1991; PAPYNOV *et al*., 2017; CHAN *et al*., 2020). Atualmente, a wollastonita é aplicada principalmente na área de revestimentos vitrocerâmicos.

Figura 14 - Algumas estruturas cristalinas do $CaSiO_3$: (a) wollastonita e (b) parawollastonita com os clusters SiO_4 estão em destaque



Fonte: Adaptação de Seryotkin; Sokol; Kokh, 2012.

Outra importante área de aplicação da wollastonita está na biomedicina. Ela tem sido usada para revestimento de materiais biomédicos por apresentar uma boa bioatividade. A fabricação de vidros bioativos com a fase wollastonita possibilita a obtenção de materiais osteocondutores, com ótima bioatividade e boas propriedades mecânicas que podem ser utilizados como implantes (ZHU *et al*., 2010; HOSSAIN *et al*., 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção de Vidros e das Vitrocerâmicas

3.1.1 Técnica de Fusão/Resfriamento – Obtenção dos Vidros

A técnica de fusão/resfriamento (do inglês, *melt-quenching technique*) é uma das mais antigas e, ainda hoje, é a mais aplicada para a obtenção de vidros. Trata-se da mistura e homogeneização dos precursores, usualmente óxidos, os quais são fundidos em altas temperaturas, geralmente de 1100 ºC até 1600 ºC, durante um determinado tempo (KARMAKAR, 2016). Em seguida, dois diferentes processos para a obtenção do vidro podem ocorrer: o primeiro consiste em transformar o material fundido em um molde, o qual pode passar por resfriamento controlado em um forno de baixa temperatura e, após o recozimento (*annealing*) dele em temperatura próxima da transição vítrea do material desejado, obtém-se o vidro monolítico que, após as etapas de corte e polimento, resulta na peça final do vidro desejado (KHURSHID *et al.*, 2019); já o segundo processo fundamenta-se em verter o material fundido em água, causando um resfriamento rápido e menos controlado, resultando nas fritas, as quais podem ser pulverizadas, densificadas e polidas (por pastilhamento e lixação, por exemplo), também resultando no vidro desejado. Ambos os processos foram explorados com maior ou menor grau neste trabalho, já que podem resultar em vidros com microestruturas distintas.

Três são as principais características que devem ser bem avaliadas quando essa técnica é adotada: (1) composição – é necessário que haja uma definição prévia da composição do vidro desejado, e ela pode ser baseada em diagramas de fases pré-existentes, testes ou a partir de simulações. Os precursores, portanto, devem ser misturados e todos os fatores que podem desviar a composição final do vidro da composição inicialmente definida devem ser avaliados (pureza dos precursores, contaminações, difusão indesejada nos cadinhos ou moldes e etc.); (2) ponto de fusão – é importante verificar se o ponto de fusão dos precursores é compatível com a temperatura máxima dos fornos que serão utilizados. Caso seja preciso atingir altas temperaturas, muitas vezes é preferível modificar a composição inicialmente definida para que seja possível incluir óxidos fundentes, que auxiliam na plena fusão dos precursores; e (3) cristalização – a partir do processo de resfriamento adotado,

garante que não haja cristalização de fases (para obtenção dos materiais vítreos) ou que ocorra cristalização controlada de fases desejadas (para obtenção dos materiais vitrocerâmicos). Para o sistema mais comum utilizado para se obter o vidro de CT (CaO-TiO_2-SiO_2), por exemplo, as características (2) e (3) se tornam importantes obstáculos, já que a temperatura de fusão dos precursores geralmente se encontra acima de 1600 ºC e a fase $CaTiO_3$ tende a cristalizar rapidamente (KUBO; SUZUKI; AKAOGI, 1997) – de fato, fases que apresentam Ti tendem a cristalizar muito rápido, e exatamente é esta a maior dificuldade para a obtenção de vitrocerâmicas que possuam titanatos.

De modo geral, as vantagens da técnica de fusão/resfriamento se resumem à simplicidade e ao baixo custo, além de ser comercialmente viável, e as desvantagens são a dificuldade de se obter vidros com composição homogênea e a baixa reprodutibilidade, quando o método é utilizado para se obter vidros dopados (DIBA; BOCCACCINI, 2014). Mesmo sendo uma técnica bem explorada e conhecida, são poucos os trabalhos que a empregam para a obtenção dos vidros baseados em perovskitas de alcalino-terrosos. Especificamente para esse grupo de materiais, foram consultados em torno de 35 artigos científicos, sendo os principais aqueles desenvolvidos por Swartz, Bhalla e Cross (1986), Shyu e Yang (1996), McCauley, Newnham e Randall (1998), Boulay *et al*. (2014) e Yadav e Gautam (2014).

Para a obtenção dos vidros de interesse deste trabalho, por meio da técnica de fusão/resfriamento, as formulações dos óxidos precursores foram calculadas de acordo com os diagramas de fases ternários dos sistemas CaO-TiO_2-SiO_2 (DEVRIES; ROY; OSBORN, 1955; DANEK; NERÁD, 2002) e BaO-TiO_2-SiO_2 (BOULAY *et al*., 2014), visando atingir a região de maior estabilidade para as fases $CaTiO_3$ e $BaTiO_3$, respectivamente. Os precursores estão resumidos Quadro 2 e as formulações (composições) definidas para a obtenção dos três vidros (denominados vidro Ca-Si, vidro Ba-Si e Vidro BaCa-Si) são apresentadas no Quadro 3. Vale ressaltar que o Al_2O_3 foi aplicado nas formulações com o intuito de aumentar o coeficiente de difusão dos metais alcalinos (Ca e Ba) e de reduzir a segregação indesejada de fases, como aponta Ariane *et al*. (2020).

Quadro 2 - Precursores utilizados para obtenção dos vidros a partir da técnica de fusão/resfriamento.

Óxido	**Fórmula Química**	**Fabricante**	**Pureza (%)**
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Sigma-Aldrich	≥ 99,5
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	Sigma-Aldrich	≥ 99,5
Óxido de Titânio	TiO_2	Sigma-Aldrich	≥ 99,5
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	Alcoa	≥ 85,0
Óxido de Silício	SiO_2	Synth	≥ 98,0

Fonte: Autoria própria, 2021.

Quadro 3 - Formulações (composições) definidas para obtenção dos vidros a partir da técnica de fusão/resfriamento.

Amostra	**Composição Proposta (%P)**				
	$BaCO_3$	$CaCO_3$	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3
Vidro Ca-Si	-	47,50	23,75	23,75	5,00
Vidro Ba-Si	47,50	-	23,75	23,75	5,00
Vidro BaCa-Si	23,75	23,75	23,75	23,75	5,00

Fonte: Autoria própria, 2021.

Para cada vidro, os pós-precursores foram misturados e moídos em um almofariz de ágata durante 2 h, em seguida, foram calcinados em forno de baixa temperatura (EDG, modelo 3000) a 750ºC (calcinação) durante 1 h e moídos novamente durante 2h. Os precursores foram, então, transferidos para cadinhos de alumina de alta densidade e submetidos à técnica de fusão/resfriamento. Estes foram fundidos (temperaturas estimadas a partir dos diagramas de fase), em um forno de alta temperatura (SERVIFOR), sem controle de atmosfera, de acordo com o ciclo térmico (história térmica) apresentado no Quadro 4. A temperatura de fusão foi estimada aplicando a equação proposta por Chengyu e Ying (1983).

Na sequência, os materiais fundidos foram vertidos em moldes metálicos (~6 cm de diâmetro), carimbados e imediatamente transferidos para uma mufla previamente aquecida a 650ºC (temperatura arbitrária, inferior a T_g a qual foi determinada por análise térmica em amostras de fritas analisadas anteriormente), também sem controle de atmosfera, onde permaneceram por 1 h. A mufla foi desligada e a amostra resfriou naturalmente até a temperatura ambiente. Optou-se por verter os precursores fundidos em moldes metálicos e realizar o recozimento (*annealing),* com o intuito de evitar a cristalização das fases e aliviar possíveis tensões. Apenas para comparação, também foram obtidas fritas desses vidros, onde os mesmos precursores fundidos não passaram por recozimento e foram vertidos em água.

Quadro 4 - Ciclo térmico para obtenção dos vidros.

Amostra	Temperatura de Calcinação - 10 ºC/min (ºC)	Tempo de Calcinação (h)	Temperatura de Fusão - 10 ºC/min (ºC)	Tempo no Patamar (Temperatura de Fusão) (h)
Vidro Ca-Si	750	1	1650	1
Vidro Ba-Si	750	1	1450	1
Vidro BaCa-Si	750	1	1600	1

Fonte: Autoria própria, 2021.

É importante ressaltar que os reagentes foram pesados com o intuito de se obter uma quantidade final de material de cerca de 130 g, que é aproximadamente a capacidade máxima dos cadinhos utilizados. Ademais, o mesmo processo descrito até então foi repetido para cada um dos vidros, sendo que passados cinco minutos depois da obtenção das fritas, estas foram levadas para uma estufa a 60ºC por um período de 24 horas, para secagem.

Cabe ressaltar que todo processo de obtenção dos vidros foi realizado no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (FCT/UNESP).

3.1.2 Tratamentos Térmicos Subsequentes - Obtenção das Vitrocerâmicas

Os materiais vitrocerâmicos foram obtidos a partir da cristalização controlada (nucleação + crescimento de grãos) do Vidro Ca-Si, Vidro Ba-Si e Vidro BaCa-Si (obtidos como descrito anteriormente), os quais foram tratados em mufla durante 30 min, 2, 4 e 6h. As temperaturas para a obtenção das vitrocerâmicas foram definidas por meio da análise térmica de cada vidro – temperaturas logo acima dos picos de cristalização identificados. As temperaturas de patamar para o tratamento térmico de cada vidro são: Vidro Ca-Si 960ºC, Vidro Ba-Si 960 e1120ºC e para o vidro BaCa-Si 1000ºC. Os diferentes tempos de permanência foram estudados para avaliar a estabilidade das fases cristalizadas. O processo para obtenção das vitrocerâmicas também foi realizado no LCGRS da FCT/UNESP.

Todos os materiais vítreos e vitrocerâmicos aqui obtidos foram polidos antes de serem submetidos às caracterizações. Resumidamente, neste trabalho, foram analisados três vidros distintos (Vidro Ca-Si, Vidro Ba-Si e Vidro BaCa-Si) e 12 vitrocerâmicas diferentes (Vidro Ca-Si, Vidro Ba-Si e Vidro BaCa-Si tratados durante

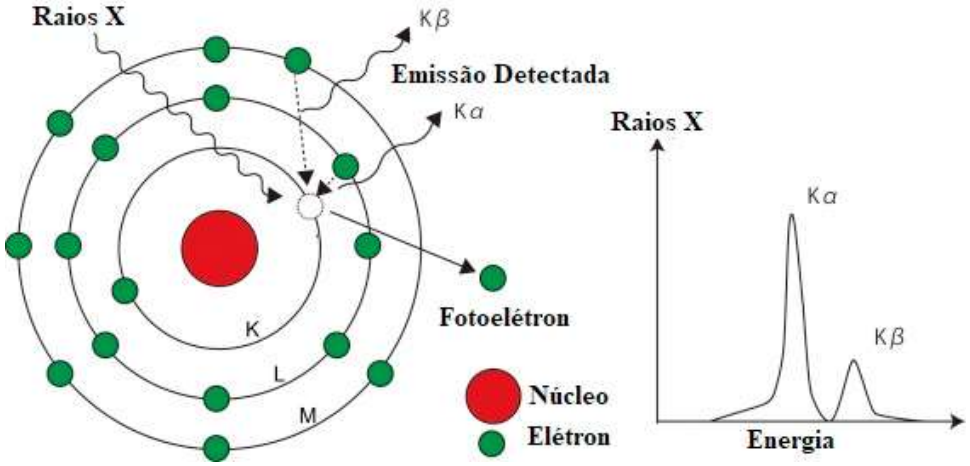
30 min, 2, 4 e 6h), a partir das amostras obtidas por meio dos moldes, além de outras amostras vítreas e vitrocerâmicas obtidas a partir das fritas e de outros tratamentos térmicos que serão mencionados em trechos convenientes do texto.

3.2 Técnica de Caracterização

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de Raios X por dispersão de energia, mais conhecida como Fluorescência de Raios X (FRX), é uma técnica de caracterização elementar que, por meio da excitação da amostra por incidência de Raios X de alta energia, e conseguinte relaxação dos elétrons internos dos átomos das amostras, permite averiguar as energias características da estrutura eletrônica desses átomos. Logo, a partir das linhas de emissão detectadas (K_α, K_β, L_α, e etc.), é possível identificar os átomos presentes. Um esquema simplificado é apresentado Figura 15.

Figura 15 - Esquema simplificado de excitação e emissão eletrônica durante a caracterização por FRX. Outras linhas podem ser emitidas além da Kα e Kβ. É possível, ou não, haver a ejeção de fotoelétrons.



Fonte: Adaptado de Uo; Wada; Sugiyama, 2015.

Essa caracterização foi realizada com o intuito de determinar as reais composições dos óxidos presentes nos vidros e, consequentemente, verificar se houve desvio em relação às formulações propostas. Para tal, foi utilizado um espectrômetro de FRX (EDX7000, Shimadzu) com cátodo de Rh como fonte primária de radiação. A varredura adotada cobriu energias características que vão do Na ao U, no modo qualitativo-quantitativo, em temperatura ambiente. Foram usados substratos de poliéster biaxalmente-orientado de poli(tereftalato de etileno) (boPET, Mylar®). As

energias observadas foram corrigidas para a identificação dos óxidos mais estáveis encontrados na natureza, a partir de *software* do espectrômetro. O equipamento foi disponibilizado pelo LCGRS da FCT/UNESP.

3.2.2 Análise Térmica-AT (TG/DSC/DTA)

A análise térmica diferencial (DTA, do inglês, *Differential Thermal Analysis*) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) são técnicas que permitem estudar a dependência entre as características físicas e químicas das amostras em relação à variação de temperatura ou no tocante ao tempo de permanência em determinada temperatura (método isotérmico). A partir do registro do fluxo de calor/variação da temperatura das amostras em relação ao aquecimento (ou resfriamento), pode-se classificar as reações observadas como endotérmicas ou exotérmicas. Dentre as reações mais investigadas por essas técnicas, pode-se citar a transição vítrea, a fusão, a cristalização, a temperatura de decomposição e etc. De modo geral, estas são técnicas extremamente versáteis que permitem avaliar a estabilidade térmica de um dado material.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), para avaliar a perda ou o ganho de massa da amostra durante seu tratamento térmico, e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na análise TG, uma microbalança é responsável por registrar as variações de massa que ocorrem na amostra em função da temperatura (ou do tempo de permanência em dada temperatura) e, na análise DSC, a partir de um cadinho de referência (cadinho vazio), é possível registrar o fluxo de calor da amostra, também em função da temperatura (ou do tempo de permanência em dada temperatura). Esses ensaios podem ser realizados com razões de aquecimento variáveis e, também, em diversos tipos de atmosfera, aumentando ainda mais a versatilidade da técnica.

Tanto para a determinação da(s) temperatura(s) do(s) tratamento(s) térmico(s) para obtenção das vitrocerâmicas quanto para realizar a cinética de cristalização, os vidros aqui produzidos foram submetidos às análises TG/DSC (simultâneas) por meio do equipamento SDT Q-600, TA *Instruments*, em que foram utilizados cadinhos de alumina, temperatura de equilíbrio de 30ºC, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min, razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30ºC/min e temperatura máxima de 1200ºC (com uma análise adicional, para cada vidro, de até 1300ºC para a razão

10ºC/min). As posições máximas e/ou mínimas dos processos térmicos foram determinadas através de *software* próprio do equipamento (*Universal Analysis* 2000).

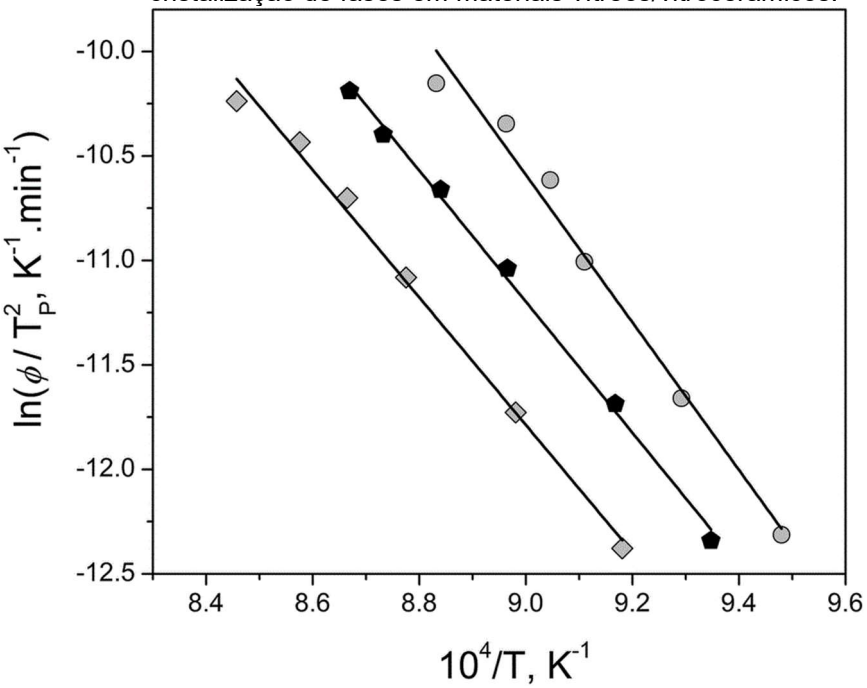
3.2.2.1 *Cinética de Cristalização - Método de Kissinger (MK)*

Para o cálculo das energias de ativação das fases cristalinas identificadas nos materiais vitrocerâmicos, utilizou-se o Método de Kissinger (MK) (KISSINGER, 1956; 1957). Este se baseia nos dados de análise térmica (DSC) das amostras investigadas e é um dos mais empregados para o estudo da cinética de cristalização e, apesar de necessitar de correções para sistemas e condições mais complexas (VYAZOVKIN, 2020), é suficiente para atribuições da energia de ativação de sistemas semelhantes aos aqui explorados, como os CaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, BaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 e BaO-CaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3. O MK se baseia na equação (1, utilizada para a construção dos gráficos de energia de ativação de (*plots*) Kissinger.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p{}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \qquad (1)$$

Onde β (algumas vezes representado por ϕ) é a razão de aquecimento (Ks^{-1}); T_p é a temperatura absoluta do pico de cristalização em cada razão de aquecimento (K); A é o fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1}); R é a constante universal dos gases (~8,3145 J mol^{-1} K^{-1}) e E_a é a energia de ativação da fase cristalizada ($Jmol^{-1}$). É importante ressaltar que o fator pré-exponencial (A), fator de frequência, está ligado ao processo de quebra das ligações moleculares, por segundo, e é um termo diretamente derivado da Equação de Arrhenius e não é um valor necessário no MK, já que o valor de E_a pode ser determinado por meio de um gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ *versus* $1/T_p$, resultando em uma reta cujo coeficiente angular é $-E_a/R$, e o coeficiente linear é $\ln (AR/T_p)$ (SILVA; NAKAMURA; IHA, 2008). Um exemplo desse *plot* de Kissinger é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Exemplo de um plot de Kissinger, utilizado para determinar a energia de ativação da cristalização de fases em materiais vítreos/vitrocerâmicos.



Fonte: Adaptação de Rodrigues *et al*., 2018.

As temperaturas de cristalização, para cada fase, em cada uma das razões de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30ºC/min), das três amostras vitrocerâmicas foram determinadas por meio da deconvolução dos respectivos picos de cristalização (curvas de fluxo de calor) utilizando a distribuição probabilística de *Voigt* (*software* PeakFit™).

Para o cálculo do Coeficiente de Avrami, foi utilizado a equação de Augis-Bennett (1978), que é usada quando se tem métodos não isotérmicos de análise térmica, nos quais os parâmetros cinéticos são determinados a partir do deslocamento do pico de cristalização em diferentes taxas de aquecimento (Equação 2).

$$\mathrm{n} = \frac{2{,}5}{\Delta T} \times \frac{T^2}{\left(\frac{Ea}{yR}\right)} \qquad (2)$$

Onde, ΔT é o intervalo de temperatura correspondente à largura do pico de cristalização, na metade da sua altura, R e Ea correspondem à constante dos gases e à energia de ativação, respectivamente, e *n* é chamado de coeficiente de Avrami,

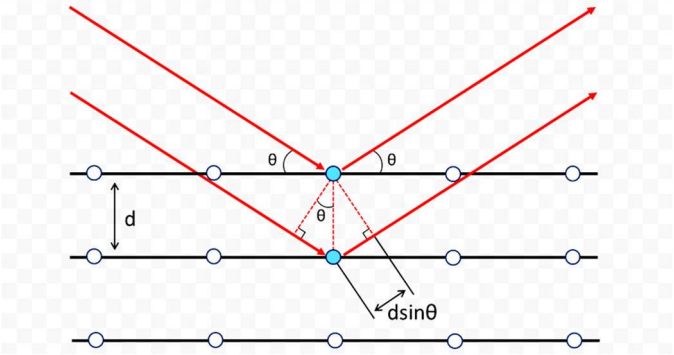
que está relacionado com o mecanismo de cristalização (SCHMELZER; TROPIN, 2018).

Todas as amostras submetidas à análise térmica foram moídas em um almofariz de ágata, passadas em uma peneira de 200 mesh, pesadas (~10 mg) e transferidas para os cadinhos de alumina. O equipamento para a avaliação simultânea TG/DSC foi disponibilizado pelo LCGRS da FCT/UNESP.

3.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

William L. Bragg (1890-1971), juntamente com seu pai William H. Bragg (1862-1942), foi laureado com o Prêmio Nobel de 1915 devido aos seus estudos sobre a análise de estruturas cristalinas de sólidos através da difração de Raios X. Ele propôs que as ondas de Raios X incidentes em sólidos cristalinos são refletidos especularmente por planos paralelos de átomos no interior da estrutura cristalina (a distância interplanar de estruturas cristalinas seria da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos Raios X, resultando no fenômeno da difração (Figura 17).

Figura 17 - Esquema simplificado do fenômeno de difração de Raios X na estrutura cristalina de sólidos. Esquema usualmente apresentado para elucidar a Lei de Bragg, onde θ representa o ângulo de difração, d a distância interplanar e sinθ o seno do ângulo de difração.



Fonte: Adaptação de Callister, 2011.

Os feixes difratados seriam notados a partir de interferências construtivas, que são regidas pela Lei de Bragg (2), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos cristalinos que, quando analisados em sua totalidade, são característicos para cada fase cristalina.

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}(\theta) \qquad (2)$$

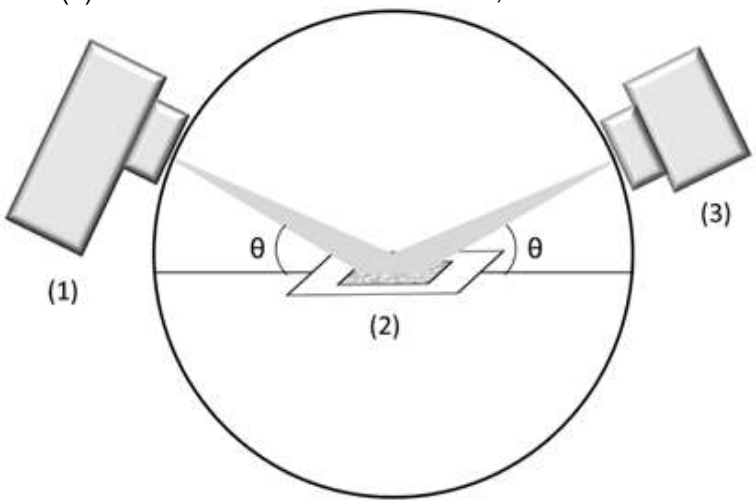
Onde n é a ordem de difração (adimensional); λ é o comprimento de onda dos Raios X incidentes (nm); d é a distância interplanar (nm); e θ é o ângulo de difração

(º). Resumidamente, e de forma bem simplificada, os Raios X, por apresentarem comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interplanares em estruturas cristalinas, são difratados por estas estruturas e, em determinados ângulos, ocorre a interferência construtiva dos raios, que são detectados pelo difratômetro. Existem outros importantes fatores que afetam a intensidade dos raios difratados, como o fator de multiplicidade, de Lorentz, de polarização, de temperatura etc., mas para uma compreensão inicial do fenômeno, e para uma identificação inicial de fases, a Lei de Bragg se torna suficiente.

Tradicionalmente, os equipamentos de Difração/Difratometria de Raios X (DRX) são representados pelo difratômetro convencional (geometria 2θ, a partir de um goniômetro) e pelas câmaras de monocristais (difração de Laue). Sendo que estas últimas têm seu uso em situações bem específicas e restritas, por exemplo, quando se deseja determinar parâmetros cristalográficos. Já no difratômetro convencional, a captação dos feixes difratados é dada através de um detector que usa uma disposição conhecida como geometria parafocal Bragg-Brentano (GOBBO, 2003). Esta é composta, basicamente, por uma fonte de Raios X, um detector e um porta amostra, dispostos de acordo com a Figura 18.

Os Raios X difratados são identificados pelo detector e registrados em um espectro de intensidade *versus* ângulo 2θ. Assim, obtém-se o difratograma da amostra analisada. A técnica DRX é, essencialmente, aplicada para determinar a presença e o tipo de estruturas cristalinas (ou confirmar que as amostras são amorfas), mas também pode ser utilizada para verificar orientações preferenciais, refinar os parâmetros de rede, estimar porcentagens de fases, confirmar a presença de contaminantes ou de dopagens como, por exemplo, a partir do deslocamento de planos de difração específicos e etc. Ademais, a referida técnica se tornou imprescindível na pesquisa de materiais devido à sua rapidez na obtenção dos resultados, confiabilidade e equipamento de fácil operação.

Figura 18 - Esquema simplificado da disposição da fonte de Raios X (1), do porta amostra (2) e do detector (3) em um difratômetro convencional, utilizado na técnica DRX.



Fonte: Adaptação de Callister, 2011.

As amostras vítreas e vitrocerâmicas aqui produzidas foram caracterizadas via DRX (XRD-6000, Shimadzu) em temperatura ambiente, utilizando radiação Cu $K_{\alpha 1}$ (λ = 1,5406 Å) e Cu $K_{\alpha 2}$ (λ = 1,5444 Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2º/min, fendas de divergência e recepção de 1º, em modo de varredura contínua, e faixa angular 2θ de 10º até 80º. Os padrões de difração foram identificados por meio das fichas cristalográficas (*Powder Diffraction Files* (PDF)) do banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD). Todas as amostras submetidas à técnica foram maceradas até apresentarem um aspecto de pó fino, passando por uma malha de 180 mesh. Encerrado esse processo, foram colocadas no porta-amostra de alumínio e, então, levadas ao difratômetro para que a análise fosse efetuada.

3.2.3.1 *Refinamento de Estrutura - Método de Rietveld (MR)*

O Método de Rietveld (MR) é um método matemático desenvolvido pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld (1932-2016) que, atualmente, é mais empregado no refinamento de estrutura de materiais cristalinos com base em dados de difração de Raios X (RIETVELD, 1969). Esse método, na realidade, a partir da década de 1960, era usado apenas em dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1967) e, somente a partir de 1977, começou a ser aplicado em dados de difração de Raios X (YOUNG; MACKIE; VON DREELE, 1977), onde atualmente é mais utilizado. De modo geral e simplificado, o MR consiste em ajustar uma curva teórica ao difratograma

experimental, por meio do método dos mínimos quadrados, de forma a obter as melhores aproximações para os parâmetros estruturais (KINAST, 2000).

Vale ressaltar que as equações para a intensidade teórica dos picos de difração são bem estabelecidas e levam em consideração os fatores de intensidade de linha como o de polarização, de Lorentz, de temperatura, de espalhamento atômico, de estrutura, de multiplicidade, de absorção atômica, de assimetria de picos a baixo ângulo, de orientação preferencial e de *baseline*. Portanto, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais e dos perfis dos picos difratados, é possível obter importantes informações sobre a estrutura do material analisado, com maior confiabilidade e aproximação dos valores reais, como: identificação das fases por meio dos planos de difração; porcentagem das fases cristalinas presentes, além da porção amorfa, se houver; parâmetros de rede; determinação de orientação preferencial; posições e deslocamentos atômicos; fatores de vibração térmica; números de ocupação, identificação de impurezas; e tamanho de grãos (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987). Particularmente, para este trabalho, o MR foi utilizado para a confirmação das fases cristalinas identificadas e determinação de suas porcentagens (dadas em %P , que aqui será resumido apenas em %).

Uma abordagem detalhada das equações aplicadas durante o refinamento, principalmente as relacionadas à intensidade e à forma das linhas teóricas, não está no escopo deste estudo, definições mais específicas podem ser encontradas em monografias bem fundamentadas, como a de E. J. Kinast, que trata unicamente do refinamento estrutural pelo MR (KINAST, 2000), ou a de A. E. Souza, que utiliza o MR para o refinamento de titanatos de bário e cálcio e suas misturas (SOUZA, 2011).

Entretanto, é importante definir os parâmetros de convergência que possibilitam avaliar o sucesso do refinamento e servem como base para a comparação de resultados, são eles: R_{WP}, que é dado em percentagem e representa o erro associado a cada intensidade como uma função do número de contagens (3), valores comuns para o R_{WP} vão de 2% até 20%; R_{EXP}, também dado em percentagem e representa o erro estatístico esperado a cada intensidade (4); e χ^2, que representa a qualidade de ajuste (*goodness of fit*) e determina a convergência do refinamento (5) com perfeita convergência quando $\chi^2 = 1{,}0$.

$$R_{WP}=\left(\frac{\sum_i w_i(y_{io}-y_i)^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

$$R_{EXP}=\left(\frac{(N-P)}{\sum_i w(2\theta_i)y_{io}^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\chi^2=\left(\frac{R_{WP}}{R_{EXP}}\right)^2 \quad (5)$$

Os termos y_{io}, y_i, w_i, N e P simbolizam a intensidade observada e a intensidade calculada dos parâmetros no i-ésimo passo do difratograma, o inverso de y_{io}, o número de observações e o número de parâmetros variáveis, respectivamente (SOUZA, 2011; MACÊDO, 2020).

O refinamento de estrutura por meio do MR foi feito a partir do *software General Structure Analysis System* (GSAS), disponível por A. C. Larson e R. B. von Dreele (LARSON; VON DREELE, 2004). Foram usadas fendas de divergência e recepção de 0,5º, velocidade de varredura de 0,2º/min e faixa angular 2θ, de 20º até 110º, e documentos *Crystallographic Information Framework* (CIF) do *Crystallography Open Database* (COD) como arquivo de controle de refinamento. Vale ressaltar que o MR foi utilizado nesta pesquisa para estimar apenas as porcentagens das fases cristalinas das vitrocerâmicas, ou seja, a porção amorfa delas não foi considerada.

Tanto os difratogramas sem refinamento quanto os utilizados para o refinamento foram obtidos por meio do difratômetro disponível no LCGRS da FCT/UNESP.

3.2.4 Espectroscopia Raman

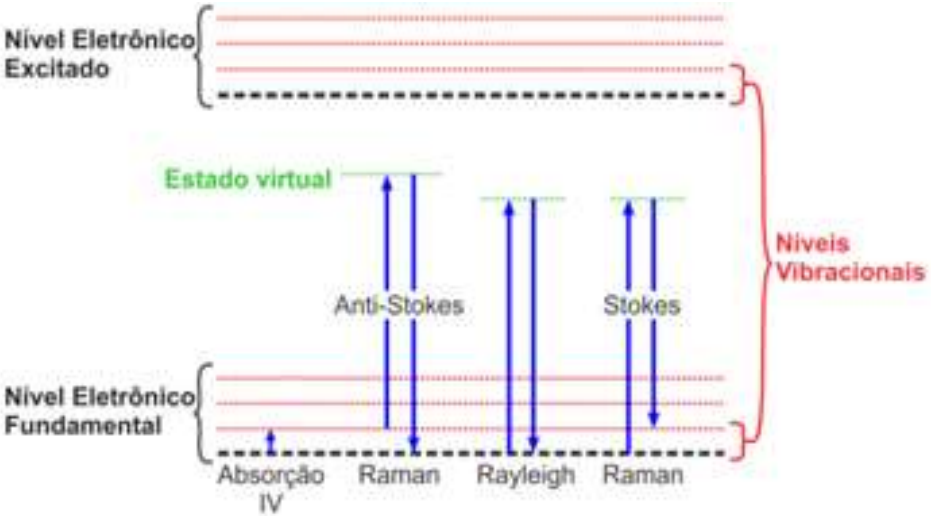
A espectroscopia Raman avalia o espalhamento inelástico da luz que ocorre devido à excitação vibracional de grupos funcionais e outros elementos estruturais do material analisado. Esse espalhamento possibilita determinar os níveis vibracionais de energia, específicos da composição molecular da amostra e, por consequência, permite identificar a estrutura molecular do material, inclusive, também pode constatar sua fase, caso o material seja cristalino. Esse tipo de espalhamento recebe o nome de espalhamento Raman, em homenagem ao físico indiano Chandrasekhara V. Raman (1888-1970), que descobriu e aplicou o fenômeno no âmbito das

caracterizações estruturais. Muitas vezes, a técnica derivada desse fenômeno é considerada uma complementação direta da espectroscopia de absorção *Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy* (FTIR), e em português: espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, e até da própria difração de Raios X, pois pode confirmar e trazer mais detalhes sobre a(s) fases(s) identificada(s).

Resumidamente, quando há incidência de luz em um material, podem ocorrer vários fenômenos como absorção, espalhamento, refração, transmissão, emissão e reflexão da luz. Especificamente, o espalhamento pode ser elástico, onde a luz espalhada possui o mesmo comprimento de onda da luz de excitação (espalhamento Rayleigh), ou inelástico, onde há variação do comprimento de onda da luz espalhada (espalhamento Raman), e é exatamente essa variação do comprimento de onda (diferença de energia) que nos fornece informações importantes sobre a estrutura a curto e médio alcance do material. Existem dois tipos de espalhamento Raman: o anti-Stokes e o Stokes. No primeiro, a luz incidente é absorvida por átomos ou moléculas que já se encontram em um estado vibracional excitado, sendo assim, a radiação que será espalhada possui maior energia do que a radiação incidente. Já no segundo, a radiação espalhada possui menor energia do que a radiação incidente (SKOOG *et al*., 2014). Logo, visando retirar maiores informações da luz espalhada, o espalhamento Raman é analisado na espectroscopia Raman a partir da incidência e conseguinte espalhamento de luz monocromática. Um diagrama genérico dessas situações é apresentado na Figura 19.

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, não invasiva e de fácil reprodução. Ela é amplamente utilizada na farmacologia, na mineralogia, na indústria de alimentos e na maioria dos estudos em ciência dos materiais, por permitir a identificação de grupos funcionais, de contaminantes, a diferenciação de polimorfos, confirmar a existência de fases cristalinas e etc. (SANTOS *et al*., 1987). Especificamente neste trabalho, tanto a espectroscopia Raman como a absorção FTIR foram exploradas com o intuito de complementar os resultados da técnica DRX. Ademais, a partir dos trabalhos consultados, são poucos os dados sobre essas caracterizações estruturais (Raman e FITR) na investigação de vitrocerâmicas de perovskitas de alcalino-terrosos, logo, tais técnicas foram aplicadas para adicionar dados às discussões sobre a estrutura dos materiais analisados e para enriquecer a literatura das vitrocerâmicas em questão.

Figura 19 - Esquema simplificado e genérico dos níveis eletrônicos e vibracionais em um dado material. A energia do estado virtual permitido está intimamente relacionada com a estrutura do material. Os fenômenos de absorção no infravermelho (IV), espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman - anti-Stokes e Stokes - estão indicados.



Fonte: Adaptação de Paiva, 2019.

As amostras vitrocerâmicas (tratadas durante 30 min, 2, 4 e 6 h), obtidas por meio de tratamento térmico das amostras Vidro Ca, Vidro Ba e Vidro BaCa, foram caracterizadas por espalhamento Raman por meio de um espectrômetro (inVia, *Renishaw*), com microscópio Leica, grade de 1800 linhas/mm e detector CCD. A varredura foi realizada de 200 até 5000 cm^{-1} e o *laser* de excitação foi de 633 nm (fonte de He-Ne). O equipamento para a análise foi disponibilizado pelo Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia (NOIX) da FCT/UNESP.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR é amplamente empregada para caracterizar materiais vítreos e vitrocerâmicos, pois permite uma análise exata dos componentes estruturais de curto alcance (identificação de *clusters*, grupos funcionais e ligações químicas como um todo). Nessa caracterização, a radiação incidente possui frequência correspondente às energias de transição entre os níveis rotacionais e vibracionais moleculares do analito, resultando em absorções comuns do material (Figura 19) as quais constroem o espectro de absorção. A aplicação da transformada de Fourier nos dados coletados é essencial para que haja a decodificação dos comprimentos de onda absorvidos e, posteriormente, emitidos pelo analito. Como mencionado anteriormente, esta é uma

técnica diretamente complementar à espectroscopia Raman e, nesta investigação, foi empregada para auxiliar no exame das fases presentes nos materiais vitrocerâmicos.

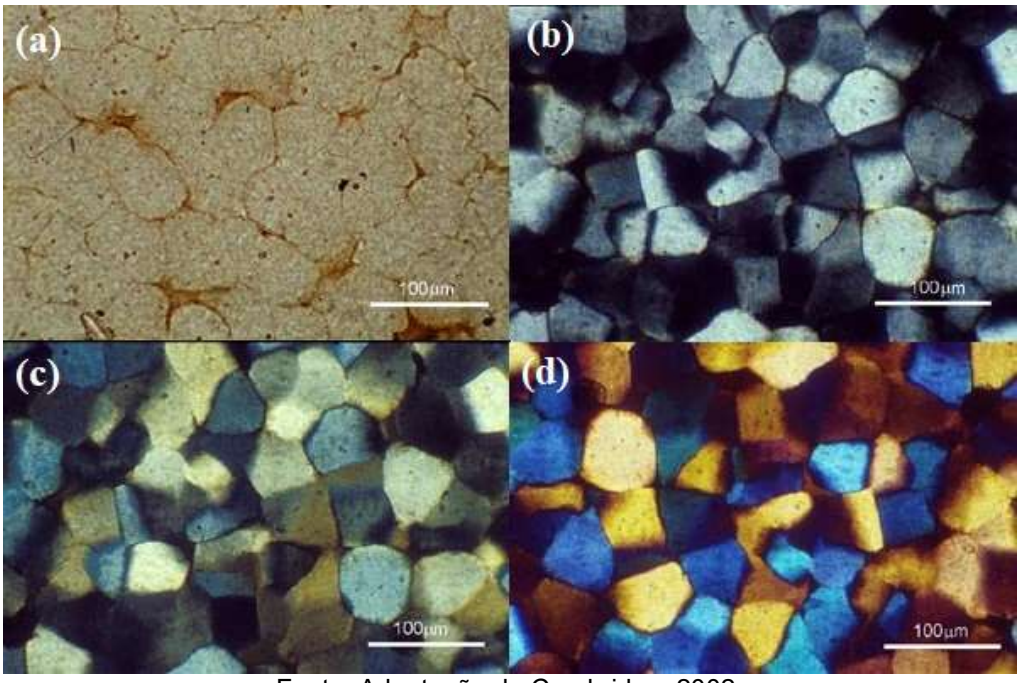
A região de absorção mais avaliada nas análises de FTIR se encontra na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, região do infravermelho médio (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 2000). Uma das dificuldades que se observa está em examinar amostras que possuam ligações químicas simétricas, como nos casos de O_2, CO_2 ou H_2, pois estas moléculas não absorvem satisfatoriamente a radiação infravermelha. Porém, a partir da remoção de *background* e da deconvolução de regiões de absorção, é possível identificar até essas moléculas sem maiores problemas.

As vitrocerâmicas deste trabalho foram pulverizadas e submetidas à absorção no FTIR por meio do equipamento Digilab, modelo Excalibur FTS 3100 HE, série FTIR, operando numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1}. O espectro resultante foi dado no modo transmitância, com uma resolução de 8 cm^{-1} e 100 *scans*. Para isso, as amostras em pó foram misturadas com brometo de potássio (KBr) em um almofariz, em uma proporção de 1:100, e diretamente inseridas no compartimento para medidas em sólidos. Os ensaios foram realizados no Laboratório Didático Multiusuário da FCT/UNESP.

3.2.6 Microscopia Óptica (MO)

A Microscopia Óptica (MO) é uma técnica clássica que pode ser usada para a investigação da microestrutura dos materiais. Ela ganhou notoriedade devido ao seu amplo uso na metalografia, visando identificar e quantificar fases, contaminantes e defeitos superficiais em peças metálicas e até estimar o tamanho médio das partículas do material analisado (MACEDO; GOMES; SOUZA, 2015). Ela se baseia na reflexão da luz visível na superfície dos materiais que, usualmente, ocorre de forma distinta para cada região da microestrutura avaliada, permitindo diferenciá-las e até mesmo identificá-las. Ademais, trata-se de uma técnica versátil e muito utilizada no controle de qualidade, em análises gerais de superfícies e de falhas e, atualmente, também é explorada para a investigação da microestrutura de diversos materiais além dos metálicos, como na análise das vitrocerâmicas Figura 20.

Figura 20 - Microscopias ópticas de vitrocerâmicas do sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2. (a) Caracterização a partir de luz não polarizada, (b), (c) e (d) caracterização a partir de luz polarizada, utilizando diferentes filtros.



Fonte: Adaptação de Cambridge, 2002.

Na MO, dependendo da configuração do equipamento utilizado, do método adotado e do comprimento de onda de luz incidente, pode-se atingir ampliações de até 1400x (ou até maiores), contudo, magnificações acima desse limite usualmente não fornecem maiores informações (MANNHEIMER, 2002).

Com o microscópio óptico, obtém-se imagens pelo contraste e diferença de refletividade da luz nas diferentes regiões da amostra, portanto, tais amostras precisam ser cuidadosamente preparadas para que os detalhes da microestrutura sejam revelados (MALISKA, 2004), havendo, então, a necessidade de preparação da superfície sob estudo (lixamento e polimento) e até de um posterior ataque químico.

Logo, com o intuito de avaliar a microestrutura, as amostras vitrocerâmicas aqui investigadas foram lixadas e polidas utilizando alumina em suspensão para polimento metalográfico (1 μm e 0,3 μm, respectivamente), em seguida, elas foram atacadas quimicamente aplicando uma solução de HF (2% HF/98% água destilada) por imersão durante 5 min. Após a secagem das amostras, estas foram analisadas por um microscópio óptico (BX60M, *Olympus*) com uma câmera Leica EC3 acoplada. Foram obtidas ampliações de até 200x. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus de Pato Branco (UTFPR).

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito usada para se obter informações sobre a estrutura, morfologia, superfície, microestrutura, defeitos, tamanho de inclusões ou poros de diferentes tipos de materiais. Nesse tipo de microscopia, ao invés de luz, são utilizados feixes de elétrons incidentes (obtidos, por exemplo, pelo efeito termoiônico em filamentos) que, quando interagem com o material analisado, são refletidos parcialmente e são coletados por detectores que, então, irão converter os sinais em imagens, sendo, portanto, imagens formadas por elétrons retroespalhados (do inglês, *Backscattered Electrons* (BSE)), ou apenas elétrons primários). Contudo, na maioria das vezes, também há formação de imagens a partir dos elétrons secundários, que são aqueles “arrancados” da própria superfície do material, por causa dos elétrons incidentes (VALADARES, 1992).

Resumidamente, usa-se a ideia da dualidade onda/partícula para que os elétrons (que, nessa abordagem, possuem comprimento de onda bem inferior ao da luz visível, garantindo maiores ampliações) possam ser utilizados na microscopia – em comparação à microscopia óptica. Os elétrons primários possuem papel análogo à luz visível, e às lentes magnéticas, às lentes convergentes de vidro. Geralmente, é possível obter ampliações de 20x até 30.000x, mas ampliações bem maiores são possíveis (SWAPP, 2017).

Na referida técnica, as amostras precisam ser preparadas para que se possa obter imagens nítidas e não haja defeitos de carregamento de elétrons. Essa preparação consiste em aplicar uma fina camada de metal (normalmente Au) sobre o material, a partir de um metalizador a vácuo (*sputtering*) (POLLETI *et al*., 2003). Logo após a metalização, a amostra, agora superficialmente condutora, pode ser inserida na câmara de vácuo do microscópio e submetida à técnica.

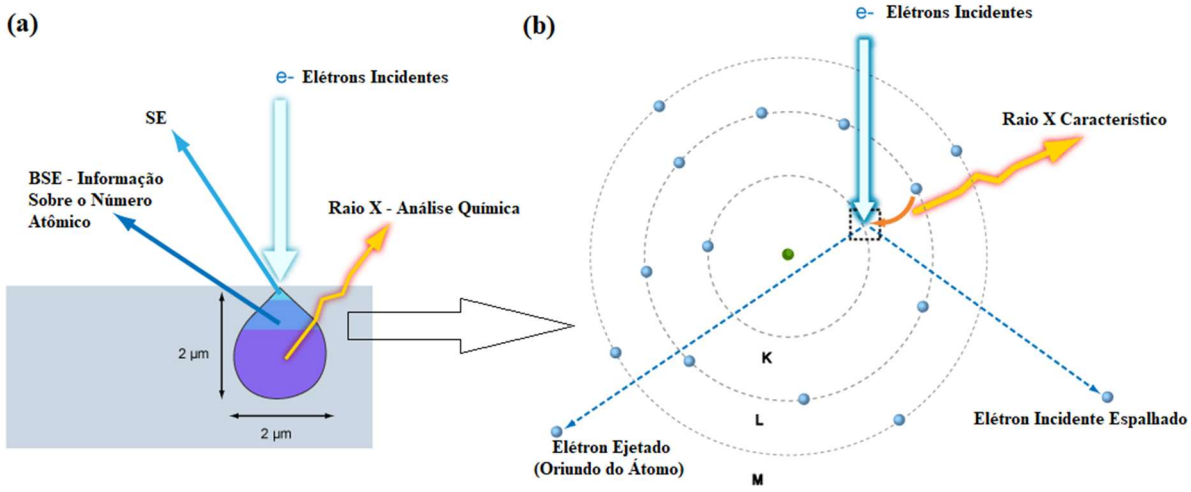
Visando uma análise mais detalhada da microestrutura das vitrocerâmicas estudadas, as imagens de MEV aqui apresentadas foram obtidas a partir de um microscópio Carls Zeiss, modelo EVO LS15. O experimento foi realizado com o detector de elétrons secundários (do inglês, *Secondary Electrons* (SE)) em alto vácuo à temperatura constante. O preparo das amostras foi feito por meio da deposição de uma fina camada de Au sobre a amostra e, após isso, ela foi colocada sobre a fita condutora de dupla face de carbono no *stub* (porta-amostra).

As imagens foram coletadas, selecionadas e tratadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV) da FCT/UNESP e no Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.2.7.1 *Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)*

A análise química por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) é geralmente executada a partir de equipamento acoplado ao microscópio eletrônico, o qual é capaz de coletar, além dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados, também os Raios X emitidos pelas amostras excitadas pelos elétrons oriundos do canhão do microscópio. Este último processo é bem semelhante ao que ocorre na caracterização FRX, permitindo, portanto, a análise química de superfície. Um esquema com os diferentes sinais coletados e os respectivos volumes de interação (região de origem dos elétrons SE, BSE e Raios X), além do fenômeno de emissão de Raios X característico coletado por essa técnica, é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - (a) Sinais coletados nas caracterizações MEV/EDS e respectivos volumes de interação. (b) Processo de emissão de raio X característico (Kα) a partir da excitação de um átomo de Si pelos elétrons incidentes oriundos do microscópio.



Fonte: Adaptação de Andrada, 2013.

Incialmente, a análise química FRX foi aplicada para confirmar a composição das vitrocerâmicas em relação à formulação proposta. Apesar de semelhante, a análise por EDS permite, além de avaliar a composição, inferir sobre a microestrutura do material, pois ela é feita sobre uma imagem da superfície da amostra, ou seja, ela

oferece um mapeamento qualitativo e semi-quantitativo da região observada, o que é ideal para as considerações sobre a microestrutura de vitrocerâmicas.

Portanto, as amostras vitrocerâmicas foram submetidas à análise EDS por meio de dois microscópios eletrônicos distintos (TESCAN, VEGA 3 e Carls Zeiss, EVO LS15) nos modos *X-Ray*, SE e BSE. As vitrocerâmicas também foram previamente metalizadas com Au e aderidas às fitas de carbono. O equipamento TESCAN, VEGA 3 foi disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC, e o equipamento Carls Zeiss, EVO LS15, pela Central de Laboratórios de Pesquisa IV (LabMMEV) da Faculdade de Ciências da UNESP (FC/UNESP).

3.2.8 Espectroscopia de Impedância

Como mencionado anteriormente, as cerâmicas perovskitas de alcalino-terrosos são notórias por conta de suas propriedades elétricas. Portanto, após as caracterizações químicas, térmicas, estruturais e microestruturais das vitrocerâmicas baseadas nessas perovskitas, é interessante haver uma investigação, mesmo que introdutória, de algumas de suas propriedades para verificar se as características das vitrocerâmicas diferem dos componentes dos materiais em *bulk* equivalentes. Especificamente, neste trabalho, as propriedades elétricas (análise de impedância) das vitrocerâmicas obtidas foram exploradas, buscando relacionar propriedade-estrutura e avaliar possíveis aplicabilidades.

Em materiais, a corrente elétrica é o deslocamento de partículas carregadas que possuem mobilidade em determinadas regiões da microestrutura (por exemplo, em contornos de grão) em resposta a um campo elétrico aplicado. Por convenção, as partículas, ou portadores, com cargas positivas se deslocam no sentido do campo elétrico e as com cargas negativas, movem-se no sentido oposto ao campo. Os materiais com condução eletrônica apresentam deslocamentos de elétrons e buracos, enquanto materiais com condução iônica mostram deslocamento de íons. A condução eletrônica é frequente em materiais condutores e semicondutores, já a iônica, em materiais isolantes (ALEXANDER; SADIKU, 2013). Algumas técnicas de caracterização, como a espectroscopia de impedância, permitem analisar a resposta dos portadores de carga (e de componentes carregados, mas sem grande movimentação, como dipolos elétricos) às aplicações de campo elétrico, também permitindo a classificação dos materiais em condutores, isolantes e etc.

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica muito empregada na eletroquímica, no estudo de semicondutores e na ciência dos materiais como um todo. Ela começou a ser desenvolvida a partir de 1969, apesar de já haver a teoria para embasar seu uso há muitas décadas (MCDONALD, 1992). A vantagem de se utilizar a espectroscopia de impedância como uma técnica de análise é que ela envolve medições rápidas, confiáveis e os resultados podem ser diretamente relacionados com os aspectos físicos e químicos intrínsecos do material (PISARSKA *et al.*, 2008). Pode-se fazer, portanto, a correlação não apenas das propriedades elétricas do material pesquisado com essas características, como também obter resultados sobre o transporte de cargas, defeitos do material, taxas de corrosão, dentre outros (NGAI, 1993).

Na citada caracterização elétrica, uma voltagem alternada é aplicada na amostra. Com isso, esta fornece como sinal uma corrente elétrica. Nessa situação: V(ω) é o potencial elétrico aplicado (em Volts) dependente da frequência angular (rad s^{-1}), com sua respectiva amplitude V_0, na resposta; I(ω) é a corrente elétrica (em Ampére), também dependente da frequência angular, com sua respectiva amplitude I_0; i representa a notação imaginária; e φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente.

Para se obter uma resposta linear entre a tensão aplicada e a corrente medida, usam-se pequenos valores de amplitude V_0 e, fazendo uma generalização da Lei de Ohm, $R = V/I$, (onde R é a resistência elétrica, em Ω), a impedância elétrica Z(ω) (também dada em Ω), pode ser definida pela (6).

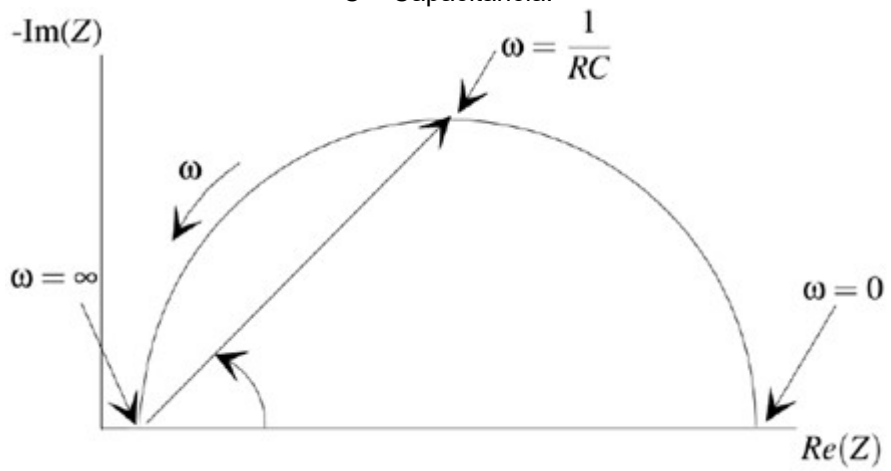
$$Z(\omega)=\frac{V(\omega)}{I(\omega)}=|Z|e^{i\varphi} \qquad (6)$$

Onde Z(ω) é um número complexo (Z*), o qual pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo |Z| e a fase φ, ou em coordenadas cartesianas, pela impedância real (Z' ou Re(Z)) e pela impedância imaginária (Z'' ou Im(Z)).

Simplificadamente, parafraseando Souza (2005): a espectroscopia de impedância consiste em medidas de Z^* em função de ω, sobre um amplo intervalo de frequências. A faixa de trabalho depende tanto do objetivo da análise (estudo do eletrólito, do *bulk* ou de interfaces) como da impedância do sistema. Para o estudo das propriedades do material em questão, são varridas frequências de 10 até 10^7 Hz, e para avaliar as propriedades dos eletrodos, de 10^{-4} até 10^4 Hz.

Para os materiais cerâmicos, a interpretação dos espectros de impedância é feita por meio da abordagem dos circuitos equivalentes, onde uma rede de capacitores e resistores associados geram um espectro de impedância semelhante ao medido experimentalmente. Tal abordagem permite obter algumas informações sobre a microestrutura do material em questão, utilizando o diagrama de *Nyquist* (Figura 22). Pode-se atribuir, a cada semicírculo observado, regiões diferentes da microestrutura, como grãos e contornos de grãos, além de obter valores específicos, como resistência e capacitância em dadas frequências (MACÊDO, 2020).

Figura 22 – Diagrama de *Nyquist* genérico obtido a partir de uma análise de impedância. Termos: Im(Z) = Impedância Imaginária; Re(Z) = Impedância Real; ω = Frequência Angular; R = Resistência; C = Capacitância.



Fonte: Adaptação de MacDonald, 1987.

Analisar materiais vitrocerâmicos por essa técnica, por exemplo, torna possível atribuir contribuições de resistência e capacitância individuais de cada uma das fases identificadas, ou regiões da microestrutura, nas propriedades elétricas da amostra como um todo. Além disso, pode-se obter informações como correntes de fuga, estimativa de tamanhos de grãos, dentre outras.

Os ensaios de impedância deste trabalho foram realizados por meio de um espectrômetro de impedância Solartron, modelo 1260. Foram feitas medidas aplicando-se tensões de amplitude máxima de 0,5 V em uma faixa de frequência de 10^{-2} Hz até 1 MHz. Cabe mencionar que o ambiente de análise permaneceu em temperatura controlada de 25 ºC. Um dos resultados obtidos a partir desses ensaios é em relação à permissividade real (ε'), a qual pode ser calculada usando a (7).

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \quad (7)$$

Onde $\varepsilon_0 = 8{,}85\times10^{-12}$ F/m é a permissividade no vácuo; C é a capacitância (F); d é a espessura (m); e A é a área da amostra metalizada (m^2), referente ao contato elétrico efetivo. A partir desses resultados, a permissividade imaginária (ε'') também pode ser calculada e, consequentemente, pode-se obter a tangente de perdas (δ) conforme a (8). A tangente de perda de um material denota quantitativamente a dissipação da energia elétrica devido a diferentes processos físicos, tais como a condução elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perda oriunda dos processos não lineares.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (8)$$

Ademais, para a execução das medidas elétricas, as amostras foram recobertas com uma máscara a fim de deixar apenas uma área superficial exposta, a qual foi recoberta com uma fina camada de Au depositado via *sputtering* (metalização). Após as deposições, foram medidas a área superficial e a espessura de cada amostra (aproximadamente 78 mm^2 e 3 mm em média, respectivamente). Após as medidas, optou-se por plotar as curvas I/V e avaliar os diagramas de *Nyquist*. Vale ressaltar que as análises de impedância também foram feitas com os pós dos vidros obtidos no resfriamento do molde metálico. Um pedaço do vidro foi cortado e depois macerado até apresentar um aspecto de pó fino, passando por uma malha de 200 mesh. Depois disso, o pó foi colocado em um pastilhador e submetido a diferentes carregamentos: 5,77 MPa (menor carregamento) e 3,85 GPa (maior carregamento), visando constatar se há alguma variação das propriedades elétricas com o acréscimo de pressão. (aplicada uniaxialmente). As pastilhas produzidas com o carregamento de 5,77 MPa (menor carregamento) foram preparadas em uma prensa hidráulica uniaxial. Enquanto as pastilhas feitas com maior carregamento (3,85 GPa) foram produzidas em uma prensa isostática de alta pressão. Os ensaios foram executados no Laboratório de Polímeros do Departamento de Física da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP).

3.2.9 Dureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica que tem diferentes definições. Ela pode ser definida como a resistência ao risco, à deformação permanente ou à resistência à penetração, por exemplo. A dureza vai depender diretamente dos tipos de ligação presentes no material, sendo elas ligações atômicas, iônicas ou moleculares. A primeira escala de dureza criada foi a de Mohs. Esta está ligada à habilidade de um material de arranhar o outro. Ou seja, quanto mais duro o material, maior a deformação causada no outro material após a interação. Considerando essa escala, o menor valor de dureza é o do talco, que possui dureza 1 Mohs, e o máximo valor é o do diamante, ao qual atribui-se 10 Mohs. A escala Mohs é muito utilizada quando se necessita de uma rápida referência quanto à dureza relativa de dois materiais (BLANDO; TENTARDINI; HÜBLER, 2001).

Com o desenvolvimento da engenharia e da necessidade de quantificar com maior precisão o valor de dureza dos materiais, surgiram novas técnicas de medição de dureza. A mais utilizada é a de indentação (algumas vezes também denominada endentação). No ensaio de indentação, também chamado ensaio de dureza, uma ponta feita de um material muito duro (diamante, carbetos, etc.) é pressionada contra o material analisado e é capaz de imprimir uma marca em sua superfície. O valor da dureza dependerá das características da marca de impressão e da força aplicada. O primeiro ensaio de indentação padronizado e empregado na indústria foi o de Brinnel e, posteriormente, surgiu o teste de Rockwell. Os testes de microdureza surgiram da imposição de se utilizar cargas menores do que os de testes convencionais para se medir a dureza em filmes ou em superfícies tratadas. Atualmente, os testes de microdureza mais usados são o Knoop e o Vickers (BUEHLER, 2021).

O ensaio de dureza de Vickers foi desenvolvido em 1920 e é muito usado para peças pequenas ou finas. Um penetrador em forma de pirâmide quadrangular de diamante, com 136º entre as faces opostas da pirâmide, é pressionado contra a superfície da peça que sofrerá o processo (Figura 23). Esse experimento baseia-se na resistência que o material oferece à penetração, ou seja, está relacionado à deformação plástica e, também, se refere à energia de ligação primária do material (SUNDARARAJAN; ROY, 2001).

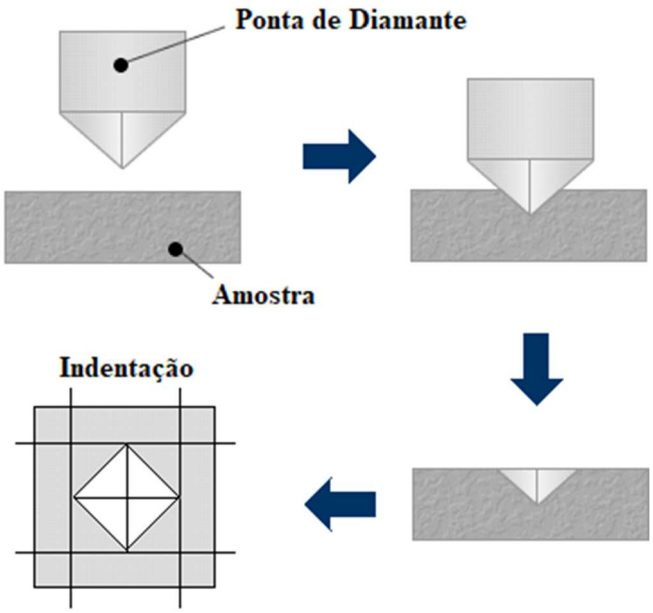
Em suma, no ensaio de dureza Vickers, um penetrador de diamante é pressionado contra a superfície do material a ser analisado e seu resultado é fornecido

pela relação entre a carga aplicada e a dimensão da área de contato deixada na amostra pelo penetrador. A dureza Vickers (HV) é, então, dada pela equação abaixo (9).

$$HV = \frac{P}{d^2} \qquad (9)$$

Onde P é a carga (kN) e d é o comprimento médio das diagonais da impressão gerada (m).

Figura 23 - Esquema de um ensaio de dureza Vickers.



Fonte: Adaptação Souza, 2014.

Cabe destacar que a grande vantagem do ensaio de Vickers reside no fato de existir uma semelhança geométrica entre indentações provocadas por diferentes cargas, o que torna o número de dureza Vickers independente da carga aplicada.

Em síntese, 10 indentações foram feitas em cada amostra vitrocerâmica, e os valores médios e os desvios-padrão foram calculados (amostras com as mesmas dimensões das pastilhas submetidas à análise de impedância). Assim, a carga usada variou de 2,95 até 4,93 N e o tempo de indentação variou de 20 até 30 segundos, dependendo da amostra. Utilizou-se o equipamento HMV-2T *Micro Hardness Tester,* Shimadzu. Os ensaios citados foram executados no Laboratório de Polímeros (FEIS/UNESP). Os testes foram repetidos e o equipamento utilizado foi EMCO – TEST M4C 025 G3M que se encontra no Laboratório de Superfícies e Contato da UTFPR, em Curitiba.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados e discussões dos três vidros produzidos e estudados neste trabalho. Todas as caracterizações foram feitas para as amostras de vidro frita e as amostras de vidro resfriado no molde metálico. Como os resultados de caracterização foram semelhantes, optou-se por apresentar os ensaios realizados na amostra resfriada no molde metálico. Com exceção da caracterização do DRX e FRX que foram apresentadas para ambas, evitando assim a repetição de dados.

Decidiu-se analisar, separadamente, cada um dos vidros/vitrocerâmicas. A ordem de estudo foi: vidro/vitrocerâmica Ca-Si, vidro/vitrocerâmica Ba-Si e vidro/vitrocerâmica BaCa-Si. Para o vidro BaCa-Si optou-se pela discussão das informações mais relevantes, pois do contrário as discussões dos resultados poderiam se tornar muito extensas. Entretanto, todas as caracterizações não discutidas para o vidro BaCa-Si estão disponíveis para acesso no Apêndice A.

4.1 Vidro Ca-Si

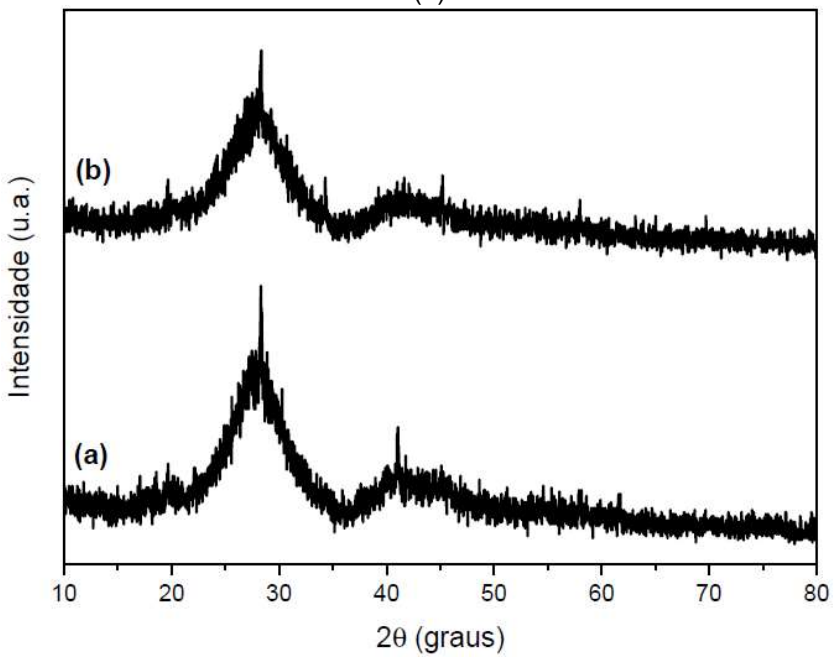
4.1.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro Ca-Si

Após o término do processo de fusão, metade (cerca de 60g) do fundido preparado foi vertido em um molde para que, assim, se produzisse uma amostra circular e o restante do material foi despejado em um jarro de água para que formasse uma frita. Com esse processo de resfriamento rápido, esperava-se que o material fundido resfriasse rapidamente e, dessa maneira, mantivesse sua estrutura amorfa, ou seja, não cristalizasse total ou parcialmente (DORN *et al*., 2016). Esse processo foi repetido para todos os vidros produzidos neste trabalho.

A Figura 24 apresenta os padrões DRX da amostra do vidro Ca-Si (BOCCACCINI *et al*., 2007), sendo que a banda larga localizada em torno da 25º é característica de materiais não cristalinos (sem ordem de longo alcance), o que confirma que o material possui uma estrutura predominante amorfa. É possível observar pequenos picos em torno de 28º e 45º para a frita e 28º e 41º para a amostra depositada no alvo, sendo que tais picos indicam o início da cristalização do material. Esse comportamento de rápida cristalização já foi observado por outros

pesquisadores (LEI *et al.*, 2021; JIANGLING *et al.*, 2015) e torna a produção e pesquisa em vidros e vitrocerâmicas, baseadas em Titanato de Cálcio, um desafio.

Figura 24 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro Ca-Si (b).



4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para confirmar a formulação do vidro produzido, a Tabela 1 apresenta a composição proposta e a análise química semiquantitativa do vidro Ca-Si via espectrometria de FRX. É possível observar que as porcentagens dos óxidos constituintes do vidro são muito próximas das porcentagens da formulação proposta. O aumento da quantidade de Al e a diminuição de Ca, Si e Ti em relação à formulação, estão relacionadas ao processo de difusão entre o cadinho de Al_2O_3 de alta densidade e os precursores fundidos. Um dos problemas enfrentados na produção de vidros é a corrosão dos cadinhos de alumina por precursores fundidos (BARZ *et al.*, 1996; JIN *et al.,* 2020). Esse processo de corrosão pode ser evitado utilizando cadinhos de platina, porém esses cadinhos, muitas vezes, tem um preço de compra proibitivo. É importante notar que há uma mínima concentração de óxidos contaminantes e que a atribuição elementar do Ca realmente está vinculada à presença de CaO, já que durante a fusão dos precursores há decomposição do $CaCO_3$ em CaO + CO_2, em torno de 740ºC (NARSIMHAN,1961; MOHAMAD; MOHAMAD; JEEMAT, 2016).

Outrossim, as amostras de vidro que foram depositadas no alvo ou que se produziu as fritas possuem composição química similar.

Tabela 1 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro Ca-Si depositado no molde metálico e frita.

	Composição Proposta (%P)	**Composição encontrada no molde metálico (%P)**	**Composição encontrada na Frita (%P)**
CaO (%)	47,50	46,324	46,320
SiO_2 (%)	23,75	22,845	22,853
TiO_2 (%)	23,75	22,225	22,222
Al_2O_3 (%)	5,00	8,034	0,338
SO_3 (%)		0,339	0,338
SrO(%)		0,082	0,081
K_2O(%)		0,022	0,023
Fe_2O_3(%)		0,012	0,013

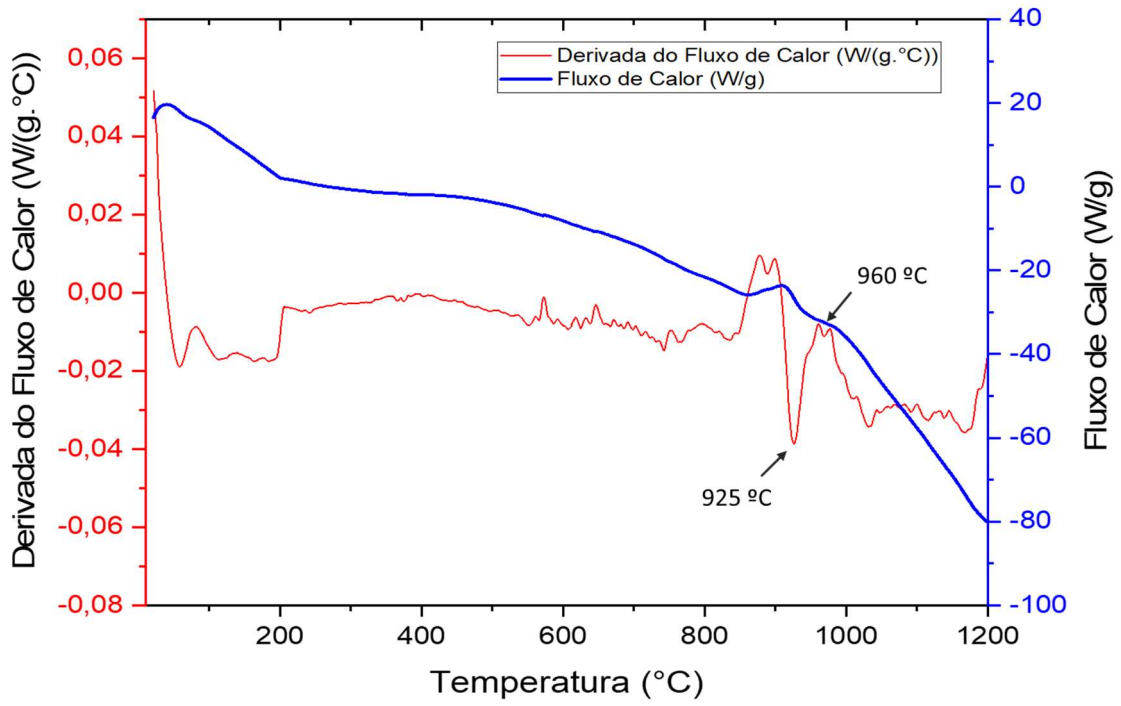
4.1.3 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro Ca-Si

O vidro Ca-Si foi submetido à análise térmica até 1300ºC, em uma razão de aquecimento de 15ºC/min (Figura 25) para a determinação da temperatura de cristalização. Com essa temperatura definida é possível, então, determinar a temperatura na qual será realizado o tratamento térmico para a cristalização do vidro para se obter o material vitrocerâmico. É possível observar apenas duas variações consideráveis no fluxo de calor, uma referente à reação endotérmica em torno de 40ºC, relacionada à dessorção de água na superfície do material vítreo, e outra referente à reação exotérmica em 925ºC, relacionada à cristalização do vidro (T_P). Não foi possível observar uma definida separação no pico de cristalização, o que sugere que ou apenas uma fase foi cristalizada ou as energias de ativação das fases que foram cristalizadas são próximas (ZHENG *et al*., 2019).

Este pico de cristalização em 900ºC está na faixa de temperaturas onde, geralmente, há cristalização dos vidros de perovskitas de titanato de alcalino-terrosos, que é entre 730 e 1000ºC. Como verificado para os sistemas SrO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 (THAKUR *et al*., 1997), SrO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3-Bi_2O_3 (THAKUR *et al*., 1997), SrO-TiO-SiO_2-B_2O_3-CoO (THAKUR *et al*., 1995), e SrO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3-K_2O (THAKUR *et al*., 2002). Desta forma, foi fixada uma temperatura arbitrária logo acima do pico de cristalização e o vidro Ca-Si foi posteriormente tratado termicamente para a produção

das vitrocerâmicas. Este tratamento tem como objetivo cristalizar o vidro até que as fases presentes sejam detectáveis por microscopia ou DRX (BRADTMÜLLER *et al.*, 2020). Foi arbitrado como temperatura de patamar térmico 960ºC e os tempos de permanência foram: 30 minutos, 2 horas, 4 horas e 6 horas.

Figura 25 - Termogramas Vidro Ca-Si com taxa de aquecimento de 15°C/min.



4.1.4 Investigação estrutural das fases por Difração de Raio X (DRX)

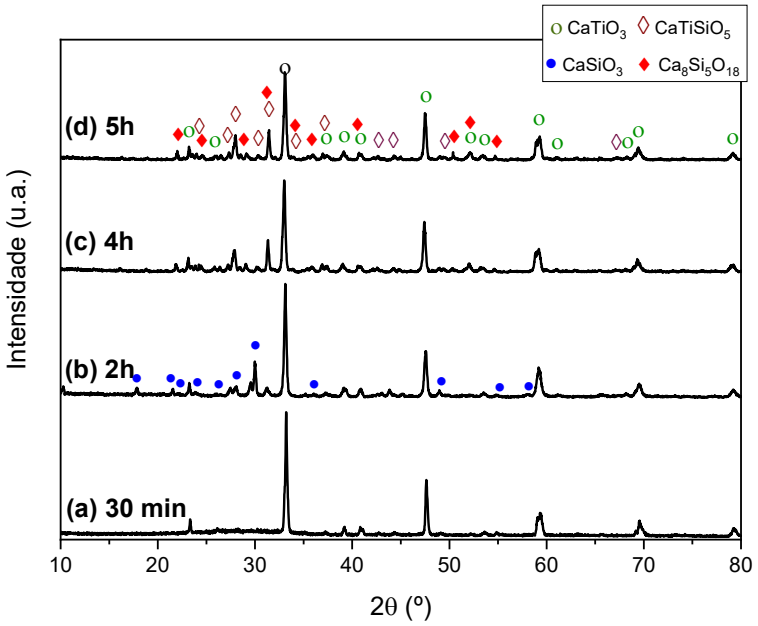
4.1.4.1 Tratamento térmico de Vidro Ca-Si a 960°C

Os padrões de DRX para as amostras vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro Ca-Si tratado no patamar térmico de 960ºC durante 30 minutos 2, 4 e 6 horas estão presentes na Figura 26 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Todas as amostras apresentaram como fase principal o $CaTiO_3$ (Titanato de Cálcio) ortorrômbico (PDF 22-153), bem cristalizado, identificado pelos picos característicos em torno de 33º, 48º, 59º, 69º e 79º. Os padrões da fase $CaTiSiO_5$ (Titanita) monoclínica (PDF 25-177) são identificados a partir de 2h de tratamento térmico. Sendo identificados nas amostras tratadas termicamente por 2, 4 e 6 h, porém com menor picos de menor intensidade em relação à fase $CaTiO_3$. Os difratogramas das fases $CaSiO_3$ (Wollastonita) monoclínica (PDF 77-2297) e $Ca_8Si_5O_{18}$ (Silicato de Cálcio) ortorrômbico (PDF 29-368) são muito semelhantes, sendo que a fase $CaSiO_3$ apenas

está presente na amostra tratada durante 2 horas (Figura 26 (b)) e é substituída pela fase $Ca_8Si_5O_{18}$ nas amostras tratadas durante 4 e 6 horas (Figura 26 (c) e (d), respectivamente). A principal diferenciação entre estas duas fases está no pico em torno de 30º, o qual é relativamente intenso na amostra tratada durante 2 horas e caracteriza a fase $CaSiO_3$. A Kubo *et al*. (1997) identificou a existência de fases semelhantes ($CaTiO_3$, $CaTiSiO_5$, Ca_2SiO_3), porém para amostras produzidas a partir do sistema $CaTiO_3$ 20 %P - $CaSiO_3$ 80 %P, tratado termicamente em um patamar de 1200ºC em elevadas pressões (10 até 12 GPa).

Como esperado para o sistema CaO-TiO_2-SiO_2, não foi possível obter um material totalmente amorfo. Tanto a amostra sem tratamento térmico, como a amostra tratada por 30 minutos, se apresentam parcialmente cristalinas. A verificação da existência desta porção amorfa pode ser dada de forma indireta, a partir da análise das microestruturas das vitrocerâmicas (Figura 33 e Figura 35)). Para as demais amostras tratadas termicamente pelo tempo de 2, 4 e 6 horas a porção não-cristalina das amostras apresentadas é praticamente imperceptível (há rápida e quase completa cristalização das fases apontadas). Esse comportamento de rápida nucleação e cristalização de sistemas que possuem CaO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 é explicado por Lei *et al*. (2021). A precipitação de fases cristalinas é influenciada pela basicidade e viscosidade dos precursores fundidos. A basicidade é alta devido a presença de CaO, além disso, o TiO_2 favorece a nucleação. Dessa forma, esse sistema favorece uma rápida nucleação e precipitação da fase $CaTiO_3$, o que dificulta a obtenção do material totalmente vítreo (amorfo) (LIAO *et al.,* 2012; HU *et al*., 2018).

Figura 26 - Difratograma do vidro Ca-Si tratado termicamente a 960ºC, durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d).



Os padrões indexados para identificação das fases encontradas no difratograma apresentado na Figura 26 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ca-Si tratado termicamente a 960ºC.

Tratamento Térmico	Identificação do Material	Número da Ficha	Sistema Cristalino
30 minutos	$CaTiO_3$	22-153	Ortorrômbico
	$CaTiSiO_5$	25-177	Monoclínico
2 horas	$CaTiO_3$	22-153	Ortorrômbico
	$CaTiSiO_5$	25-177	Monoclínico
	$CaSiO_3$	72-2297	Monoclínico
4 horas	$CaTiO_3$	22-153	Ortorrômbico
	$CaTiSiO_5$	25-177	Monoclínico
	$Ca_8Si_5O_{18}$	29-368	Ortorrômbico
6 horas	$CaTiO_3$	22-153	Ortorrômbico
	$CaTiSiO_5$	25-177	Monoclínico
	$Ca_8Si_5O_{18}$	29-368	Ortorrômbico

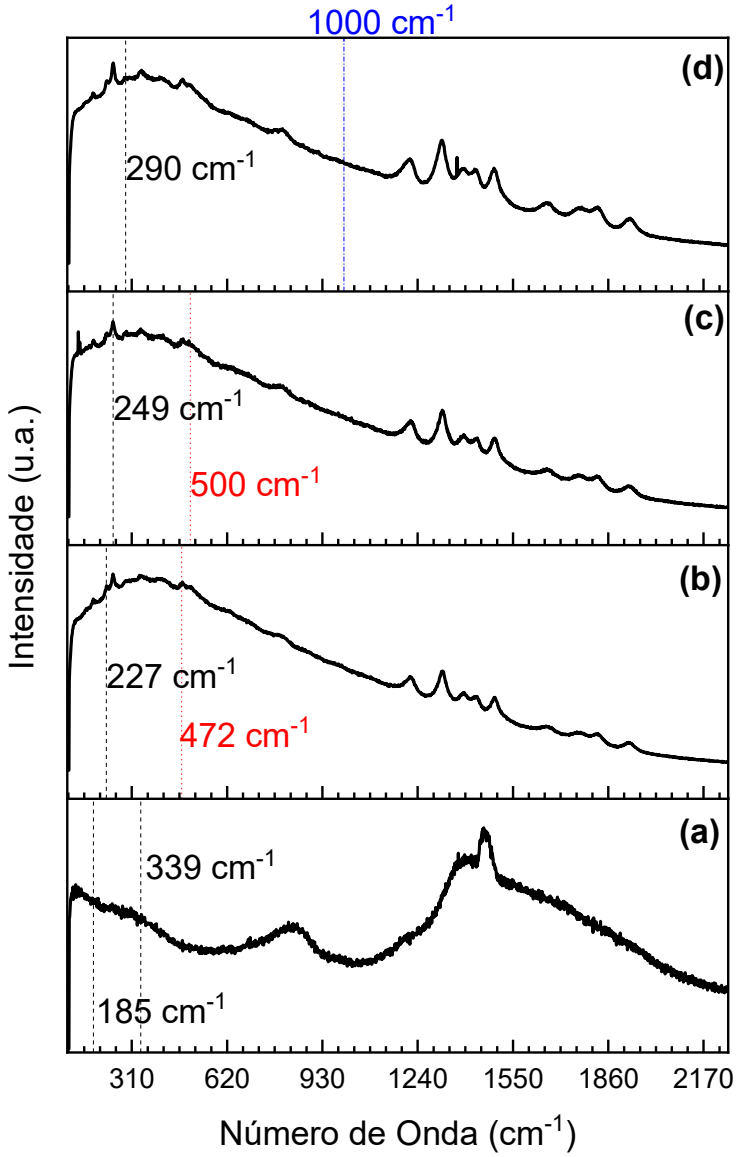
4.1.5 Espectros Micro-Ramam do Vidro Ca-Si

Os espectros micro-Raman do vidro e da vitrocerâmica Ca-Si sem tratamento térmico e após tratamento térmico na temperatura de 960ºC, no intervalo de tempo de 30 minutos, 2 horas, 4 horas e 6 horas, são apresentados na Figura 27. Os espectros

obtidos do vidro Ca-Si tratado termicamente por 30 minutos não estão bem definidos e esse fato indica uma desordem estrutural, característica de um material que que ainda possui uma matriz predominante amorfa. Os espectros obtidos para as vitrocerâmicas tratada por 2, 4 e 6 horas são análogos, indicando equivalência da ordem a curto alcance para as amostras analisadas. Os modos vibracionais observados de 185 até 800 cm^{-1} podem ser atribuídos à estrutura ortorrômbica do $CaTiO_3$ (LI *et al*., 2017; MILMAN *et al*., 1999). O que confirma a identificação da fase $CaTiO_3$ como ortorrômbico apresentada na Tabela 2.

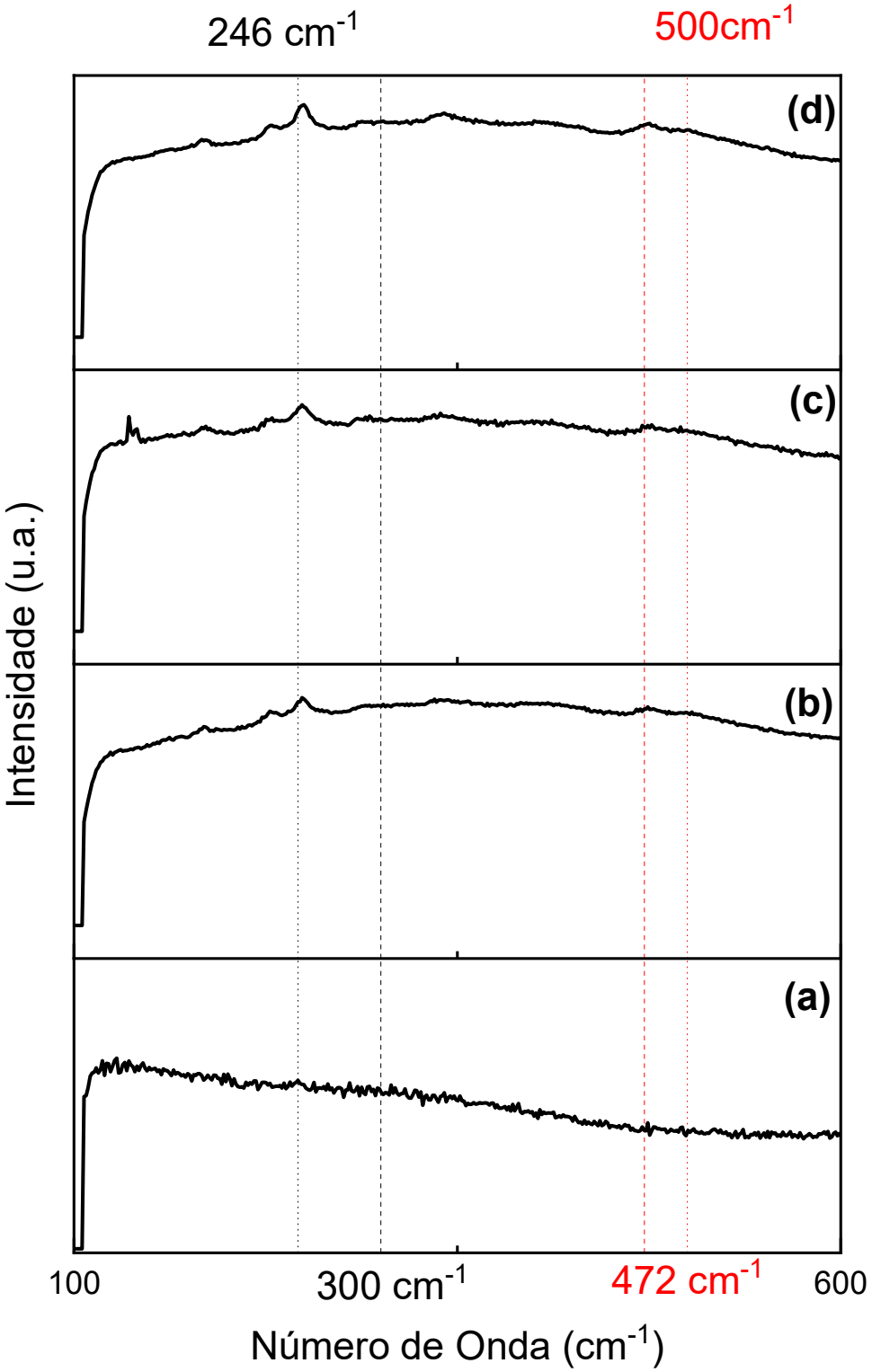
As bandas 185, 227, 249, 290 e 339 cm^{-1}, que foram identificadas na Figura 27, são caracterizadas pela flexão das ligações O–Ti–O. Essas bandas apresentam pequenos deslocamentos, os quais ocorrem devido a diferentes métodos de fabricação e distintas fases cristalinas (CAVALCANTE *et al.,* 2008*).* As bandas identificadas na faixa de 472 e 500 cm^{-1} caracterizam o modo torsional do Ti–O. Também foi possível identificar uma pequena banda em torno de 800 cm^{-1}, a qual está relacionada ao alongamento simétrico da ligação Ti–O, como reportado por Cavalcante *et al*. (2008), a partir do estudo do $CaTiO_3$ processado em diferentes fornos. Já acima de 1000 cm^{-1}, estão presentes os modos vibracionais que caracterizam os clusters SiO_4 e CaO_6, presentes em ambas as estruturas $CaSiO_3$ e $Ca_8Si_5O_{18}$ (THAKUR *et al*., 2002)

Figura 27 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d).



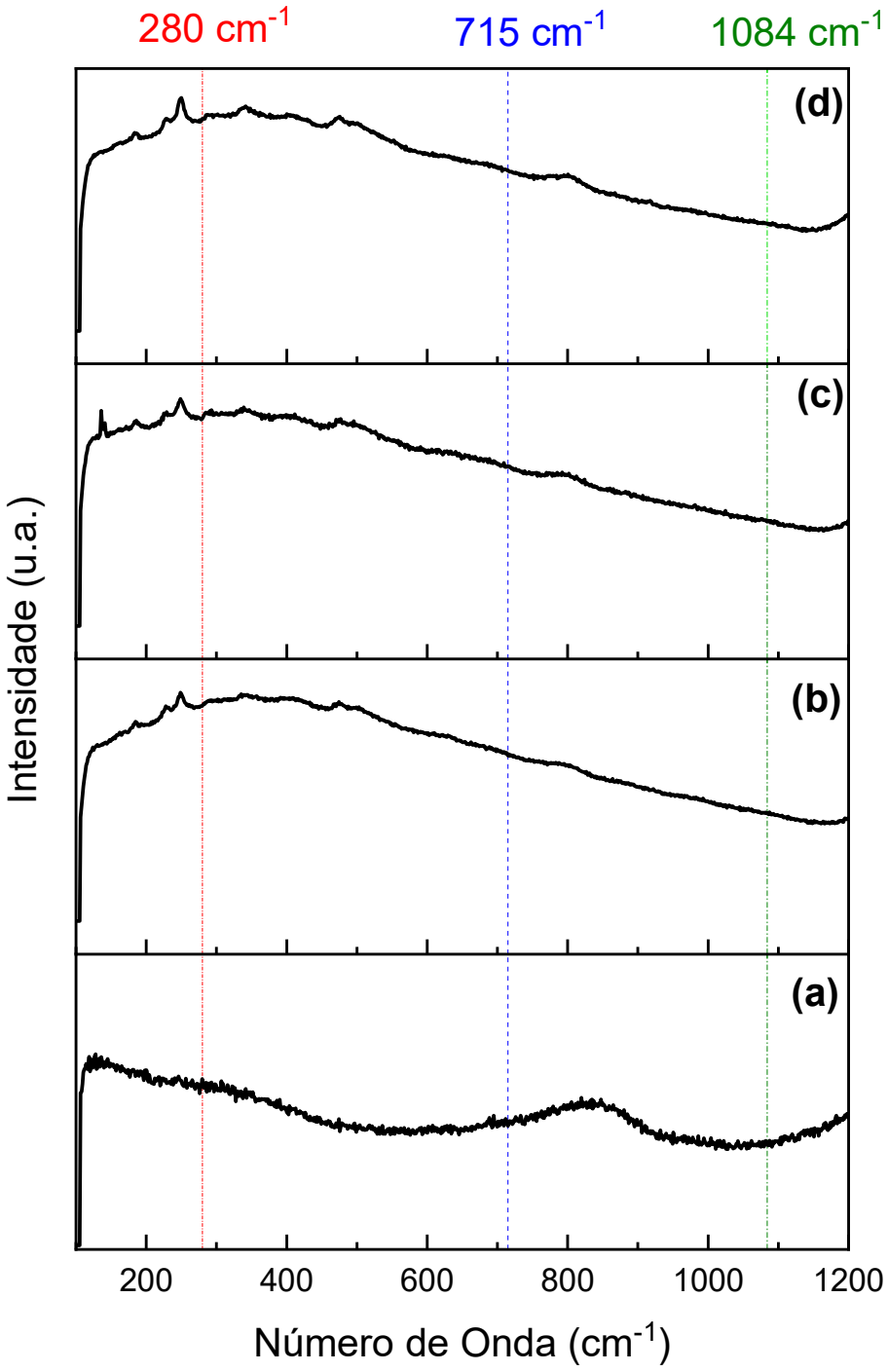
Com o aumento do tempo de tratamento térmico, é possível observar que algumas bandas atribuídas à estrutura ortorrômbica do $CaTiO_3$ ficam mais intensas (perto 246 cm^{-1}) (Figura 28). Isso é devido a uma maior ordenação da estrutura atômica e o aumento da proporção da fase $CaTiO_3$ cristalizada (Tabela 3). Outras destas vibrações se sobrepõem, o que resulta em um alargamento das bandas observadas (perto de 300), como as da fase $CaTiSiO_5$ (THAKUR *et al.*, 1995).

Figura 28 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação da presença do $CaTiO_3$ e alargamento das bandas por sobreposição.



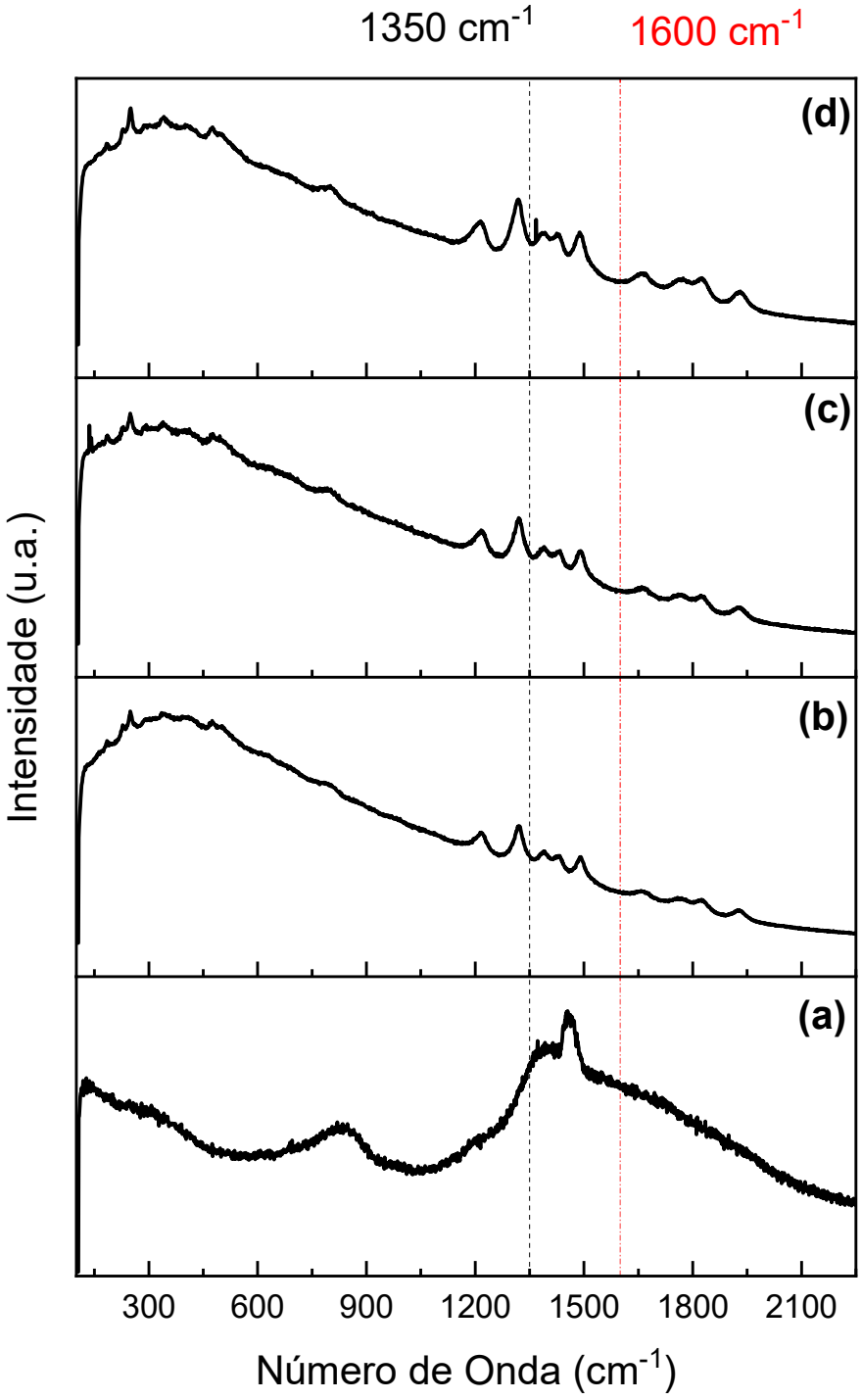
Como esperado, não foi possível identificar as bandas relacionados à presença de carbonato em nenhuma das amostras que ficam em 280, 715 e 1084 cm^{-1}, como pode ser visto na Figura 29. Tal fato evidencia que, durante o processo de fabricação do vidro, todo o carbonato é degradado em temperaturas próximas de 750ºC.

Figura 29 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação das bandas de carbonato.



Bandas da região de 1600-1350 cm^{-1} estão relacionadas com os modos de estiramento assimétrico das ligações CO_2 (Figura 30), o que pode significar que existe CO_2 dissolvido no material (AMALBERTI *et al*., 2021 ; YAMAMOTO *et al*., 2003).

Figura 30 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ca-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); Ca-Si 4h (c); 6h (d). Investigação da presença de CO_2.



4.1.6 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld

O refinamento de estrutura, utilizando o método de Rietveld, foi realizado nas amostras vitrocerâmicas, objetivando uma análise quantitativa das fases cristalinas presentes. Com foi observado que persiste uma pequena quantidade de fase amorfa para as amostras analisadas. Os valores apresentados levam em conta apenas a porção cristalina sem considerar a porção amorfa. A Figura 31 apresenta os difratogramas com o refinamento de estrutura para as amostras do vidro Ca-Si, tratado termicamente a 960ºC durante 2, 4 e 6 horas. Os resultados com as porcentagens das fases e os parâmetros de convergência para estas mesmas amostras estão resumidos na Tabela 3. Não foi possível realizar o refinamento de estrutura na amostra tratada por 30 minutos, devido a presença de fase amorfa.

Para a amostra tratada por 2 horas, submetidas ao refinamento estrutural, foi possível verificar a coexistência das fases $CaTiO_3$ ortorrômbico (CIF 2310618), $CaTiSiO_5$ monoclínico (CIF 9000513) e $CaSiO_3$ monoclínico (CIF 9011452). Já para as amostras tratadas por 4 e 6 horas, submetidas ao refinamento estrutural, foi possível constatar a coexistência das fases $CaTiO_3$ ortorrômbico, $CaTiSiO_5$ monoclínico e $Ca_8Si_5O_{18}$ ortorrômbico (CIF 9016471). Concordando com o que foi identificado por meio dos difratogramas convencionais (sem refinamento), apresentados na Figura 26. Com o aumento do tempo de tratamento, de 2 para 6 horas, há um aumento na porção de $CaTiO_3$, que vai de 62,97% para 79,21%, seguido de um aumento da fase $Ca_8Si_5O_{18}$ (0,00% para 9,54%), ambos em detrimento da diminuição da Titanita (32,00% para 11,25%).

Valores próximos de 1 para o χ^2 significam um ajuste ideal. Brian (2006) comenta em seu artigo que o mais importante, quando se deseja determinar a qualidade do ajuste de um refinamento estrutural pelo método de Rietveld, é a observância se o modelo é plausível quimicamente (estruturalmente). É possível perceber altos valores para o χ^2 (7,110 – 2h, 6,887 – 4h e 7,797 – 6h), provavelmente, em decorrência de três fatores. A alta intensidade anormal observada para o pico do plano (002) da fase $CaTiSiO_5$, em torno de 28º. Há crescimento preferencial deste plano nas vitrocerâmicas aqui produzidas levando em conta a referência CIF 9000513. A existência de fase amorfa em menores porções, o que é indicado pela inclinação da flexão da linha background (Figura 31). O que prejudica a convergência durante o refinamento. Por fim, a estreita estequiometria que define a Titanita justifica sua

instabilidade com o tratamento térmico. Apesar de altos, os valores obtidos para o χ^2 permitem a utilização destes resultados como parâmetros de comparação.

Figura 31 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ca-Si tratado termicamente a 960ºC. Durante 2 horas (a), 4 horas (b) e 6 horas (c).

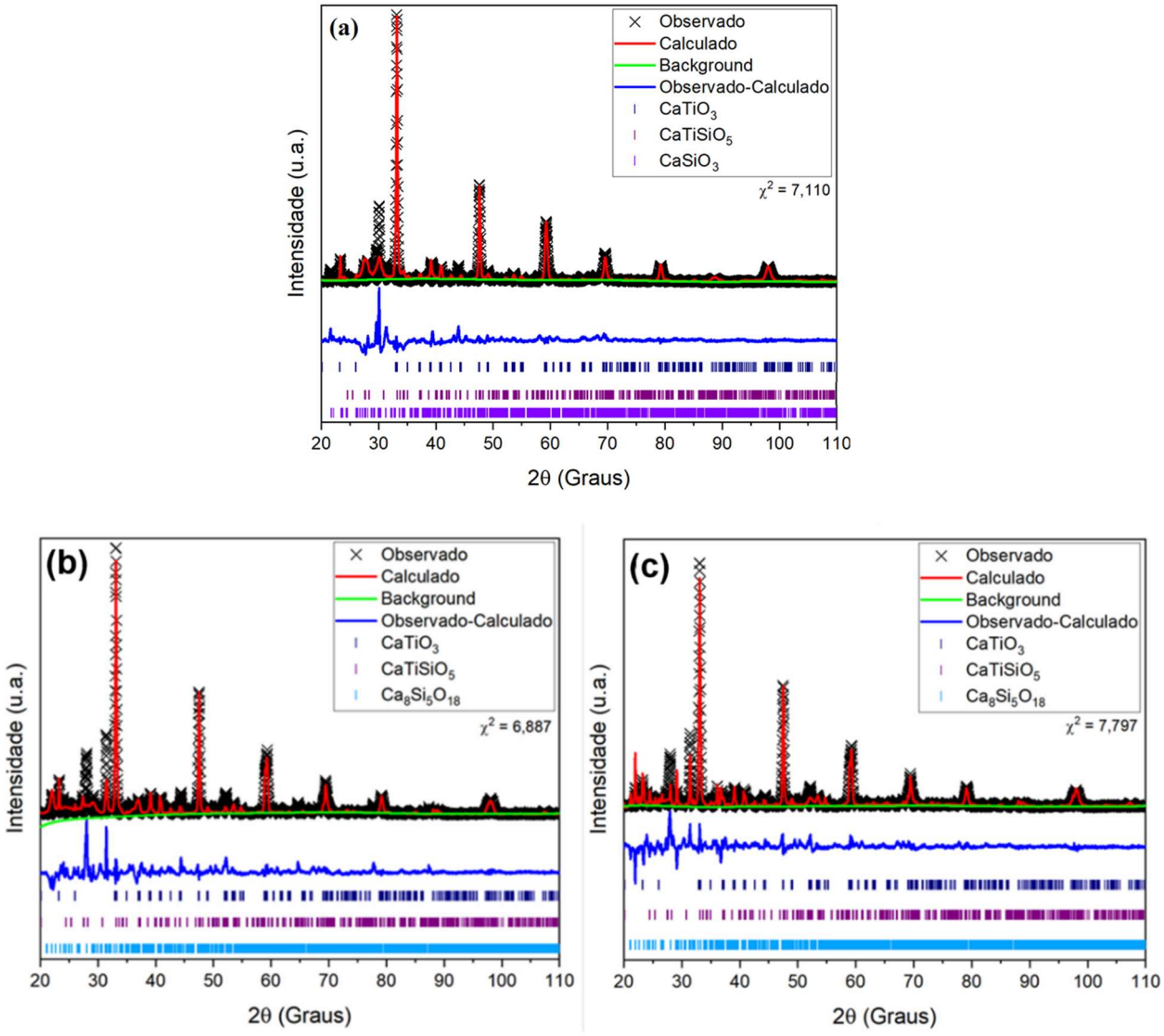


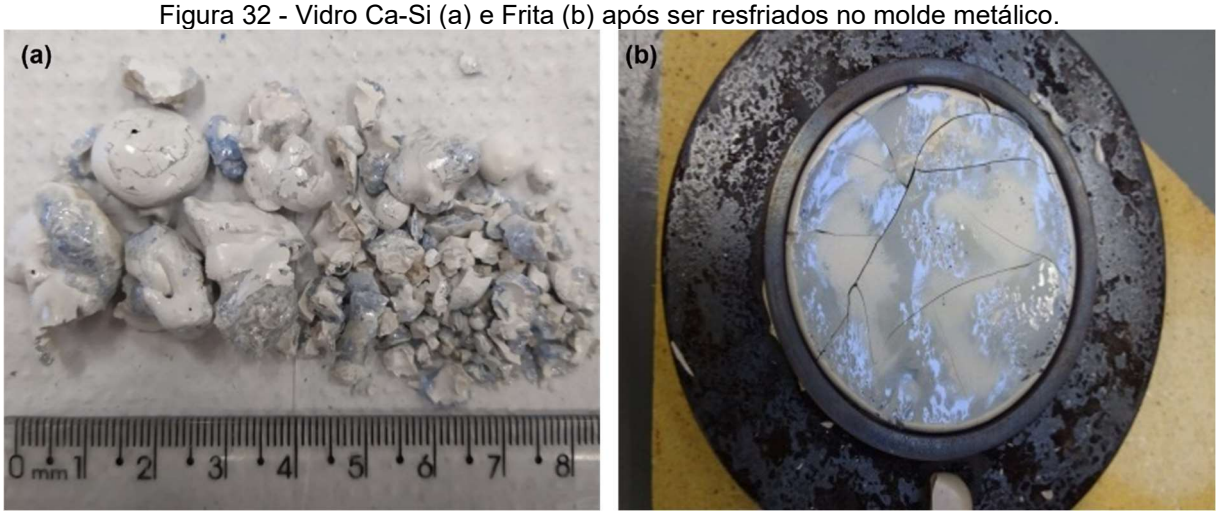
Tabela 3 - Porcentagens das fases estimadas pelo refinamento de estrutura para a vitrocerâmica Ca-Si tratada termicamente. Os parâmetros de convergência estão indicados.

Amostra	Fases Identificadas (%)				Parâmetros de Convergência		
	$CaTiO_3$ (Titanato de Cálcio)	$CaTiSiO_5$ (Titanita)	$CaSiO_3$ (Wolastonita)	$Ca_8Si_5O_{18}$ (Silicato de Cálcio)	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	χ^2
Ca 960ºC 2h	62,97	32,00	5,03	--	14,74	5,53	7,110
Ca 960ºC 4h	71,12	23,21	--	5,67	13,07	4,98	6,887
Ca 960ºC 6h	79,21	11,25	--	9,54	14,63	5,24	7,797

4.1.7 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro Ca-Si

Pode-se observar na Figura 32 (a), que o vidro Ca-Si que foi resfriado rapidamente em água após sua fusão (frita) e o vidro Ca-Si que foi vertido após fusão no molde metálico (alvo) e depois carimbado (Figura 32 (b)). O vidro Ca-Si, externamente, possui uma coloração predominante branca, o que pode estar relacionado ao processo de rápida cristalização. Similarmente, na amostra frita como na amostra resfriada no molde metálico, é possível observar regiões com aspecto azulado, o que pode ser um indicativo de segregação de fases na amostra. Não foi possível observar a presença de poros na amostra resfriada no molde metálico, porém existem trincas em sua superfície.

Figura 32 - Vidro Ca-Si (a) e Frita (b) após ser resfriados no molde metálico.



4.1.7.1 Microscopia do vidro/vitrocerâmica Ca-Si

É reportado na literatura a dificuldade de se conseguir materiais totalmente amorfos em sistemas da família SiO_2-CaO-TiO_2 (DEVRIES *et al*., 1955; KUBO *et al*., 1997; TANGEMAN; XIROUCHAKIS, 2001; REN *et al*., 2017; ZHANG *et al*., 2019). Essa dificuldade é decorrente da rápida nucleação e formação da fase Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$), a qual ocorre durante o resfriamento da massa fundida preparada para se obter os vidros (JING *et al*., 2013; MEILONG *et al*., 2013; LEI *et al*., 2021), além da necessidade de se atingir altas temperaturas durante o processo de fusão, as quais geralmente estão acima de 1600ºC (KUBO *et al*., 1997).

Durante o processo de resfriamento da massa fundida, ocorre a formação e precipitação na matriz vítrea da fase Titanato de Cálcio (HU *et al*., 2014), abaixo da temperatura de 1450ºC, em forma de uma microestrutura dendrítica (JING *et al*., 2013; LI *et al*., 2106). A formação da fase $CaTiO_3$ é fortemente influenciada pela basicidade dos precursores que irão formar o vidro e a viscosidade da massa fundida. Sendo que quanto mais básico e mais alta a viscosidade do sistema, mais rápida é a nucleação do Titanato de Cálcio e o crescimento da fase dendrítica. É reportado na literatura (JING *et al*., 2013; LI *et al*., 2106) que a fase $CaTiO_3$ começa a cristalizar em temperaturas superiores 1200ºC (LIU *et al*., 2015). Em temperaturas inferiores a 1200ºC, a fase $CaTiSiO_5$ começa a nuclear, competindo com a fase $CaTiO_3$ pela dominância no processo de cristalização.

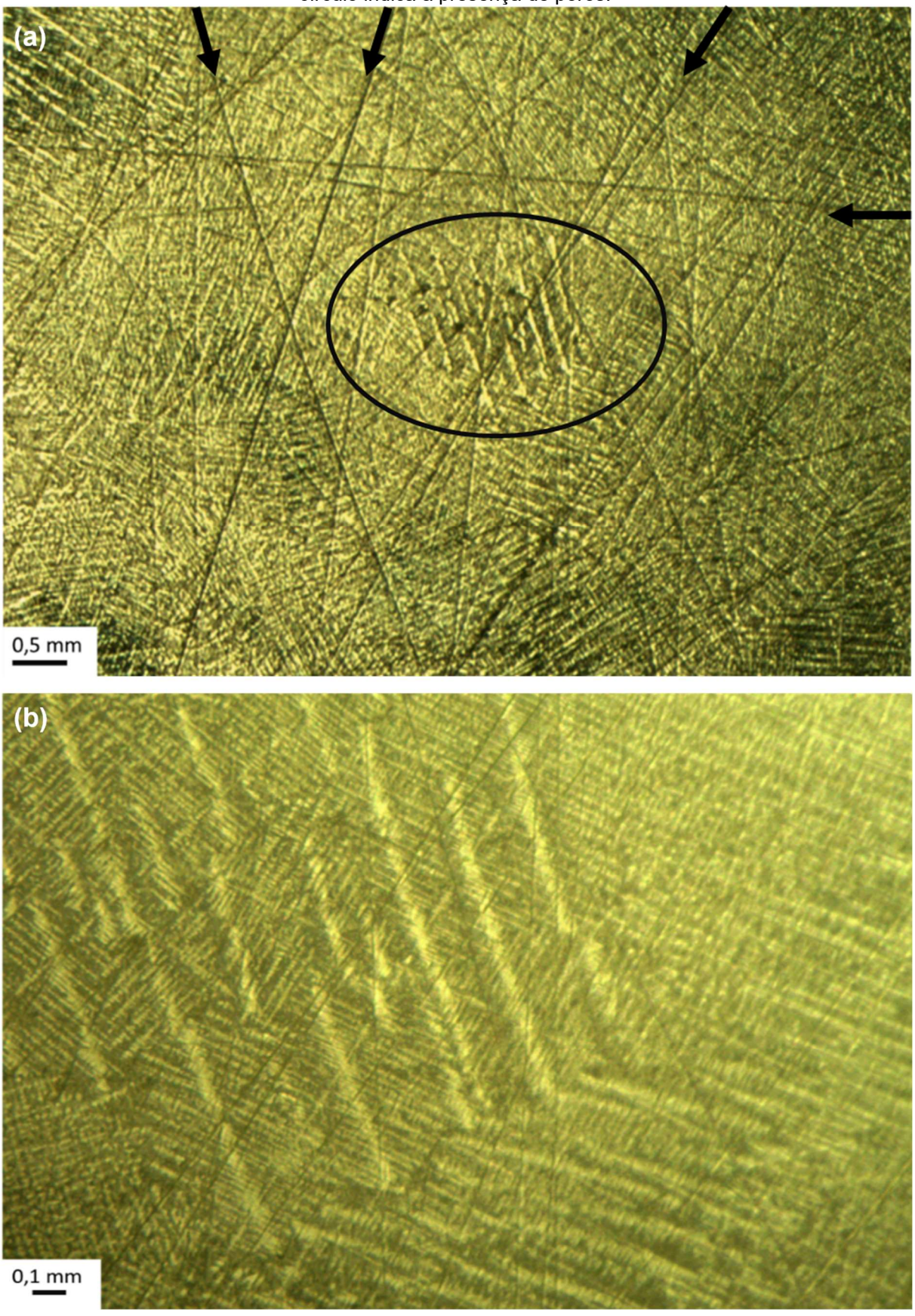
Outro fator que influencia na formação da microestrutura de vitrocerâmicas da família SiO_2-CaO-TiO_2 é a razão de resfriamento dos precursores fundidos. Vidros/vitrocerâmicos que foram resfriados com alta razão de resfriamento apresentam uma microestrutura dendrítica fina. Com a diminuição da razão de resfriamento, a microestrutura da perovskita tem a tendência de se apresentar como grãos, que tendem a se coalescer e a crescer (FU *et al*., 1997). Assim, tem-se um desafio em se produzir vidros amorfos na família SiO_2-CaO-TiO_2 e conseguir o controle de sua microestrutura.

Desta forma, são apresentadas a seguir as microscopias ópticas e eletrônicas das amostras de vidro/vitrocerâmicas produzidas neste trabalho. Todas as amostras foram obtidas do vidro resfriado no alvo metálico (corte). As amostras foram então embutidas, lixadas, polidas e reveladas metalograficamente, com solução de HF com 2% de concentração (5min de imersão). É importante mencionar a dificuldade no processo de polimento das amostras, não sendo possível obter as microscopias sem a presença de riscos.

4.1.7.2 Vitrocerâmica Ca-Si sem tratamento térmico

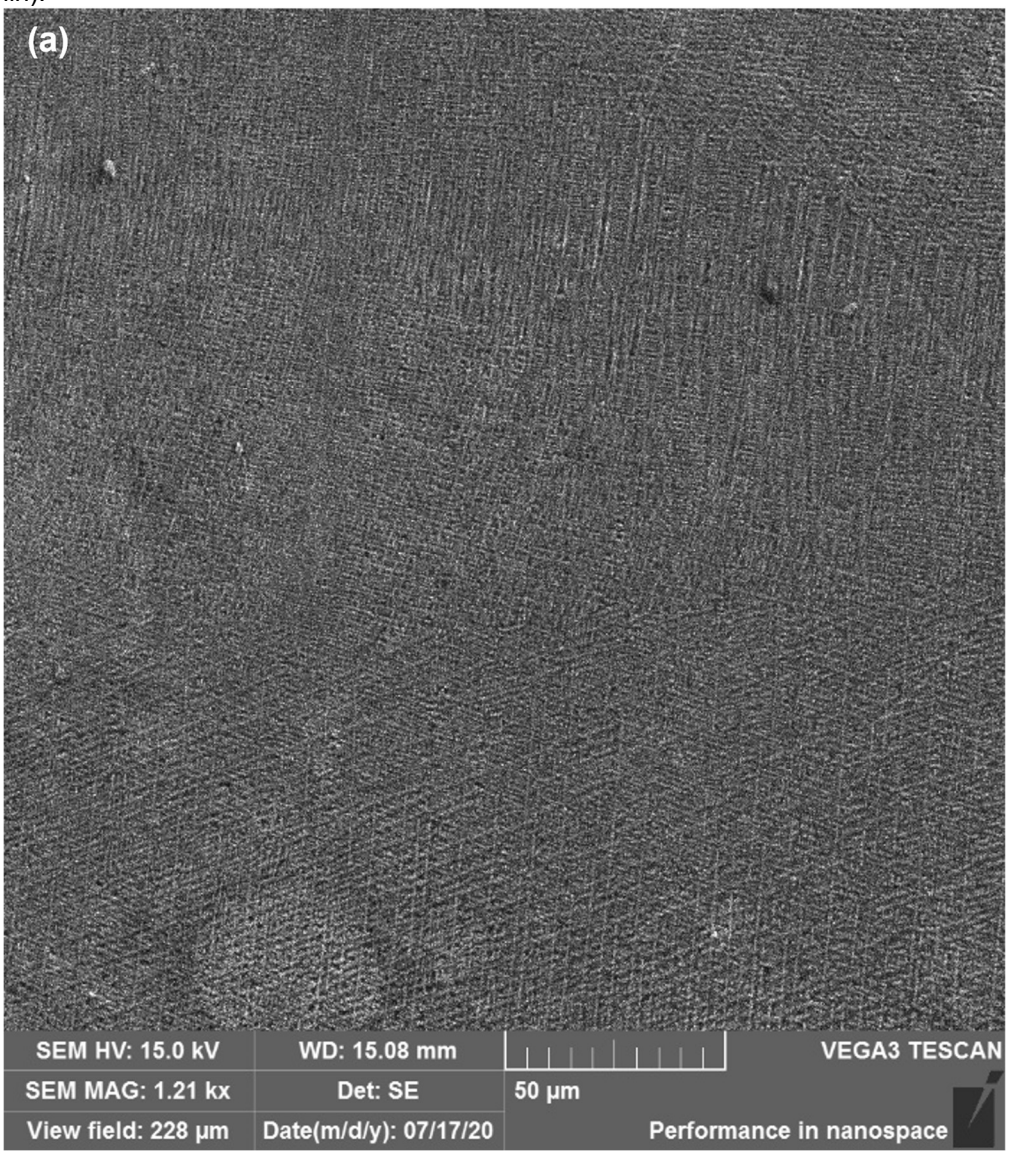
Pode ser observado na microscopia óptica que a amostra sem tratamento térmico (Figura 33) possui uma matriz predominantemente vítrea, com estruturas cristalinas visíveis muito finas e com o aspecto de dendritas (JACKSON; HUNT, 1966). Percebe-se, também, a presença de poros, os quais não foram observados nas amostras obtidas após o resfriamento no molde metálico (Figura 32).

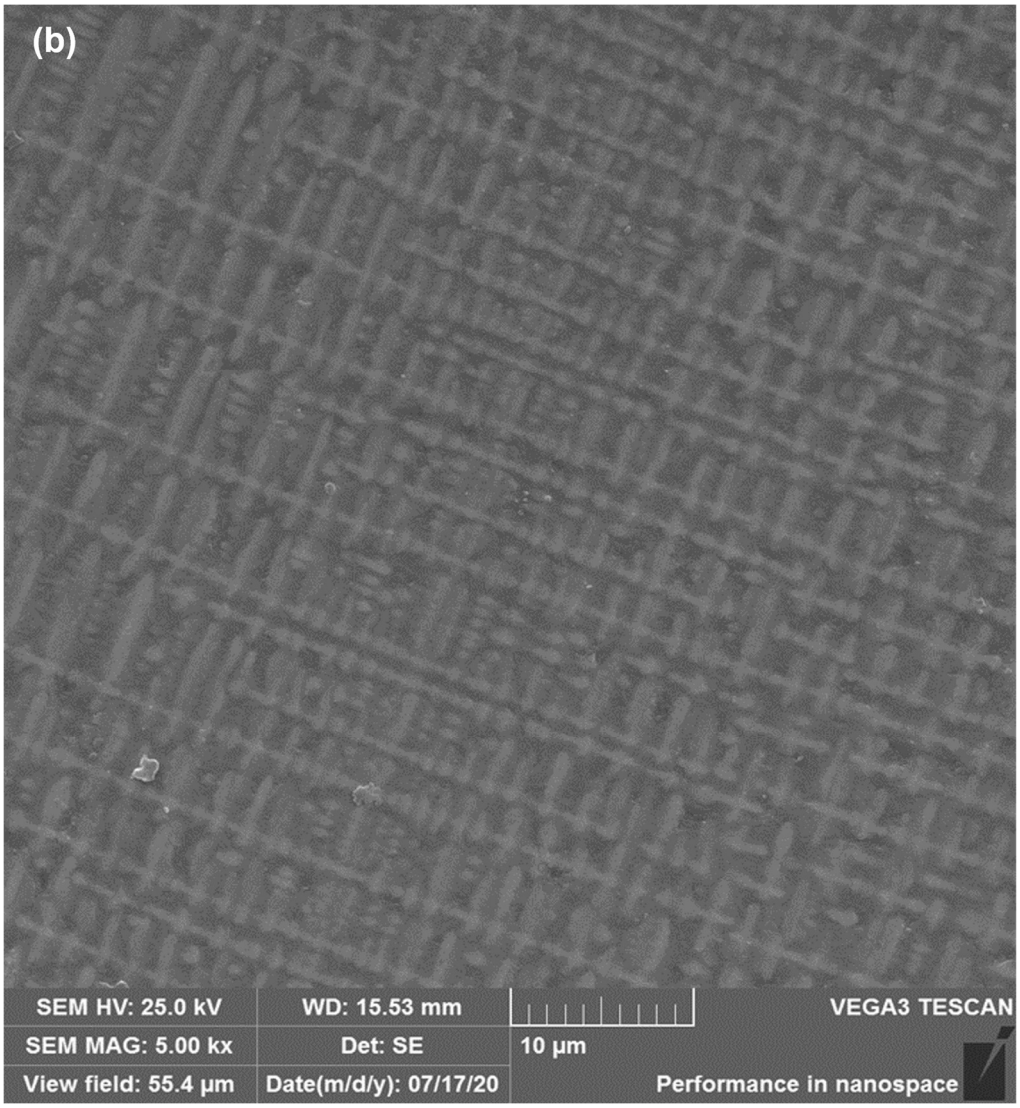
Figura 33 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. As setas indicam riscos de preparação na amostra e o círculo indica a presença de poros.



Com a microscopia eletrônica de varredura (Figura 34 (a)) foi possível observar, com mais detalhes, a microestrutura da amostra que não foi tratada termicamente. Pode ser visto que a amostra possui uma matriz amorfa com uma segunda estrutura que lembram “linhas”. Com o aumento da magnificação da micrografia eletrônica (Figura 34 (b)) é possível observar que as “linhas” são estruturas em formato de cruz, as quais pode ser estruturas compostas de finas dendritas. Tal estrutura é compatível com as que foram observadas na literatura (JING *et al*., 2013; GAO *et al*., 2016; REN *et al*., 2017) e é compatível com resfriamento rápido do vidro (GAO *et al*., 2016). Essa microestrutura observada respalda a presença de pequenos picos de cristalização encontrados no DRX (Figura 25). Esses picos estão relacionados com a presença de uma pequena cristalinidade, a qual se relaciona com a cristalização da fase dendrítica observada na Figura 32 e 34.

Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).

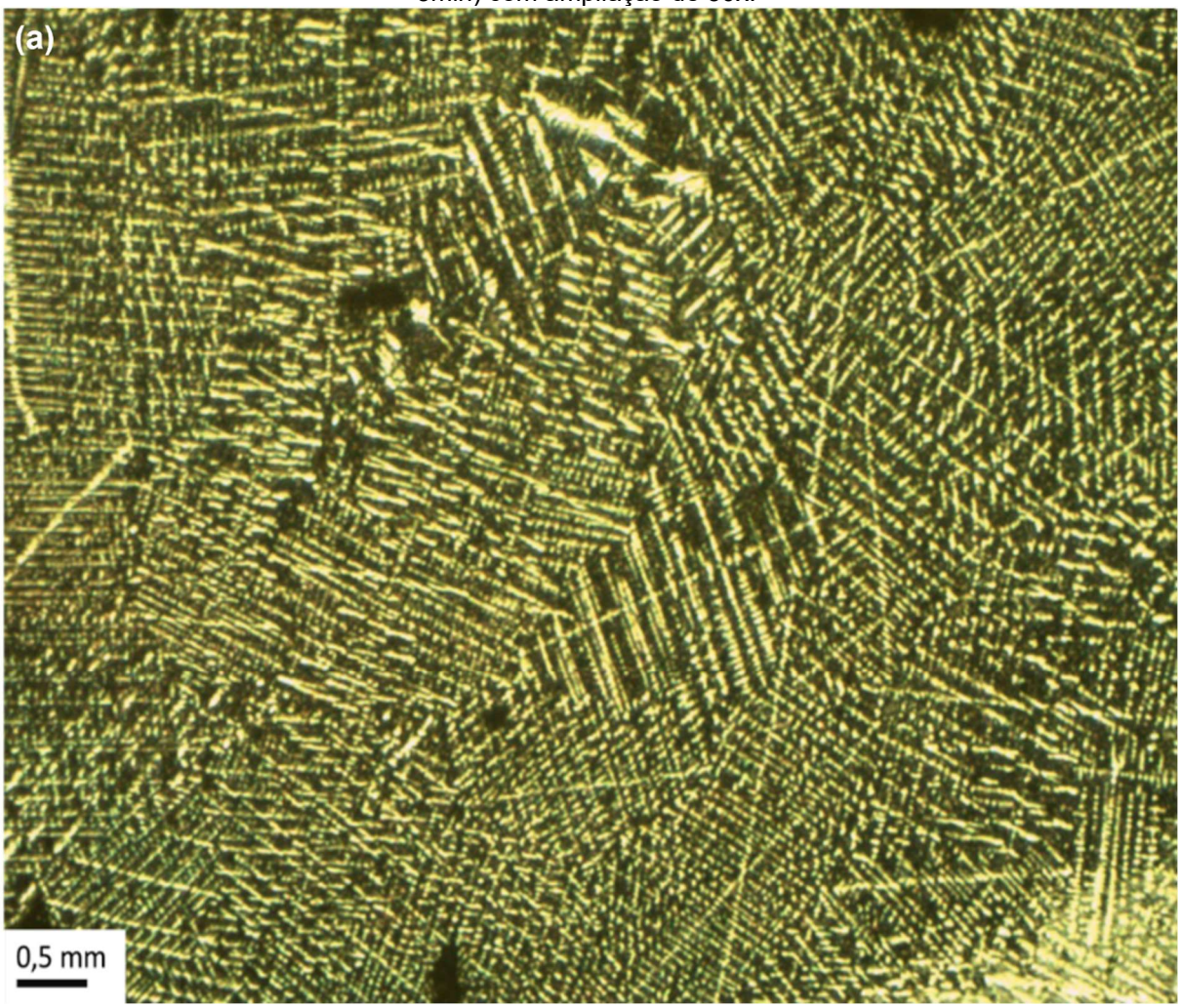




4.1.7.3 Vitrocerâmica com tratamento térmico a 960°C (30 min)

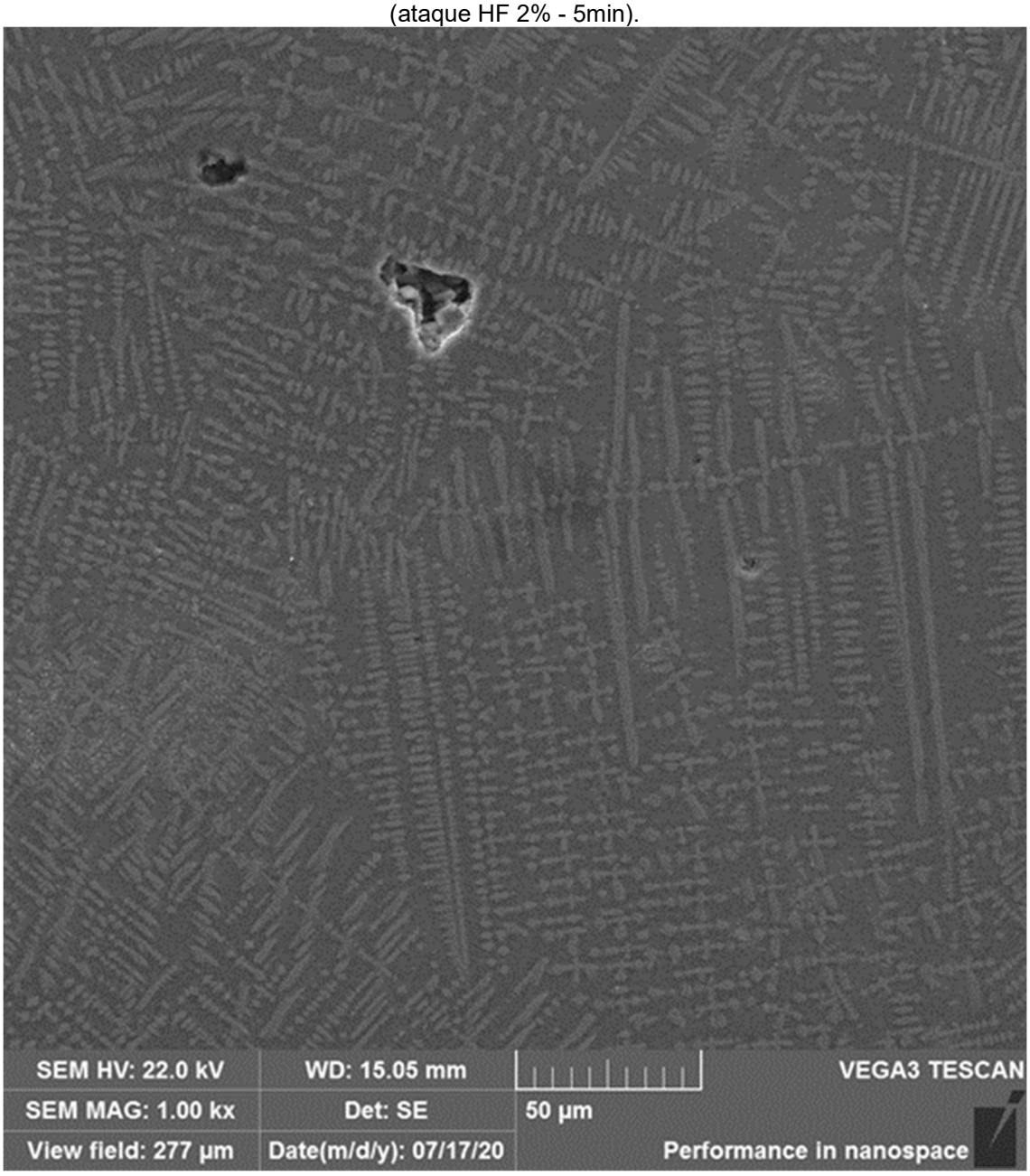
Na figura 35 (a), é possível observar que a amostra submetida ao tratamento térmico por trinta minutos tem sua microestrutura modificada, embora se tenha regiões escuras (amorfas) na amostra e claras (cristalizadas), como na Figura 34. A microestrutura dendrítica começa a ficar mais perceptível. Isso está relacionado ao processo de cristalização da fase dendrítica e pode ser comprovado através da investigação por DRX. Para a amostra tratada por 30 minutos, é possível ver a presença de uma fase amorfa e picos que estão relacionados a cristalização da fase $CaTiO_3$. Contudo, não foi possível observar, diretamente, o contorno de grão nas amostras e isso ocorreu, pois temos contornos de grão de baixo ângulo na vitrocerâmica.

Figura 35 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min) com ampliação de 50x.



Na figura 36, obtida pela microscopia eletrônica de varredura, fica mais fácil confirmar que a microestrutura da amostra possui duas regiões distintas: uma matriz amorfa e uma região cristalina (região dendrítica). Também é possível observar que ocorre o crescimento da fase dendrítica em direções preferenciais.

Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 30min tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).

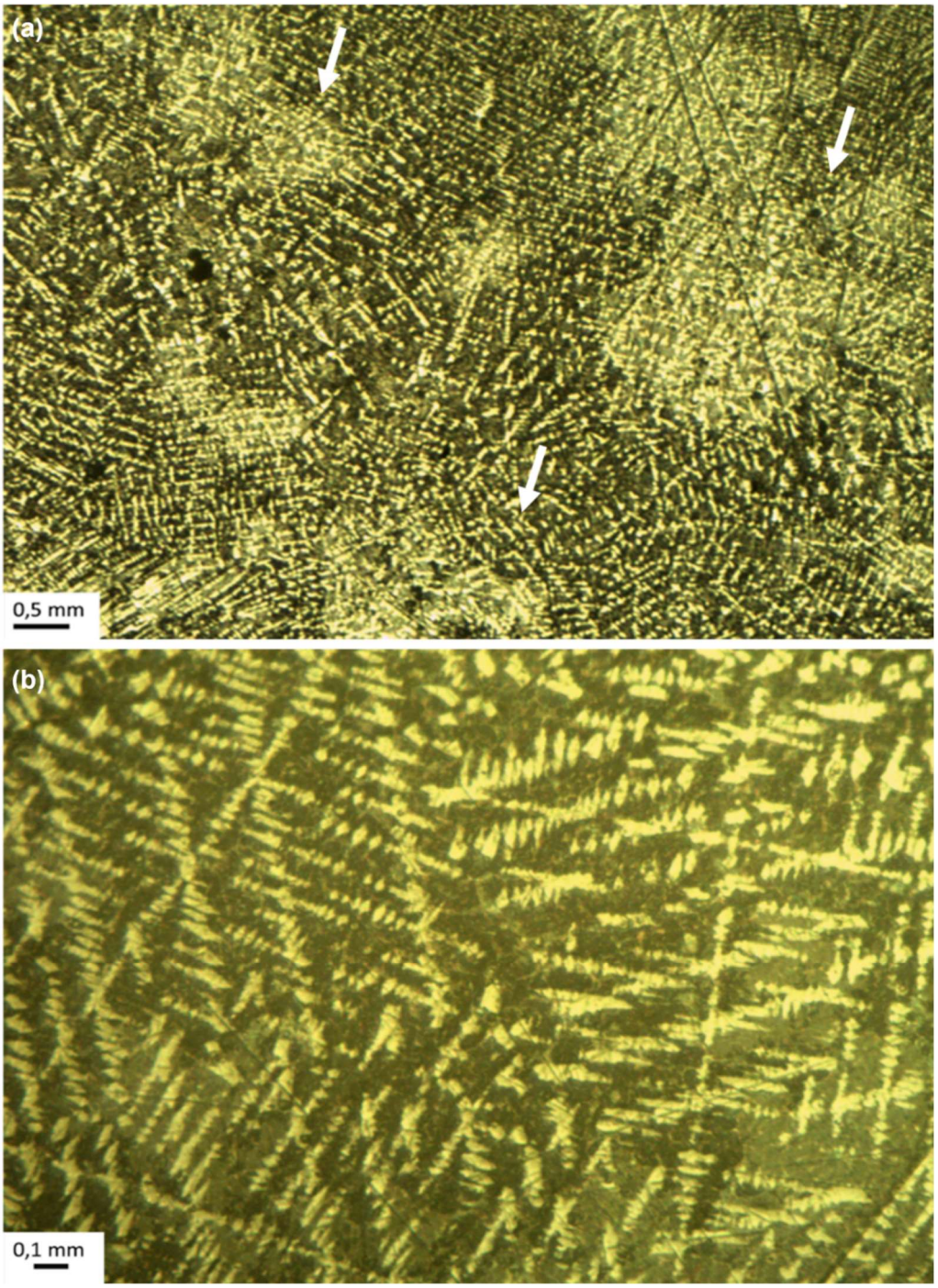


4.1.7.4 Vitrocerâmica com tratamento térmico a 960°C (2h)

Para a amostra tratada termicamente por duas horas (Figura 37 (a)), é possível observar que a microestrutura apresenta uma diferenciação em relação às microestruturas anteriores. Encontra-se uma região mais clara na matriz da vitrocerâmica (Figura 37(a) - setas brancas). Essa nova fase, provavelmente, está relacionada à segregação da fase Wollastonita (YAO *et al*., 2014), a qual está em concordância com a fase Wollastonita encontrada na análise por DRX para a amostra tratada por 2 horas (Figura 26). O aparecimento da fase Wollastonita é uma

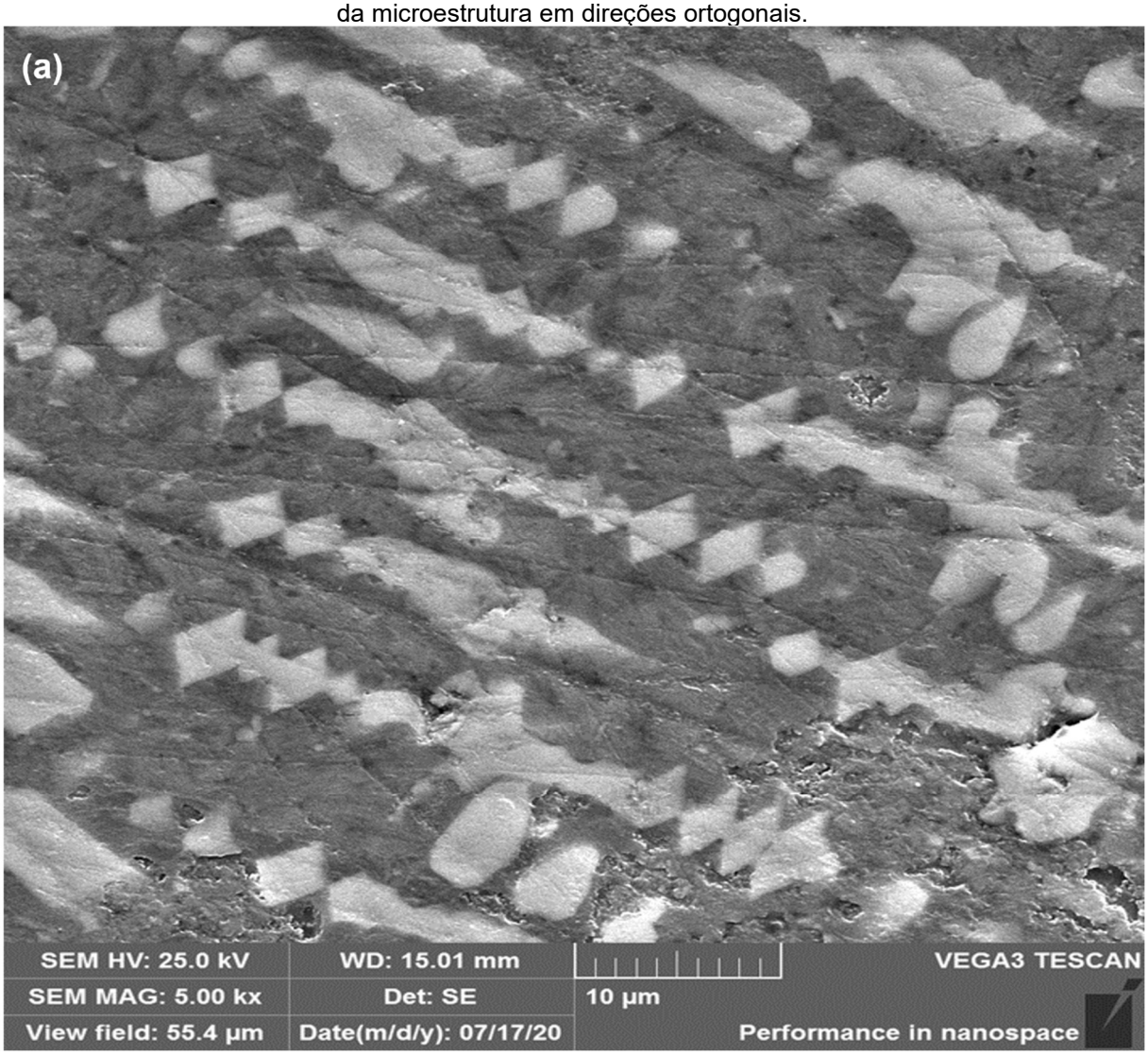
consequência do processo de cristalização (GANGQIANG *et al*., 2018). A concentração de CaO diminui na matriz com o aumento da cristalização e coalescimento da fase dendrítica ($CaTiO_3$). Com isso, ocorre uma modificação na composição do material fundido e, como resultado, a formação da fase Titanita e Wollastonita começa a ocorrer.

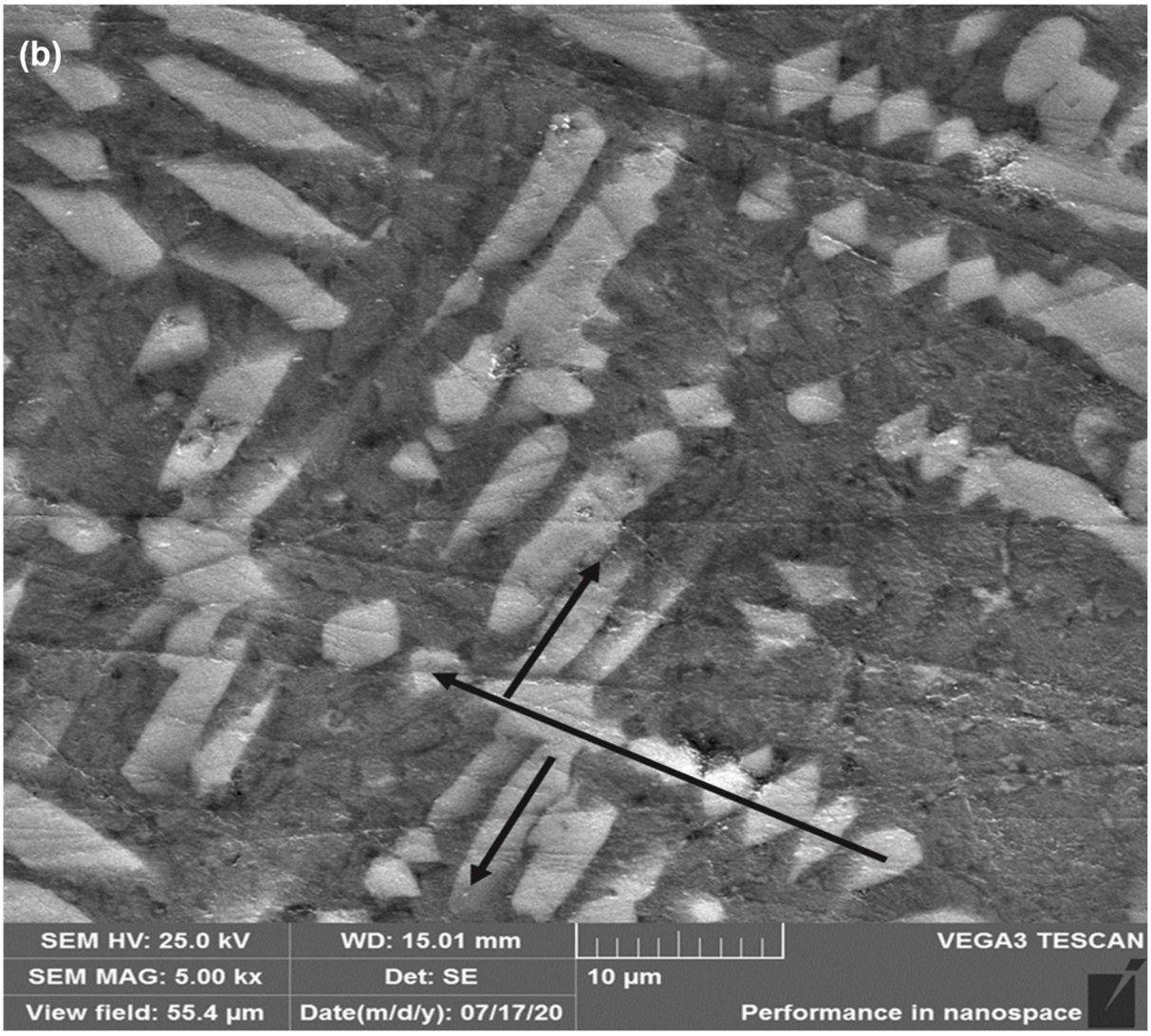
Figura 37 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com tratamento térmico 2h (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x. As setas indicam possível região de segregação da Wollastonita.



Na microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que, a partir de 2 horas de tratamento térmico, as microestruturas cristalinas mudam sua forma dominante de cruz para um formato de diamante. Essa microestrutura em forma de diamante pode ser melhor observada na Figura 38. Hu *et al*. (2014), em seu trabalho, afirmam que esse tipo de microestrutura é encontrada quando o material precursor do vidro é fundido e resfriado em razões moderadas (20ºC/min). Sendo esse tipo de estrutura uma característica de peroviskitas. Como nesse caso não foi obtido diretamente a amostra do processo de fusão/resfriamento, o tratamento térmico foi o responsável para a transformação e obtenção da microestrutura em forma de diamante. Na Figura 38 (b), é possível observar que o crescimento da microestrutura ocorre em direções ortogonais.

Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 2h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) microestrutura em forma de diamante, b) as setas indicam o crescimento da microestrutura em direções ortogonais.



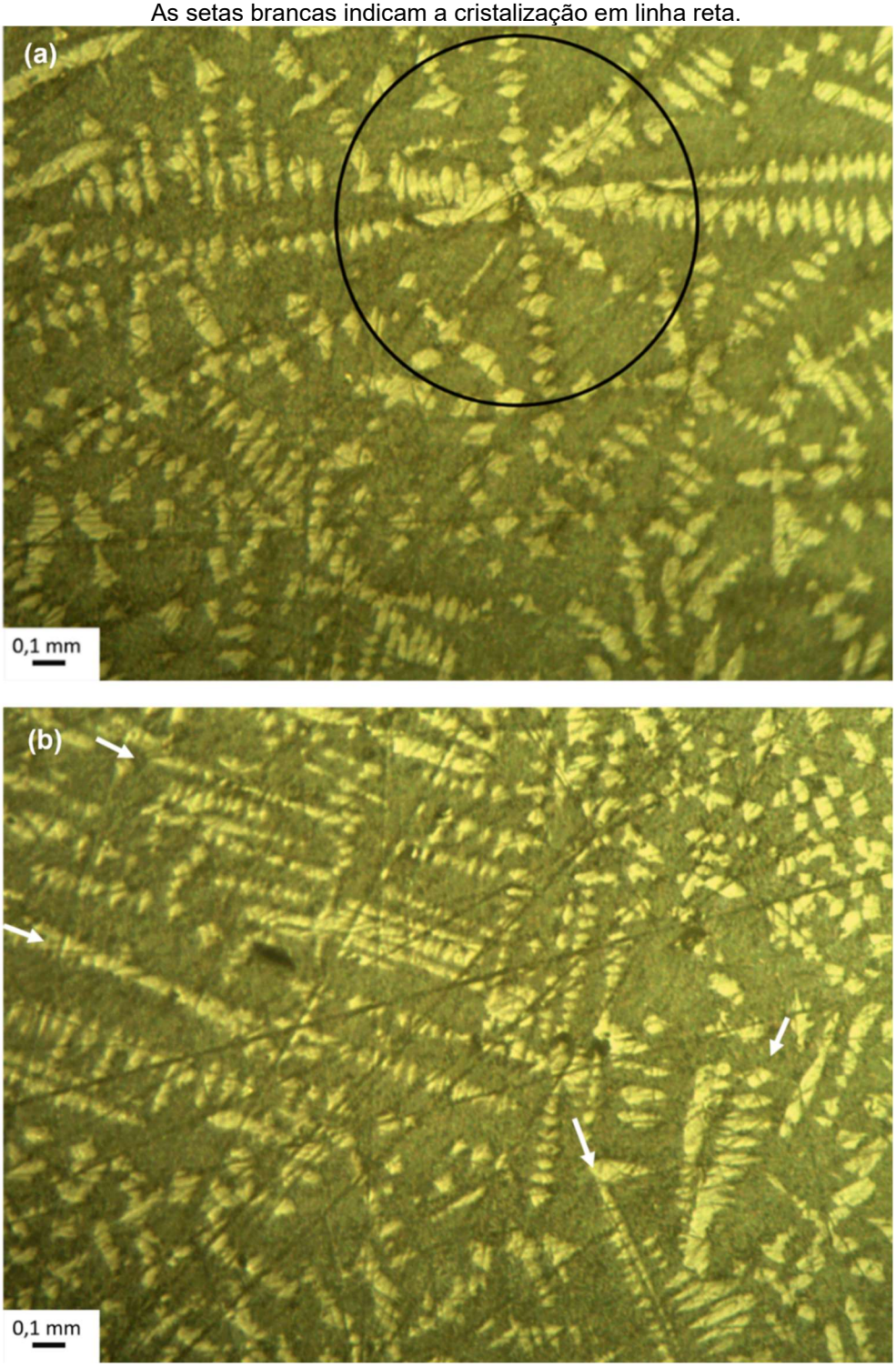


4.1.7.5 Vitrocerâmica com tratamento térmico a 960°C (4h)

Com o aumento do tempo de tratamento térmico para quatro horas, foi possível observar algumas outras modificações na microestrutura. Na Figura 39 (a) é possível observar uma microestrutura conhecida como floco de neve (HU *et al*., 2014). Esse tipo de microestrutura é encontrada quando o material precursor do vidro é fundido e resfriado com altas razões de resfriamento (50ºC/min). Essa microestrutura se forma devido ao aparecimento de núcleos cristalinos de Titanato de Cálcio, em uma temperatura próxima de 1380ºC durante o processo de resfriamento do material fundido para se fabricar o vidro/vitrocerâmica, como descrito por Wang (2017). Com o resfriamento rápido, esses núcleos cristalinos não conseguem coalescer, permanecendo na matriz como cristalito. Com o tratamento térmico, ocorre o

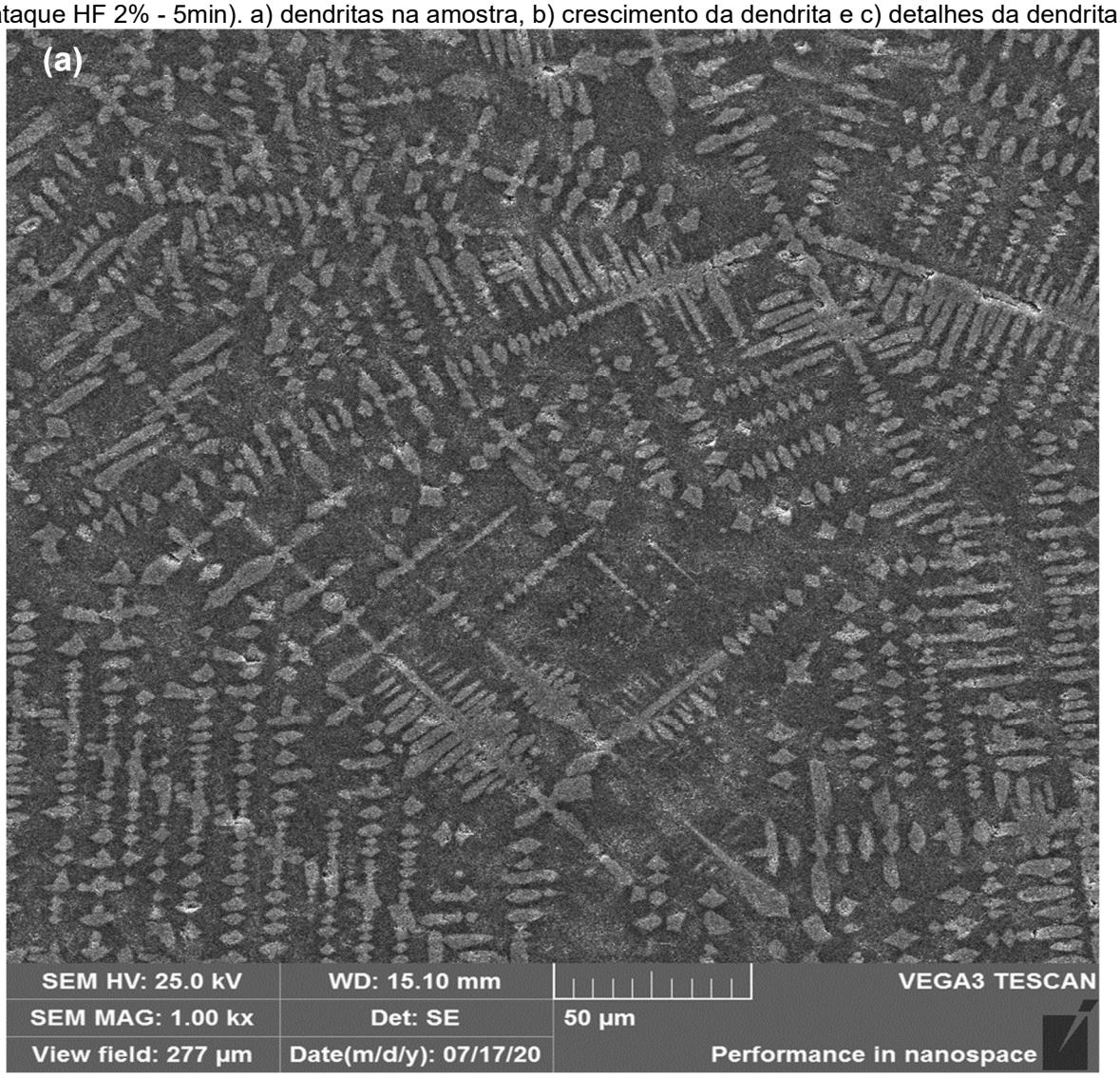
crescimento e coalescimento dos núcleos cristalinos do $CaTiO_3$, os quais crescem em linhas retas (Figura 39 (b)). Com isso, ocorre o aumento da fase $CaTiO_3$ cristalizada (WANG *et al.*, 2017), o que foi observado e comprovado pelo refinamento de estrutura utilizando o método de Rietveld.

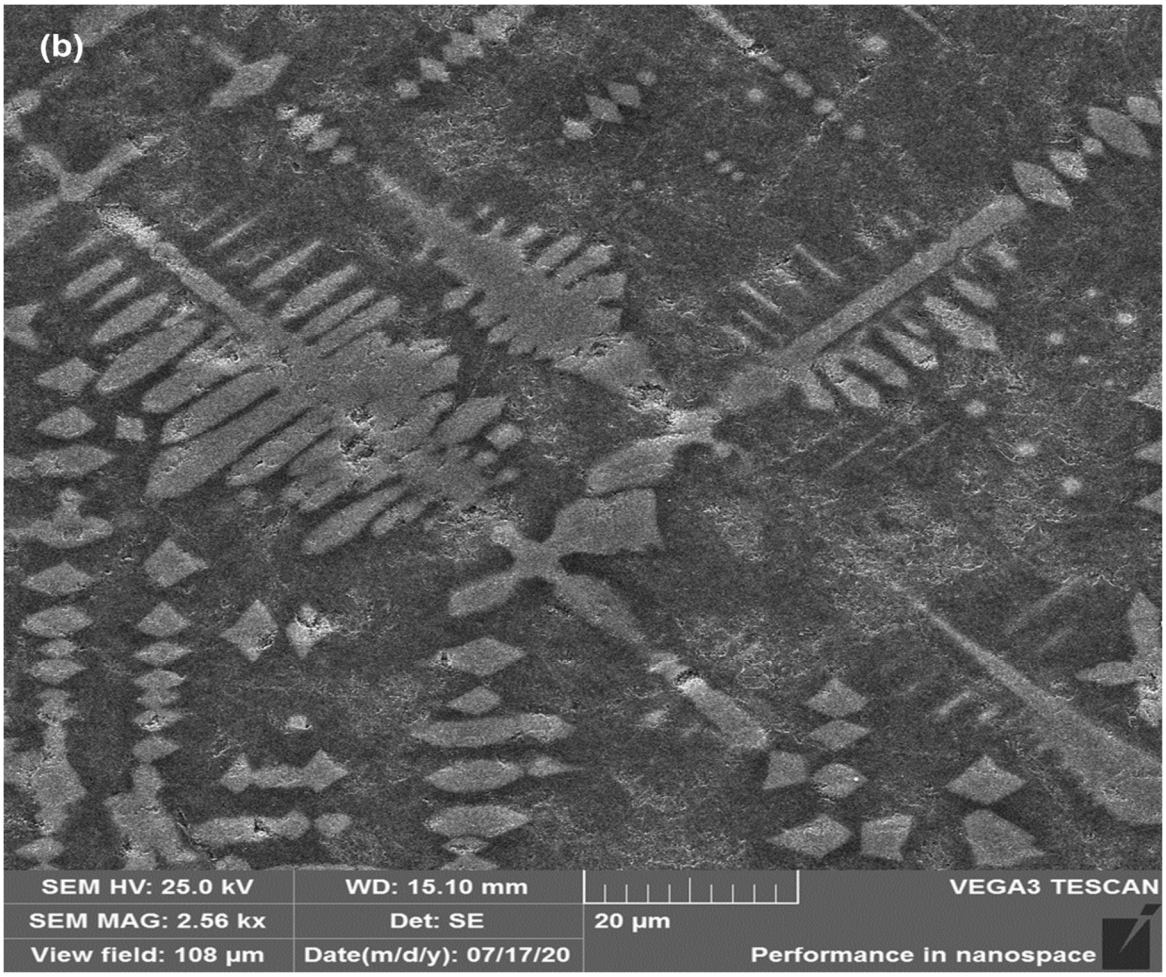
Figura 39 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 200x b) ampliação de 200x. O círculo indica a microestrutura floco de neve. As setas brancas indicam a cristalização em linha reta.

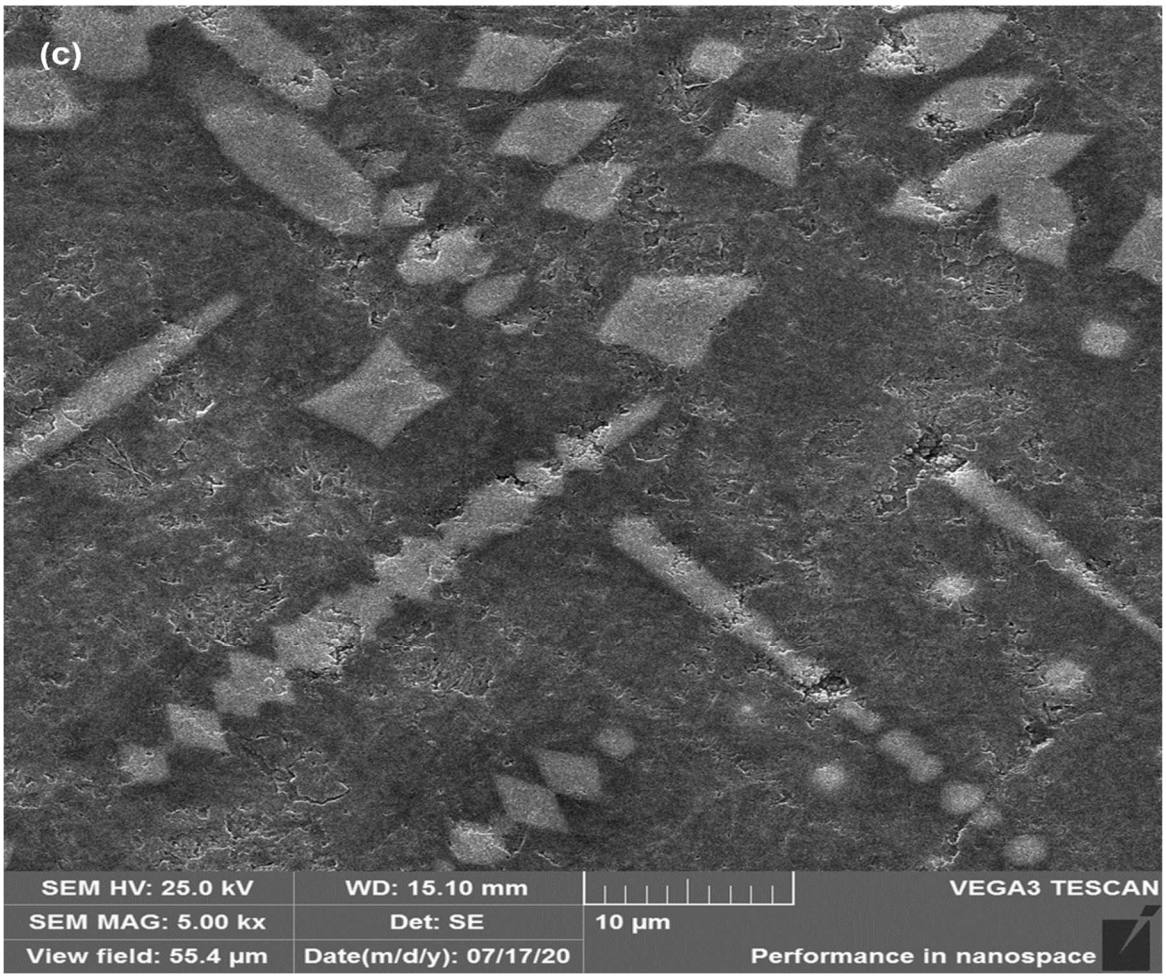


Com a microscopia eletrônica de varredura, fica mais fácil verificar a mudança na microestrutura dendrítica (Figura 40 (a)). É possível notar que os cristais da dendrita cresceram (Figura 40 (b)), o que está relacionado com o tempo de tratamento térmico maior. Na Figura 40 (c), é possível observar com mais detalhes a microestrutura dendrítica.

Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) dendritas na amostra, b) crescimento da dendrita e c) detalhes da dendrita.



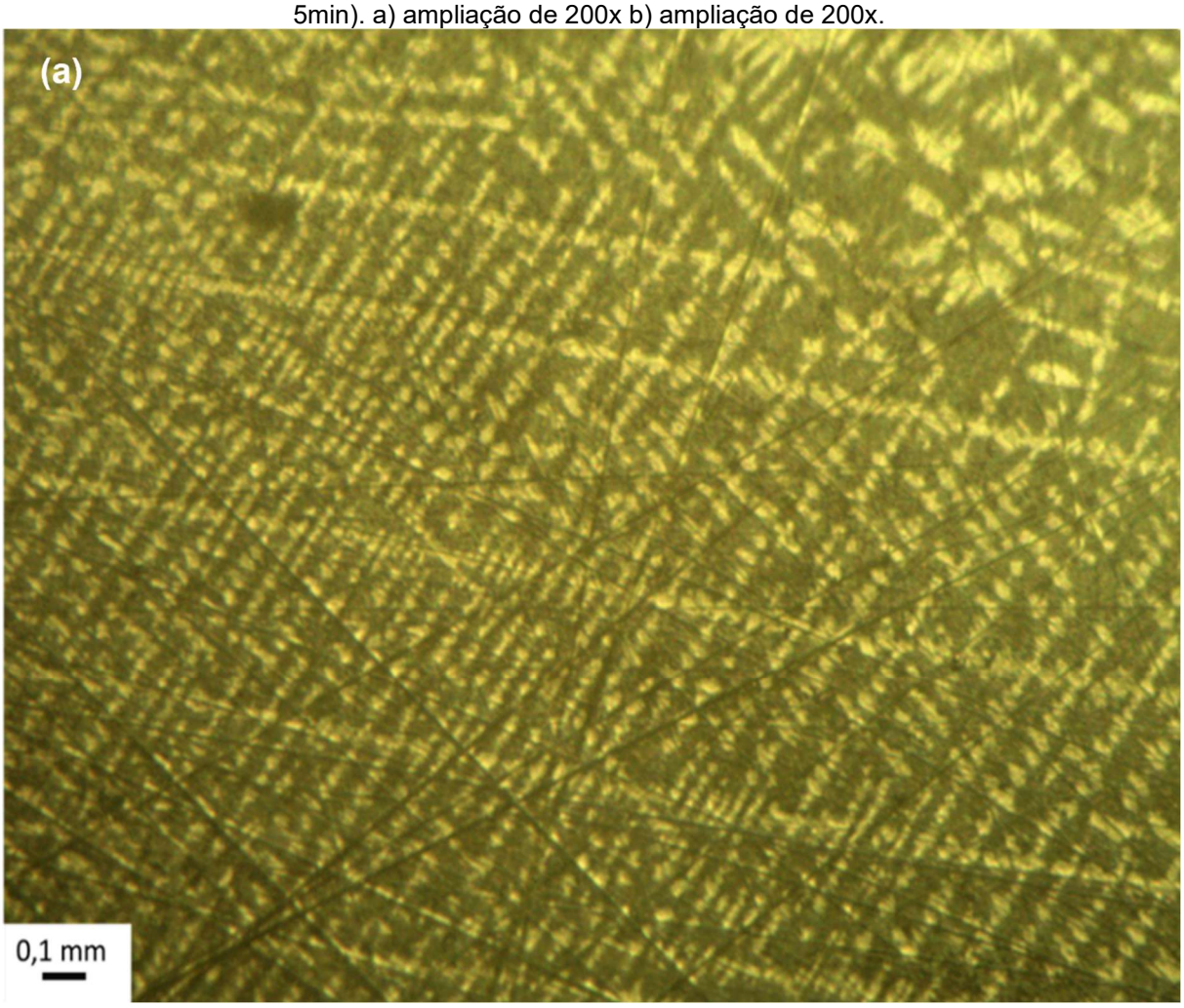

(b)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 15.10 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 2.56 kx
Det: SE
20 µm
View field: 108 µm
Date(m/d/y): 07/17/20
Performance in nanospace

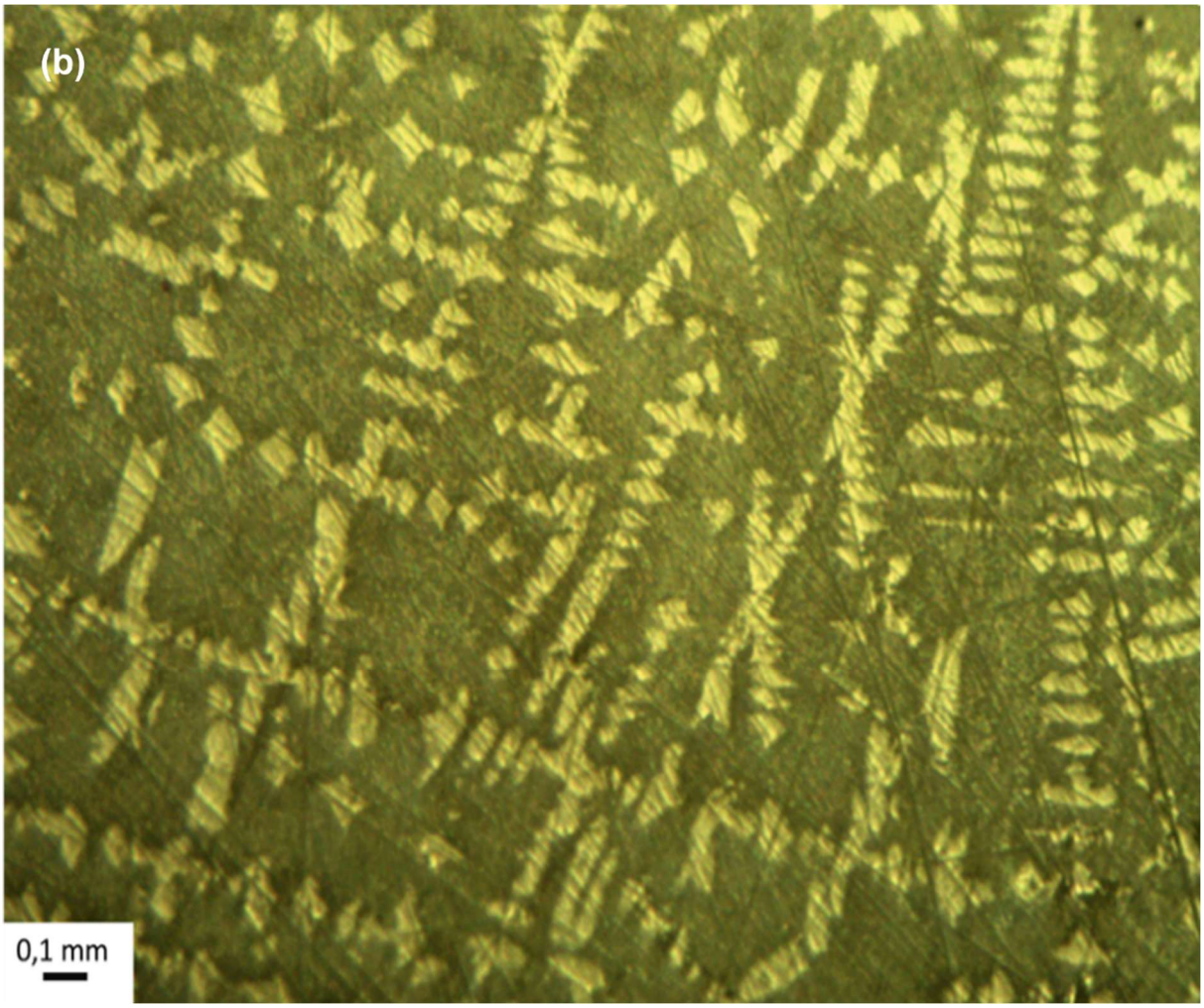

(c)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 15.10 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: SE
10 µm
View field: 55.4 µm
Date(m/d/y): 07/17/20
Performance in nanospace

4.1.7.6 Vitrocerâmica com tratamento térmico a 960°C (6h)

As amostras submetidas a 6 horas de tratamento possuem uma microestrutura bem semelhante às encontradas com quatro horas de tratamento térmico (Figura 41) e tem-se como diferença, um maior crescimento das estruturas dendríticas. A razão de se encontrar poucas diferenças entre as estruturas pode ser explicada pelas porcentagens de fases presentes, apresentadas na investigação pelo método de Rietveld. As amostras com quatro horas de tratamento térmico possuem 71,12% da fase Titanato de Cálcio presente, já a amostra tratada por 6 horas possui 79,21% da fase Titanato de Cálcio. Assim como a quantidade de $CaTiO_3$ é semelhante, ocorre que suas microestruturas se encontram parecidas.

Figura 41 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 200x b) ampliação de 200x.



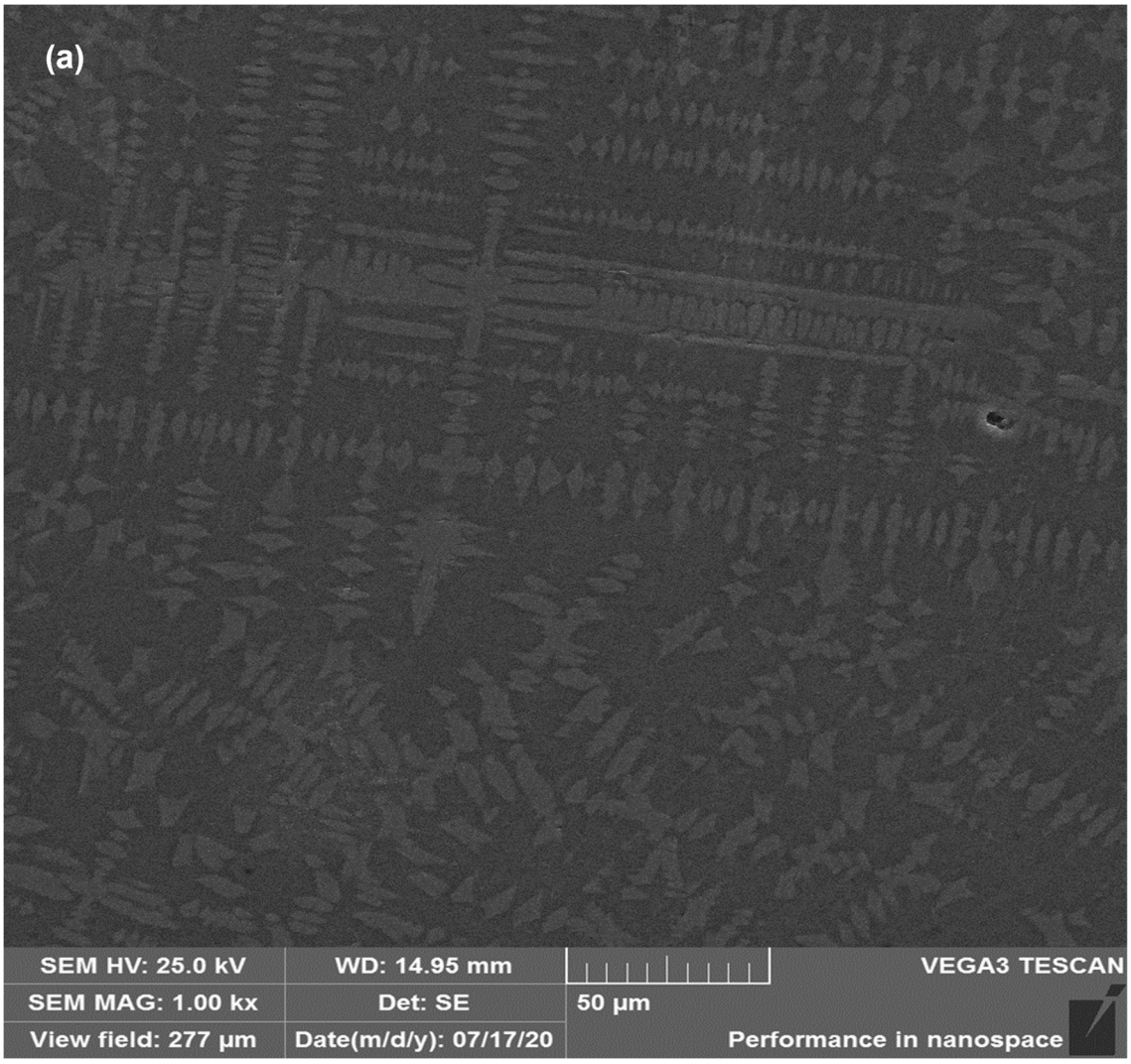


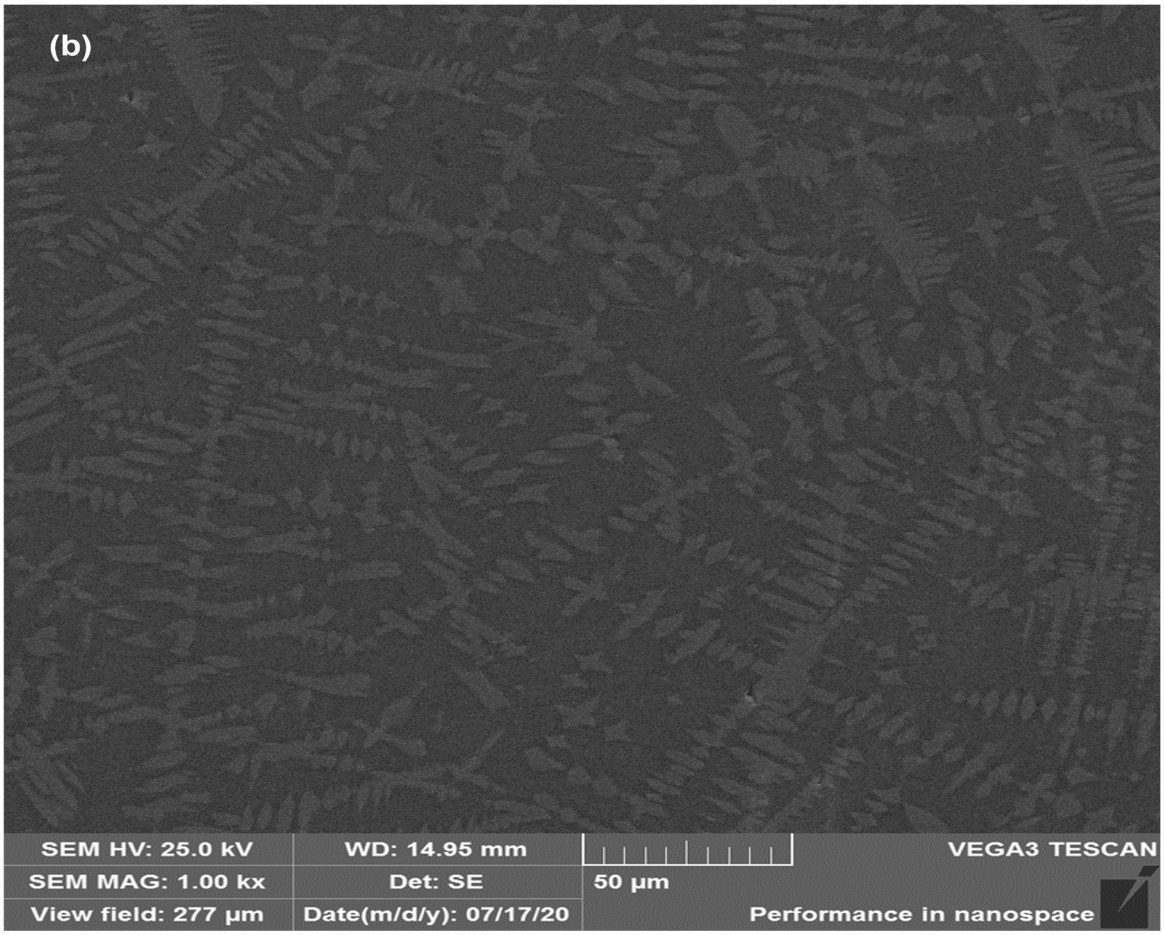
O mesmo é observado na microscopia eletrônica de varredura, onde a microestrutura dendrítica é semelhante a encontrada na amostra tratada termicamente por quatro horas. O crescimento da fase dendrítica é explicado por Gangqiang *et al*. (2018), onde uma maior basicidade no material fundido (maior quantidade de CaO) faz com que se tenha maior formação da fase de Titanato de Cálcio, pois com o aumento do CaO ocorre uma abertura da rede de silicato. Assim, a fase Titanita ($CaTiSiO_5$) tem dificuldade para se formar. A fase Titanita não se formando, o sistema fundido tem mais TiO_2, com uma maior presença de TiO_2 e CaO a fase de Titanato de Cálcio começa a se formar preferencialmente. Dessa maneira, com uma maior basicidade do material fundido ocorre a formação preferencial da fase $CaTiO_3$ em detrimento da fase $CaTiSiO_5$.

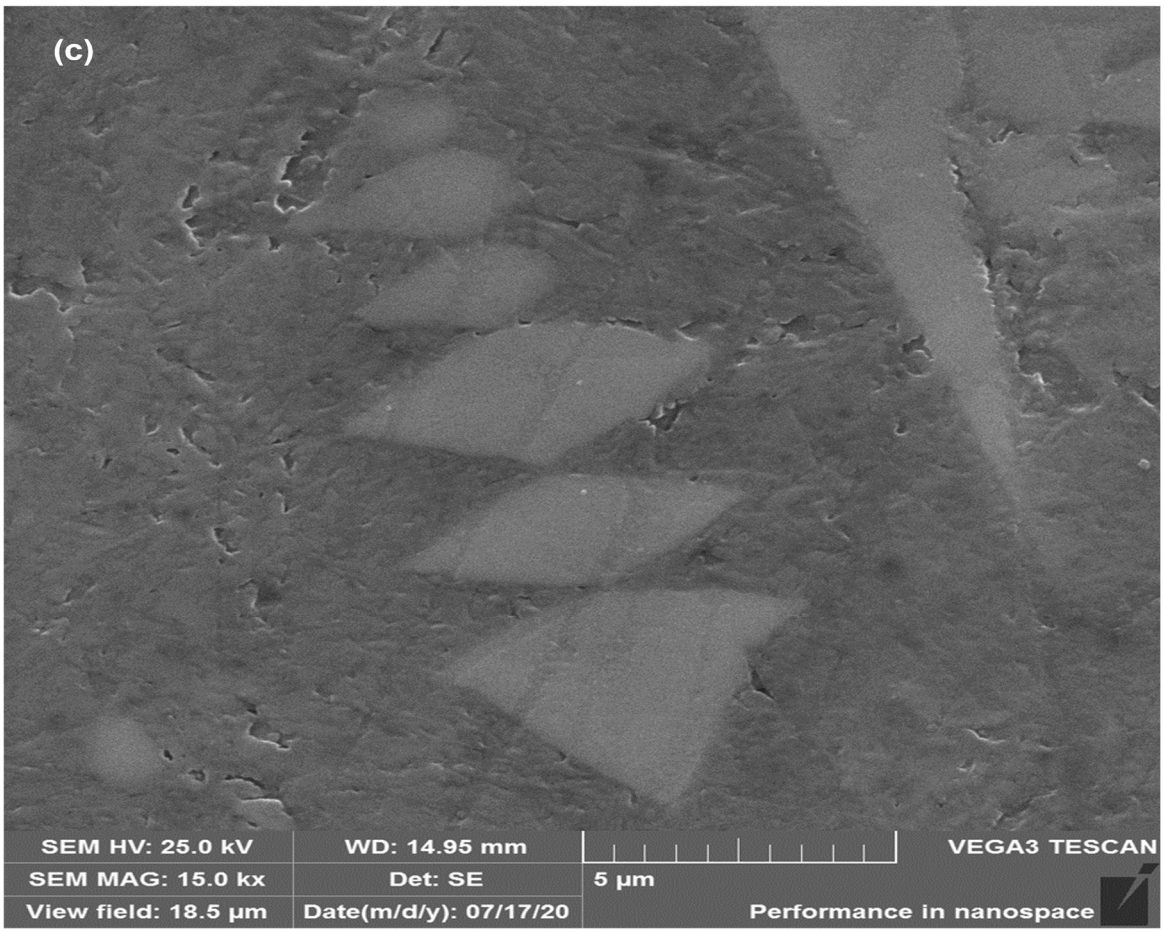
Com o crescimento da fase de Titanato de Cálcio, bem perto da região cristalina (dendrita) a quantidade de CaO diminui, pois todo o CaO disponível tenderá a se cristalizar e, assim, aumentar a fase dendrita (crescimento da fase). Depois da

formação do Titanato de Cálcio, bem próximo a estrutura dendrítica irá ocorrer o aumento da viscosidade do sistema (menos CaO) e a fase Titanita começa novamente a se formar preferencialmente. Assim, a fase Wollastonita e Titanita tende a crescer ao lado da dendrita, o que faz com que a fase dendrítica tenha um crescimento preferencial no sentido axial. Esse comportamento explica o desaparecimento da fase Wollastonita da amostra tratada termicamente por mais de duas horas. Além do aparecimento da fase Silicato de Cálcio para as amostras tratadas termicamente por períodos mais longos (4 e 6h), o que pode ser confirmado pele refinamento de estrutura utilizando o método de Rietveld,

Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min). a) e b) microestrutura dendrítica de diferentes regiões e c) detalhes da microestrutura dendrítica.



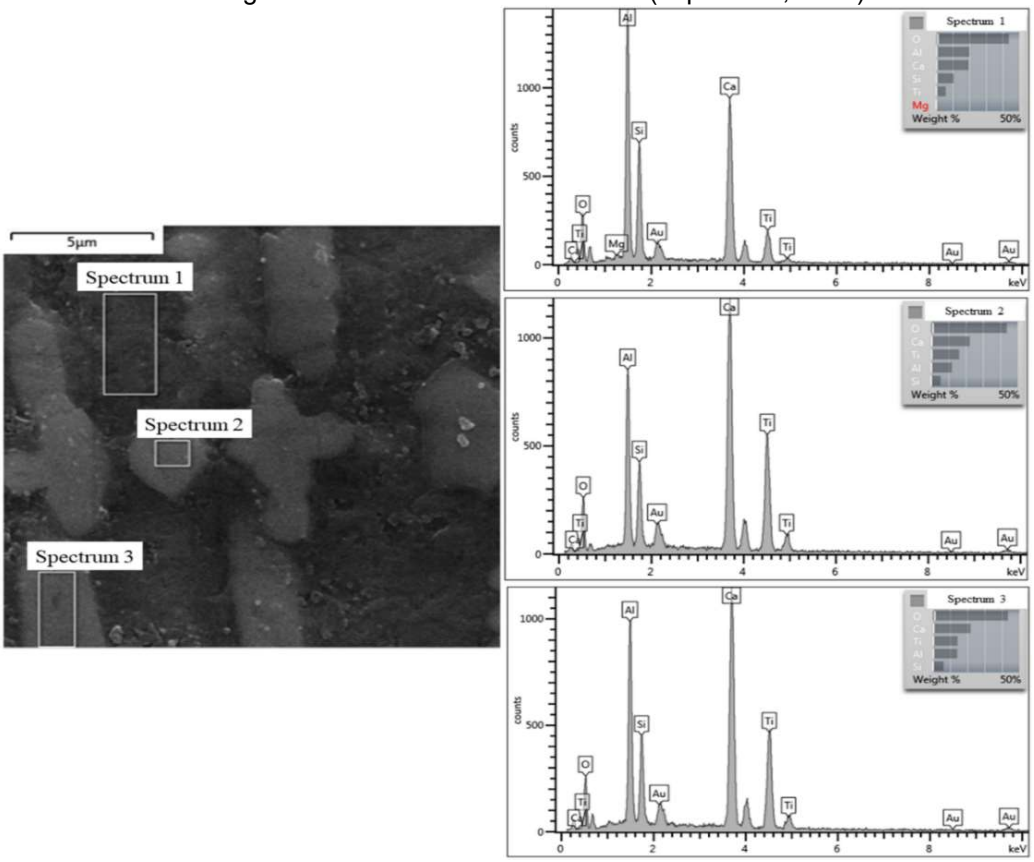

(b)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 14.95 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 1.00 kx
Det: SE
50 µm
View field: 277 µm
Date(m/d/y): 07/17/20
Performance in nanospace


(c)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 14.95 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 15.0 kx
Det: SE
5 µm
View field: 18.5 µm
Date(m/d/y): 07/17/20
Performance in nanospace

4.1.7.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A análise EDS (Figura 43) foi realizada para a amostra vitrocerâmica tratada termicamente durante 6h e atacada com solução HCl com 2% de concentração. Três regiões distintas foram analisadas (espectros 1, 2 e 3). Como esperado, os elementos Ca, Si, Ti, Al, O e Au (metalização) foram identificados. É importante notar que o Al está presente tanto na matriz vítrea quanto nas fases cristalinas (aspecto de cruzes), mesmo não havendo cristalização de nenhuma fase que apresenta Al em sua estrutura, e que a concentração deste elemento é maior na fase vítrea (espectro 1). Também é possível observar que a porção não-cristalina possui baixa concentração de Ti, muito provavelmente devido a já mencionada rápida cristalização da fase $CaTiO_3$. A microestrutura cristalina (dendrita) possui maior concentração de átomos de Ca e Ti. Isso é um indicativo que essa fase cristalizada é o Titanato de Cálcio, concordando com o que é reportado na literatura (WANG *et al*., 2008; LIU *et al*., 2012; JUNCHEN *et al*., 2014; HU *et al*., 2014; GAO *et al*., 2016; LI *et al*., 2016; REN *et al*., 2017).

Figura 43 - Análise SEM e EDS de vitrocerâmica obtida de vidro de Ca tratado a 960ºC por 6 horas. Três regiões diferentes foram analisadas (espectro 1, 2 e 3).



A partir do mapeamento elementar nas amostras por EDS das vitrocerâmicas sem ataque em solução ácida e em uma maior ampliação (Figura 44), é possível notar uma distribuição homogênea dos elementos Ca, Si Ti apenas para a amostra tratada durante 2 horas. Para as amostras sem tratamento térmico, com 30 minutos, quatro horas e seis horas de tratamento térmico, pode ser observado uma distribuição não homogênea dos elementos investigados. É possível observar pelo mapeamento elementar nas amostras por EDS que os elementos Al e Si estão presentes na mesma região. Evento similar ocorre para os elementos Ti e Ca, onde as regiões, nas quais temos uma maior concentração do elemento Ti, concomitam com a região onde se tem uma maior concentração da fase $CaTiO_3$. Ademais, pode-se dizer que nas regiões que se tem os elementos Al-Si, existem poucos elementos Ti-Ca. Sendo assim, comparando esses dois sistemas (Al-Si e Ti-Ca), tem-se um entendimento que está ocorrendo uma segregação de fases, o que é explicado pela capacidade de rápida da formação da fase Titanato de Cálcio, descrito na literatura (REN *et al*., 2017; GANGQIANG *et al*., 2018).

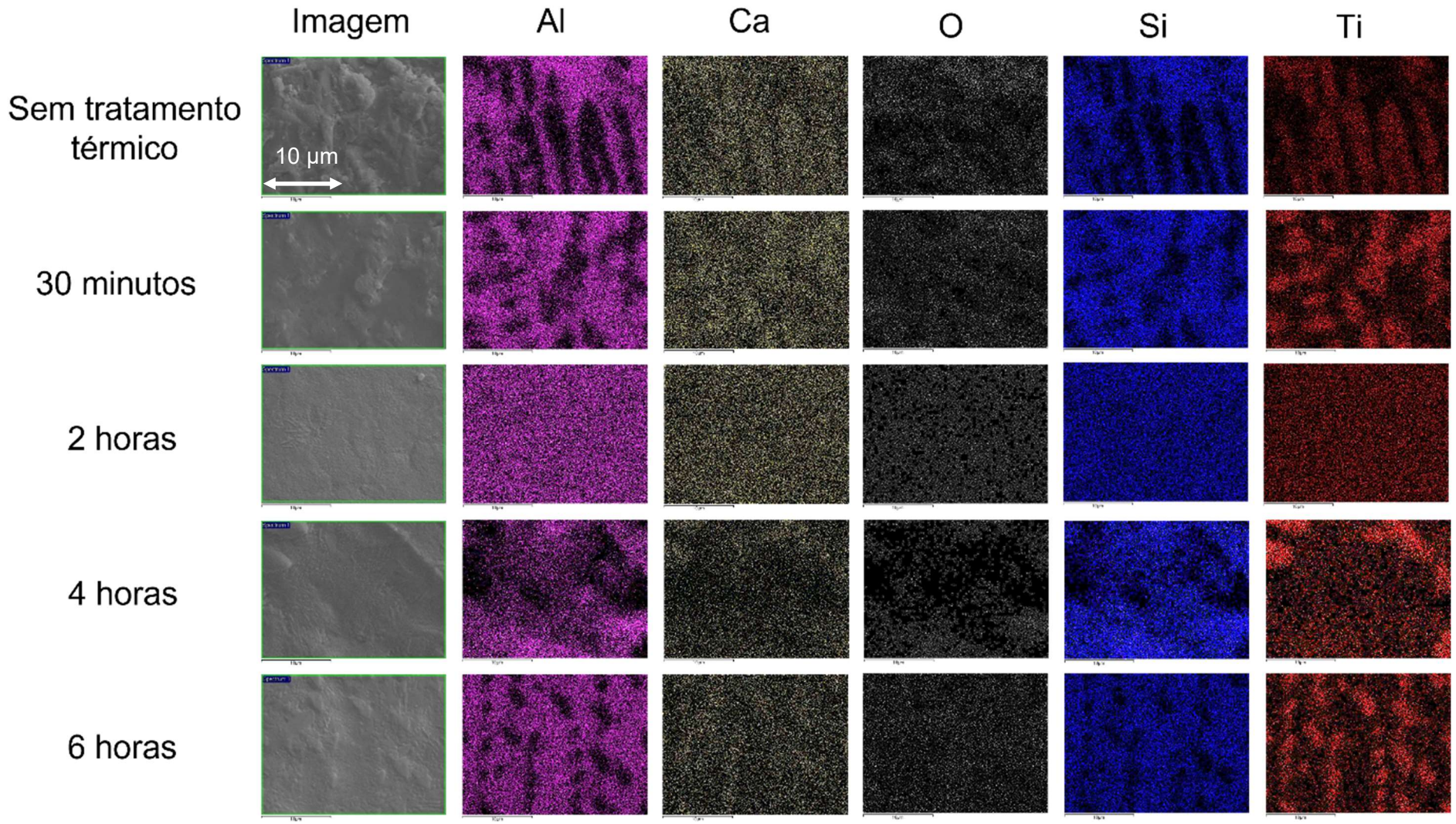
Assim, pode-se dizer, com as informações obtidas pelo mapeamento elementar por EDS e análise metalográfica, que na matriz dessas amostras é encontrado, majoritariamente, o Al (Al-Si) embora não tenha sido identificada nenhuma fase que possua Al em sua composição. E nas fases dendríticas é encontrado em maior quantidade o Ti-Ca ($CaTiO_3$), o que está de acordo com Gangqiang *et al*. (2018) e Hu (2014). Gangqiang *et al*. (2018), em seu trabalho, discute o efeito da basicidade na cristalização do sistema ternário TiO_2-CaO-SiO_2. Neste trabalho, é investigado como o aumento da basicidade e da temperatura de fusão faz com que ocorra um aumento na cristalização da fase $CaTiO_3$, em detrimento das fases Titanita e Wolastonita. Com a ajuda do mapeamento elementar por EDS, é demonstrado que as fases dendríticas (parecidas com as encontradas neste trabalho) são compostas pela fase $CaTiO_3$, tendo as fases Titanita e Wolastonita interconectadas (*intertwined*) ao redor da dendrita (matriz). Já Hu *et al*. (2014), em sua pesquisa, investiga como as razões de resfriamento afetam a formação da fase dendrítica ($CaTiO_3$) em escórias de alto forno contendo titânio. Razões de resfriamento médias e altas, como a deste trabalho, formam dendritas idênticas às que foram mostradas na MO. Em ambos os trabalhos, é confirmada a fase $CaTiO_3$ começa seu processo de nucleação em altas temperaturas e, por conseguinte, é a primeira fase a crescer, conforme a temperatura

dos vidros começa a baixar. A fase dendrítica sempre é formada por $CaTiO_3$. Deste modo, os resultados estão de acordo com o reportado pela literatura.

Para a amostra tratada termicamente por 2 horas temos uma distribuição mais homogênea dos elementos Ca, Si Ti. Isso pode ser explicado pela formação da fase Wollastonita ($CaSiO_3$), a qual não é encontrada nas outras amostras (sem tratamento térmico e tratadas por 30 min, 4 e 6 horas). Podemos observar que microestruturalmente, na Figura 37 (a e b) e na Figura 38, temos uma melhor distribuição (distanciamento) entre a fase dendrítica e a matriz. O que pode ter contribuído para uma melhor homogeneização dos elementos na vitrocerâmica.

Para o tempo de 4 e 6 horas de tratamento térmico, pode ser visto que, novamente, ocorre o aparecimento de regiões não homogêneas. Essa heterogeneidade é melhor observada na amostra de 6 horas de tratamento térmico. Para o mapeamento elementar do Ti, pode-se ver regiões que possuem um formato em diamante, o que pode estar relacionado com a formação da fase em forma de diamante na Figura 40 (c). Com isso, se tem novamente uma indicação de que as fases dendríticas são compostas de $CaTiO_3$.

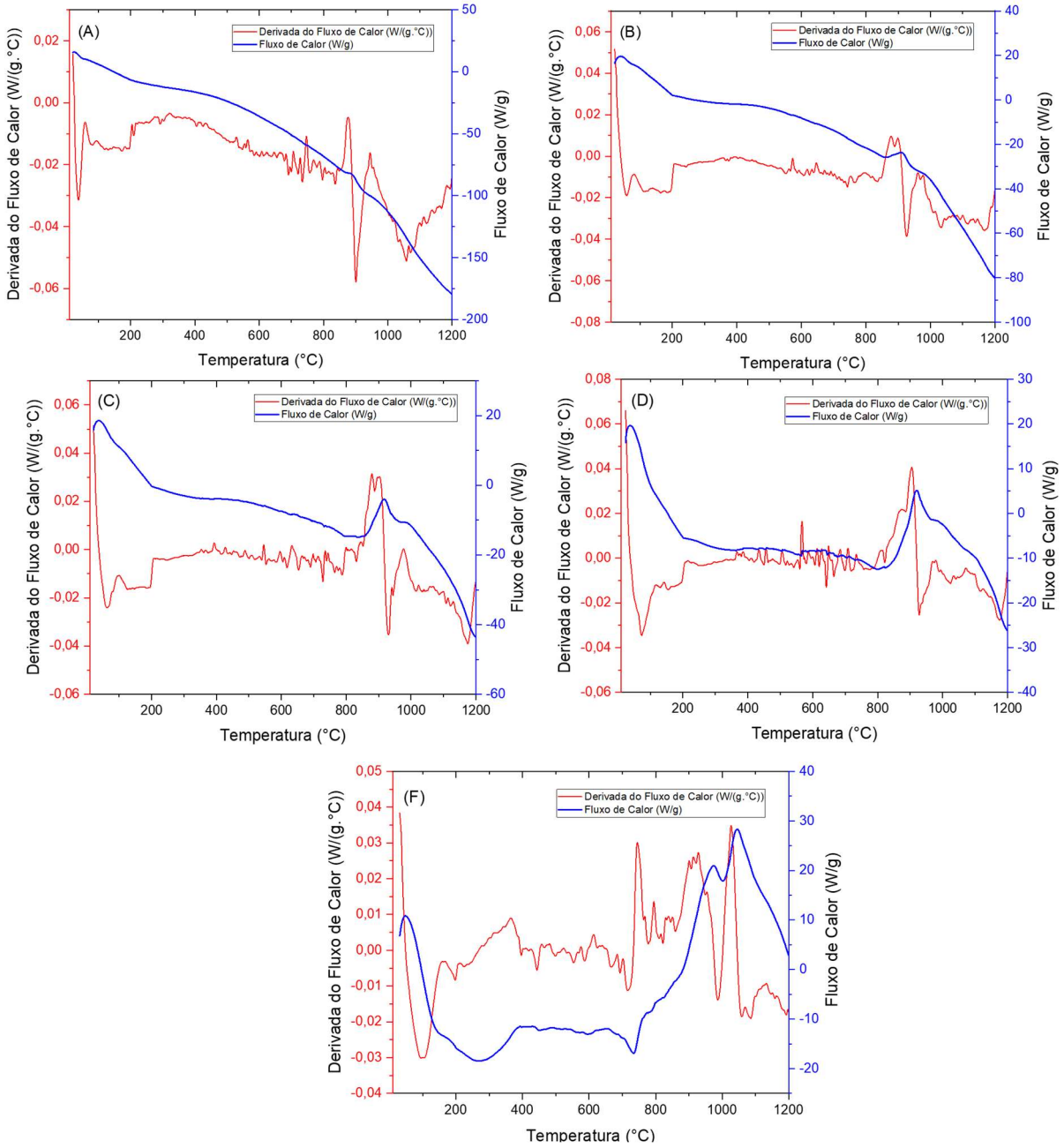
Figura 44 - Espectroscopia por dispersão de energia da amostra vidro Ca-Si submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 960ºC.



4.1.8 Cinética de Cristalização do Vidro Ca-Si

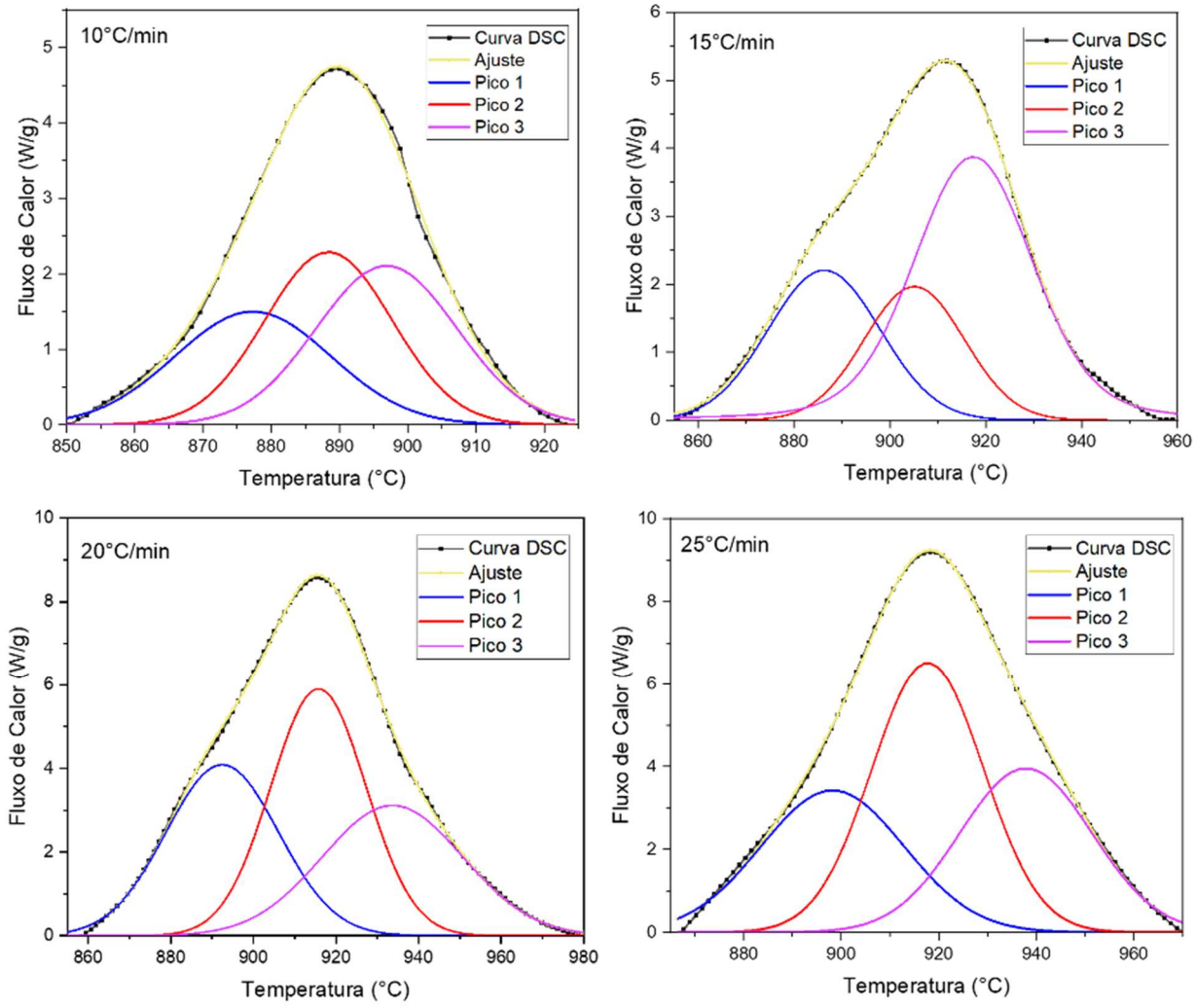
O vidro Ca-Si foi submetido à análise térmica com diferentes razões de aquecimento diferentes (10, 15, 20, 25, 30ºC e 30ºC/min), a fim de obter os dados para os estudos de cinética (Figura 45). Como esperado, com o aumento da razão do aquecimento há um deslocamento do pico de cristalização para maiores temperaturas, além de um alargamento do mesmo, sugerindo maior separação entre os picos de cristalização das fases individuais (MATOS *et al*., 2000).

Figura 45 - Termogramas do Vidro Ca-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f).



O centro deste pico de cristalização em 900ºC (10ºC/min) se desloca para 925ºC (15ºC/min), 930ºC (20ºC/min), 935ºC (25ºC/min) e 952ºC (30ºC/min). Considerando o número de fases identificadas por DRX, foi feita a deconvolução destes picos (bandas) (Figura 46), foi possível determinar a temperatura de cristalização de cada uma das três fases (curvas 1, 2 e 3, referentes às fases 1, 2 e 3), para cada uma das razões de aquecimento. A partir destes resultados e da Equação 1, foi possível estimar a energia de ativação de cada fase, por meio da construção do diagrama de Kissinger (Figura 47). A tabela 4 apresenta os dados necessários para utilizar a equação 1. É importante ressaltar que a deconvolução foi realizada levando em consideração três fases, pois esta é a quantidade de fases cristalinas identificadas pelas caracterizações estruturais e este número de curvas foi o que resultou em melhor ajuste (menor diferença entre a curva observada e a calculada).

Figura 46 - Deconvolução dos picos de cristalização obtidos. Razões de aquecimento 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d) e 30°C/min.



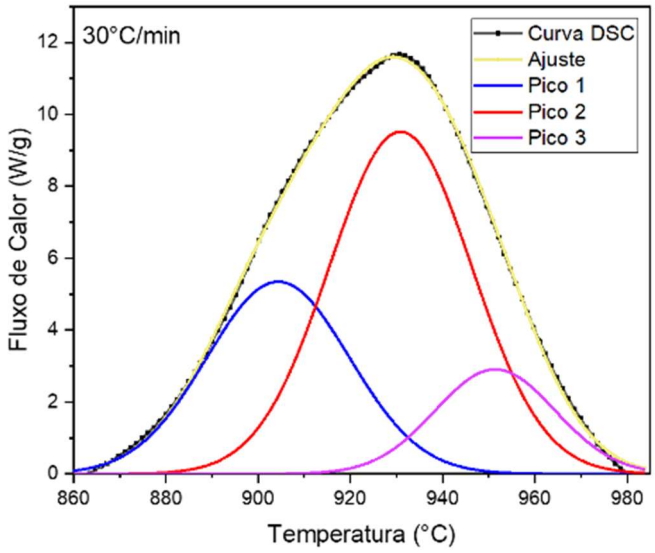
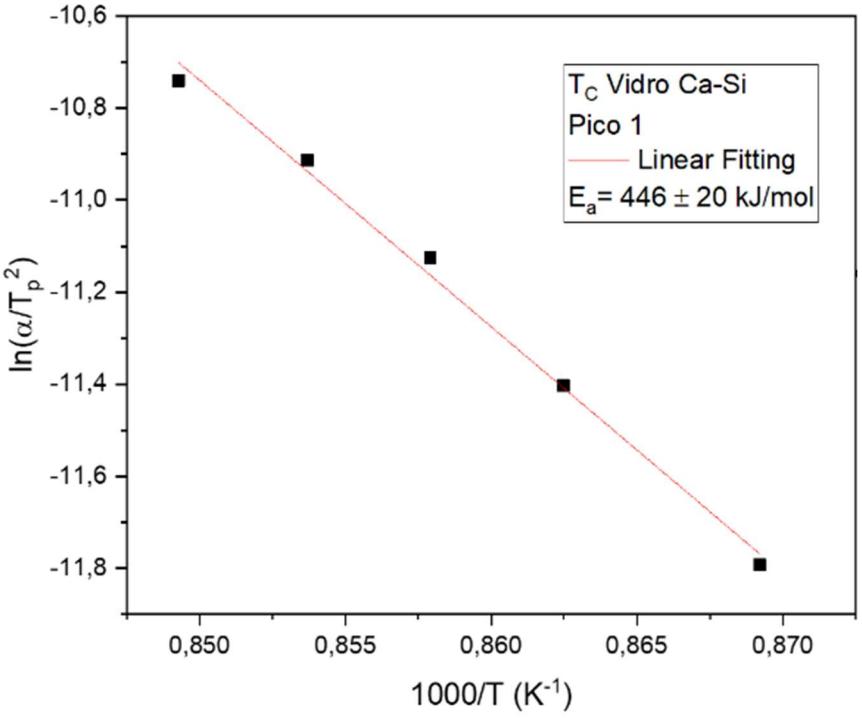
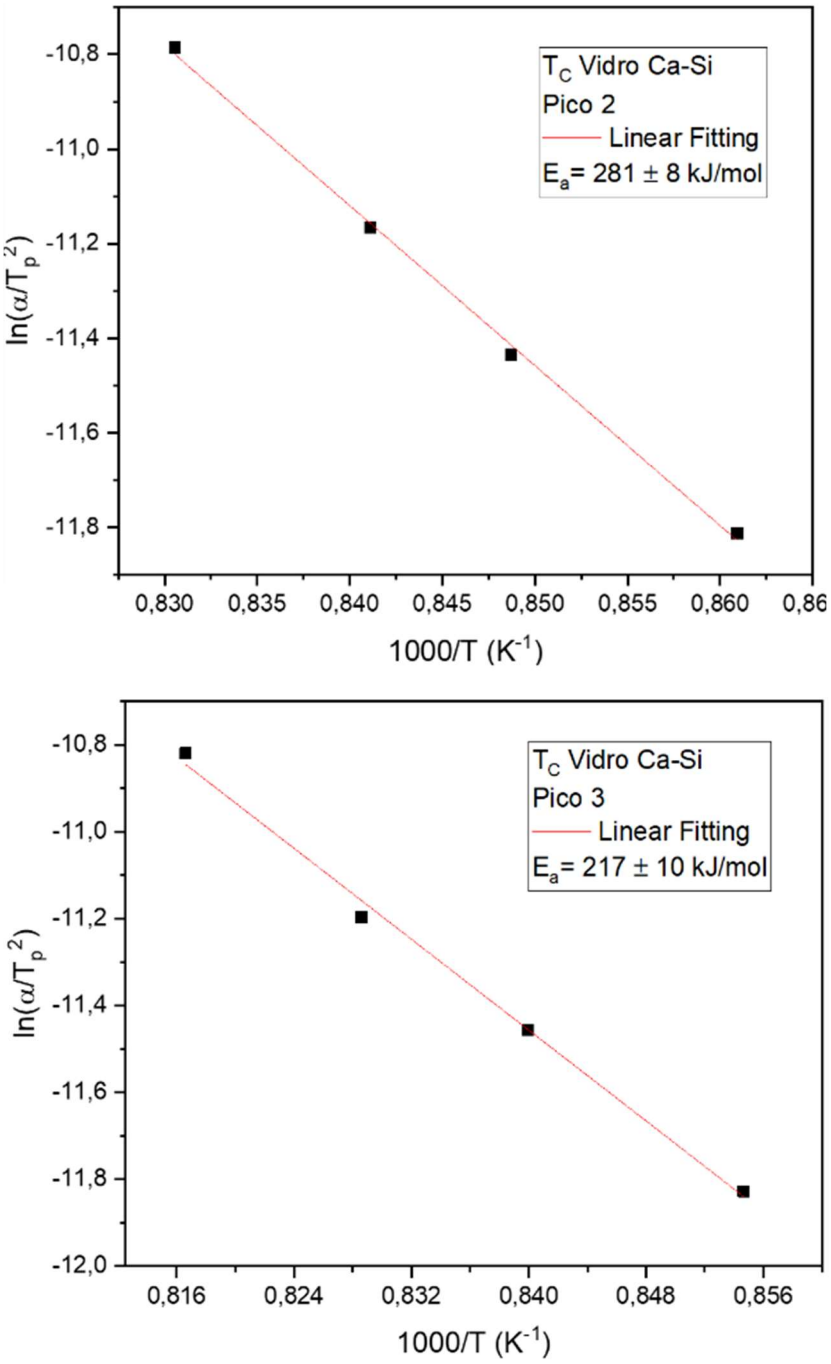


Figura 47 - Energias de ativação (Kissinger) para a curva 1, curva 2 e curva 3 da amostra vitrocerâmica Ca-Si.





A Figura 47, da energia de ativação pelo método de Kissinger, apresentou ótimos ajustes lineares e permitiu o cálculo das energias de ativação (Tabela 4) para as curvas 1, 2 e 3, referentes às fases 1, 2 e 3, identificadas por meio dos difratogramas de DRX. A Fase 1, que apresenta energia de ativação em torno de 217 kJ/mol, é o menor valor encontrado, podendo ser atribuída à fase $CaTiO_3$ (rápida cristalização). A Fase 2 apresenta energia de ativação em torno de 281 kJ/mol, valor muito próximo ao da energia de ativação de vitrocerâmicas que apresentam a Wollastonita como fase principal, o qual Si e Ding (2018), em seu trabalho sobre

cristalização de vitrocerâmicas de Wollastonita, calculou (~262 kJ/mol). Não foi possível encontrar valores para a energia de ativação de vitrocerâmicas com a fase $CaTiSiO_5$, porém, de acordo com a alta entalpia de formação teórica desta fase, a partir dos elementos individuais (~2601 kJ/mol), é possível atribuir a energia calculada para a Fase 3, 446 kJ/mol, à fase $CaTiSiO_5$ (TANGEMAN; XIROUCHAKIS, 2001). Portanto, a partir do cálculo de cinética pelo método de Kissinger, conclui-se que a energia de ativação média para a obtenção das fases presentes na vitrocerâmica Ca-Si, obtidas por meio do método fusão/resfriamento do Ca-Si, é de, aproximadamente, 315 kJ/mol. A Tabela 4.4 sumariza os valores relacionado às fases encontradas com a energia de ativação calculado, usando o método de Kissinger e as fases atribuídas.

Tabela 4 - Energia de ativação obtidas usando o Método de Kissinger, para os picos de cristalização da vitrocerâmica Ca-Si.

Fase	Energia de Ativação calculada (kJ/mol)	Energia de Ativação na literatura (kJ/mol)	Atribuição
1	217 ± 10		$CaTiO_3$
2	281 ± 8	262[1]	$CaSiO_3$
3	446 ± 20	446[2]	$CaTiSiO_5$

O expoente (índice) de Avrami foi calculado para a vitrocerâmica Ca-Si. Os dados utilizados para o cálculo e o valor do expoente de Avrami estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n).

Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico de Cristalização (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)	Expoente de Avrami (*n*)
15	911,90	315	2,06
20	915,27	315	1,93
25	918,25	315	2,07
30	930,58	315	1,68
		média	1,94

Com relação aos processos de nucleação e crescimento associados aos valores do expoente de Avrami, pode-se dizer que a cristalização ocorre em duas dimensões. O que pode ser confirmado pela microscopia óptica e eletrônica, no qual temos as dendritas crescendo, preferencialmente, em duas direções (KASHIF *et al*., 2009).

No trabalho de Zhu (2017), é investigada a influência da adição de TiO_2 na cinética de cristalização da vitrocerâmica $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Neste trabalho, ele encontra valores de *n* próximos de 2,4 (10% TiO_2), *n* 2,8 (15% TiO_2) e *n* 4,2 (20%

[1] TANGEMAN; XIROUCHAKIS, 2001.
[2] SI; DING, 2018.

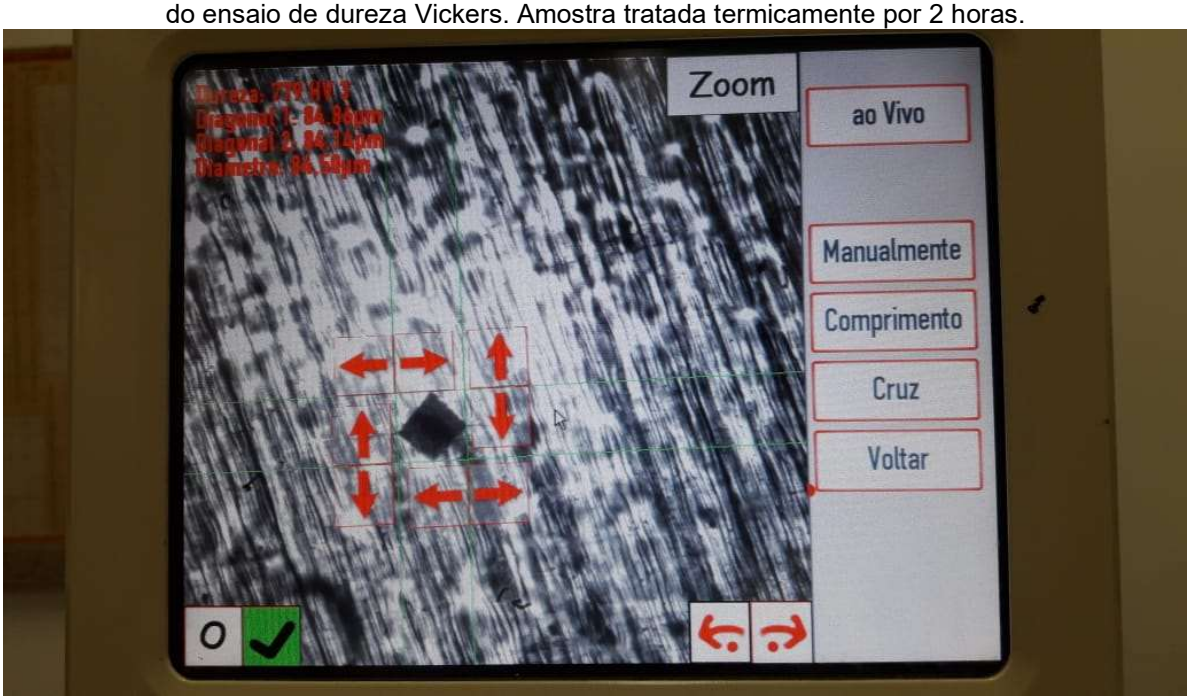
TiO_2). Sua explicação para o aumento do número de Avrami está relacionada com o aumento da adição de TiO_2. Sabe-se que o TiO_2 (KLEEBUSCH *et al*., 2018) pode ser nucleante em vidros e vitrocerâmicas e, com isso, aumentar e promover a cristalização de fases na vitrocerâmica. Assim, o aumento da quantidade de TiO_2 irá auxiliar na cristalização da vitrocerâmica e por conseguinte no aumento do número de Avrami.

Já no trabalho de Jing *et al*. (2013), foi estudado o efeito da basicidade e do TiO_2 na precipitação e cristalização de escória de alto forno. Neste trabalho, foi confirmado que o aumento da quantidade de TiO_2 e o aumento na basicidade da escória, o rutilo deixa de se cristalizar para que seja formado a fase Titanato de Cálcio. A cristalização do Titanato de Cálcio neste trabalho apresentou um valor de n 2,04 (25% TiO_2) e n 2,15 (30% TiO_2), valores próximos ao encontrado neste trabalho.

4.1.9 Ensaio de dureza Vickers no Vidro Ca-Si

A Figura 48 mostra a tela do equipamento EMCO (TEST M4C 025 G3M) durante o seu uso. Na tela tem-se a imagem que é gerada durante a realização do ensaio de dureza. É possível ver que a impressão Vickers, na amostra tratada termicamente por duas horas, não apresenta trincas ou defeitos. Todas as impressões realizadas nos testes com as demais amostras são semelhantes às da Figura 37, isentas de trincas, de faces e contornos irregulares que possam comprometer a precisão e exatidão da medida (SOUZA, 2014).

Figura 48 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ca-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 2 horas.



As propriedades mecânicas e, em especial, a dureza de vidros e vitrocerâmicas dependem muito da sua microestrutura, do seu processo de fabricação e tratamento térmico (DENRY; HOLLOWAY, 2000; HIGASHINO *et al*., 2003; GUAZZATO, 2004; CATHERINE; ROBERT, 2004). A vitrocerâmica Ca-Si é constituída pelas fases de Titanato de Cálcio, Titanita, Wollastonita e Silicato de Cálcio. Fases identificadas pelo refinamento de estrutura utilizando o método de Rietveld (Tabela 3).

A fase Titanato de Cálcio é reportada na literatura como tendo dureza Vickers entre 713 HV (7 GPa) e 1530 HV (15 GPa) (GUPTA, 2005). Já a fase Titanita, é reportada na literatura (AWIN, 2016) com dureza por volta de 611 HV (6,6 GPa), a Wollastonita possui dureza de 407 HV (4,8 GPa) (HARABI; CHEHLATT, 2013) e o Silicato de Cálcio dureza de 407 HV (4,34 GPa) (XUANYONG *et al*., 2008).

Na tabela 6 é possível observar a distribuição dos valores da dureza Vickers e sua relação com o tempo de tratamento térmico. Como na literatura, muitas vezes esses valores são convertidos para Mpa (megapascal) e Gpa (gigapascal), os valores de dureza Vickers foram convertidos para estas unidades.

Tabela 6 - Variação da dureza Vickers no vidro/vitrocerâmica Ca-Si.

Vidro/vitrocerâmica Ca-Si	Dureza Média (HV)	Mpa	Gpa
Sem Tratamento Térmico	832,50 ± 34,35	8164,32	8,16
30 min/960ºC	864,10 ± 44,31	8474,22	8,47
2 horas/960ºC	991,00 ± 36,66	9718,73	9,71
4 horas/960ºC	922,33 ± 70,72	9045,32	9,04
6 horas/960ºC	905,25 ± 33,54	8877,78	8,87

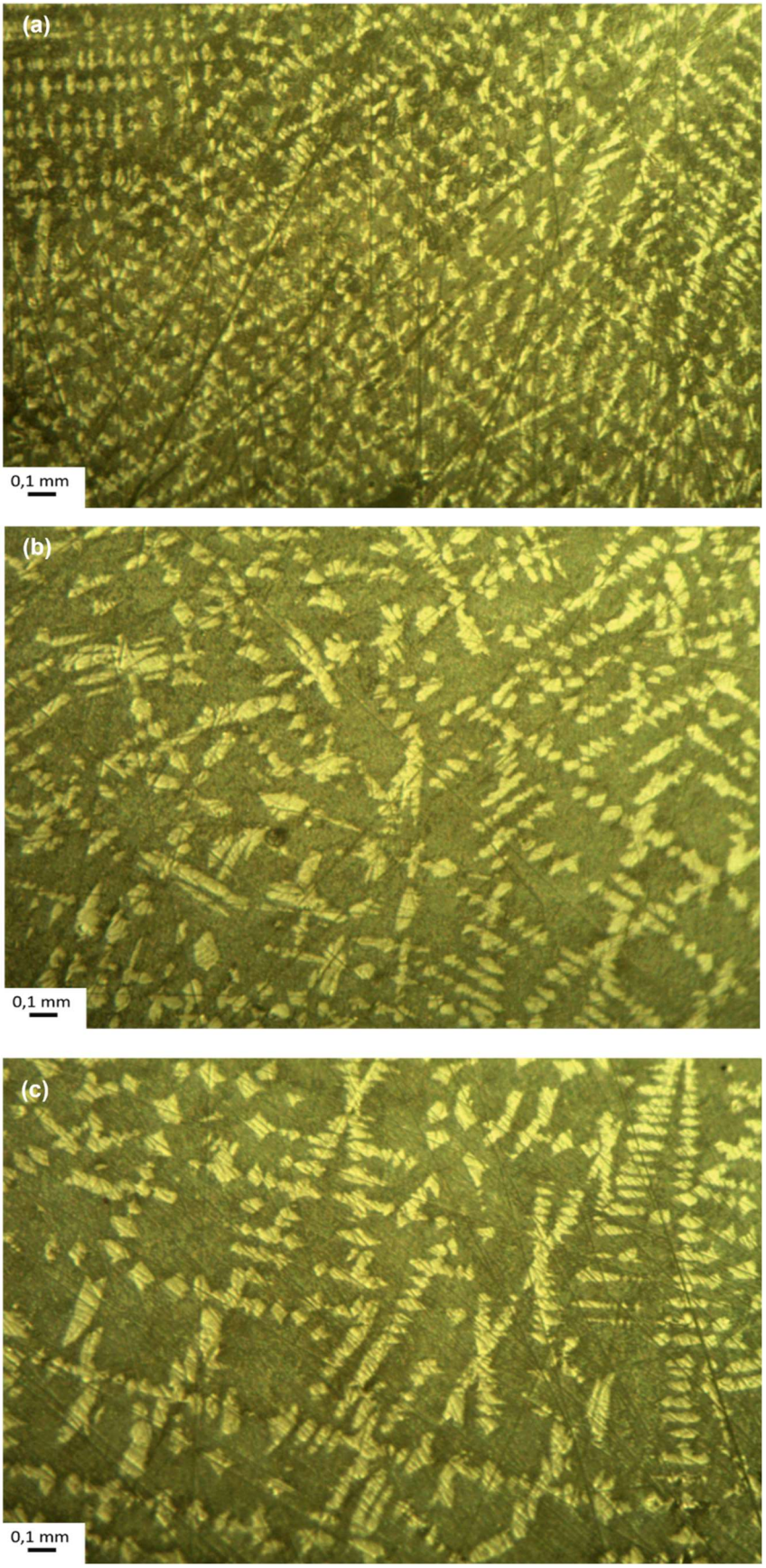
O vidro Ca-Si sem tratamento térmico, possui uma dureza de 832,5 HV, sendo a menor dureza observada para as amostras analisadas. Como a dureza está relacionada com a microestrutura do material, pode-se correlacionar essa dureza com a sua microestrutura, que se apresenta quase parcialmente cristalizada, como demonstrado pelo DRX (Figura 26).

Após o tratamento térmico por 30 minutos, ocorre o aumento da dureza para o valor de 864,1 HV. Esse aumento é esperado, pois com a nucleação e cristalização das fases de interesse, o material terá uma dureza resultante de sua microestrutura (LUO *et al*., 2013; ABO-MOSALLAM; MAHDY, 2020). Espera-se que a amostra tenha valores de dureza que estejam correlacionados com as fases presentes. Embora não tenha sido possível quantificar as fases pela investigação estrutural de Rietveld para a amostra tratada termicamente por 30 minutos, foi possível identificá-las pelo DRX. As fases presentes são o Titanato de Cálcio e a fase Titanita, além da presença de fase amorfa em sua microestrutura (Figura 36). Sendo o valor da dureza Vickers encontrada coerente com a evolução apresentada pela sua microestrutura.

A maior dureza encontrada foi para a amostra tratada termicamente por 2 horas e o seu valor foi de 991 HV. Para essa amostra, foi possível identificar e quantificar as fases presentes (Tabela 3). Com o aumento da fase $CaTiO_3$, é esperado que a dureza aumente, pois essa fase é a que possui a maior dureza entre as estudadas neste trabalho. Porém, apenas a presença do Titanato de Cálcio não explica o motivo da amostra tratada termicamente por duas horas ter o maior valor de dureza. Um dos motivos dessa amostra ter a maior dureza está relacionado com a sua microestrutura. Ao comparar a distância entre as fases dendríticas, pode-se observar que as dendritas presentes na amostra tratada termicamente por 2 horas estão bem mais próximas umas das outras do que as amostras tratadas por maior tempo (4 e 6 horas). Essa fase cristalina (dendrita) e, também, contornos de grão por estarem mais próximos,

acabam operando como uma barreira, a qual dificulta a penetração do identador Vickers (MOHAJERANI; RUAN; DAO, 2016). Em outras palavras, essa microestrutura mais refinada pode ter contribuído para que a dureza fosse a maior entre as investigadas (CALLISTER, 2013). Essa diferença entre a distância das fases dendríticas pode ser vista na Figura 49.

Figura 49 - Microscopia óptica da amostra Ca-Si com a) 2h b) 4h e c) 6h tratamento térmico. Evolução das dendritas.



Outra possível causa do aumento da dureza para essa amostra (2 horas de tratamento térmico) é a presença da fase Wollastonita. Como essa fase não é encontrada para outros tempos de tratamento térmico (4 e 6h), possivelmente, ela está presente em um estado metaestável (TEIXEIRA *et al*., 2014). Fases metaestáveis podem aumentar a dureza de materiais devido a sua capacidade de absorver energia (SRINIVASAN; CHATTOPADHYAY, 2001; RAMADASS *et al*., 1983). Assim, tanto a diferente microestrutura, como uma possível fase metaestável, fez com que a amostra tratada termicamente por 2 horas tivesse a maior dureza entre as amostras investigadas.

Para as amostras tratadas termicamente pelo período de 4 e 6 horas temos a diminuição gradativa do valor de sua dureza (922,33 HV e 905,25 HV respectivamente). Com a elevação do tempo de tratamento térmico, foi possível observar que ocorreu o aumento da fase de Titanato de Cálcio. Em um primeiro momento, é esperado que a dureza aumente, pois a fase $CaTiO_3$ é a que possui a maior dureza entre as fases presentes (713 e 1530 HV). Porém, é importante analisar o processo da cristalização e como a microestrutura se apresenta (SAAD, 2017). Como pode ser visto na Figura 49, a distância entre as dendritas aumenta com a elevação do tempo de tratamento térmico. Assim, temos menos fases dendríticas se opondo a penetração do identador Vickers.

Outro fator é o aumento da cristalização da fase Silicato de Cálcio, que possui a menor dureza entre as fases identificadas. Como a fase de Silicato de Cálcio fica entre as dendritas e possui a menor dureza entre as fases presentes, isso irá fazer com que se tenha uma menor resistência à penetração do identador Vickers. Outro fator que pode estar influenciando na diminuição da dureza é o próprio tempo de tratamento térmico. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, possíveis tensões residuais podem estar sendo eliminadas das amostras e com isso diminui-se a dureza da vitrocerâmica (KESE *et al*., 2004; CHEN *et al*., 2018). Haja vista que as amostras não sofreram um processo de recozimento para a eliminação de tensões residuais (KAVOURAS; KOMNINOU; KARAKOSTAS, 2004). Assim, concomitantemente, a presença do Silicato de Cálcio, entre a fase dendrítica, e o distanciamento, entre as fases dendríticas, e uma eliminação de tensões residuais fez com que a dureza fosse diminuída para as amostras tratadas termicamente por 4 e 6 horas.

É importante esclarecer que um valor alto ou baixo de dureza não significa que um material é superior ao outro. A importância da dureza e outras propriedades mecânicas se correlaciona com a sua utilização. Se compararmos esses valores com o que temos na literatura podemos ver que o material produzido neste trabalho pode substituir vários sistemas vidro/vitrocerâmica/titanato, se o objetivo for obter um material com maior valor de dureza. Assim como Huang *et al*. (2020), que em seu trabalho produz vitrocerâmicas com alumina/alumínio titanato (Al_2O_3/YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) e Al_2O_3/GAP ($GdAlO_3$) para utilização em ambientes com alta temperatura, sendo que esses materiais possuem uma dureza de 1640 HV. Já no trabalho de Chen (2020) foi estudada a evolução microestrutural de Titanatos de Magnésio fabricado com vidros de bismuto. Foi obtido uma dureza entre 407 e 509 HV, essa variação de dureza foi alcançada com a adição de BaO e CaO no vidro de bismuto. Já Zhu *et al*. (2018) estudou o efeito da adição de TiO_2 na propriedade de vidros da família CaO-Al_2O_3-SiO_2 e obteve dureza que variam entre 628 e 923 HV, dependendo da temperatura de cristalização do material. Uma rápida investigação na literatura (ZHU *et al*., 2018; CHEN, 2020; HUANG *et al*., 2020), mostra que o material obtido neste trabalho possui uma dureza superior. E caso seja interessante obter um material com dureza superior, dureza superior que pode ser um requisito de projeto, este se mostra fácil de se obter. Dureza O vidro/vitrocerâmica Ca-Si apresentou os maiores valores de dureza Vickers entre os analisados neste trabalho.

4.1.10 Comportamento elétrico do Vidro Ca-Si

Para a realização dos ensaios de impedância, foram preparadas pastilhas cilíndricas com diâmetro de 10mm. Para os primeiros ensaios foram produzidas pastilhas prensadas usando uma prensa hidráulica uniaxial, a qual não permite um alto valor de pressão. Com o intuito de diminuir a porosidade das pastilhas, em um segundo momento, foram produzidas pastilhas em uma prensa isostática, na qual foi possível se obter pastilhas com uma menor porosidade. O Diagrama de Nyquist apresentado na Figura 50 (a), no qual temos as pastilhas preparadas com carregamento de 5,77 Mpa (baixa pressão), indica que está ocorrendo a diminuição da resistência do vidro Ca-Si, com o aumento do tempo de tratamento térmico. O que pode ser observado pela diminuição dos semicírculos com o aumento do tempo de tratamento térmico.

É interessante ressaltar que na Figura 50, com a escala normal do gráfico, não é possível observar os processos que ocorrem com o vidro Ca-Si tratado termicamente por 30 minutos, mas, ao aumentar a escala da imagem, consegue-se observar um semicírculo pequeno que indica alta movimentação de carga para este material. A presença desse pequeno semicírculo é uma indicação que existe uma contribuição resistiva relacionada à presença de grãos na vitrocerâmica. Sendo uma indicação de que esse material começou a se cristalizar (vidro/vitrocerâmica). Esse primeiro semicírculo não toca o eixo das ordenadas e sim forma um segundo semicírculo maior. A presença de dois semicírculos ocorre devido a contribuição do grão e contorno de grão na amostra (MURUGAN, 2001; RAMTEKE *et al*., 2019; 2021). O que está em concordância com a microscopia ótica (Figura 35), onde se vê que o material ainda possui uma fase cristalina e outra amorfa.

Em um primeiro momento, o vidro Ca-Si tratado termicamente por duas 2 horas apresenta um grande desvio dos pontos do semicírculo, o que leva a crer que poderia ter ocorrido algum erro de leitura, como contatos mal colocados no equipamento ou um erro de preparação do vidro. Porém, com a ampliação da imagem, pode-se ver que, no início das medidas (região de altas frequências), o diagrama tende a formar uma curva, como se fosse um minúsculo semicírculo, que é seguido por uma dispersão aberta, o que possivelmente seria um segundo semicírculo malformado. Esse comportamento, provavelmente, está relacionado com a sua microestrutura. O primeiro semicírculo formado está relacionado com a resistência do grão do material e o segundo semicírculo está relacionado com a resistividade do contorno de grão. Para baixas frequências tem-se uma dispersão aberta dos pontos, o que pode indicar um processo de condução eletrônica relacionado a fase Wollastonita (NIMASHA *et al*., 2020).

As demais medidas apresentam um perfil mais aberto e não permite enxergar o tamanho real deste semicírculo, ou mesmo que este se formaria, caso fossem realizadas medidas em frequências ainda menores. Entretanto, pode ser observado que com o aumento do tempo de tratamento térmico, existe uma tendência dos semicírculos a diminuírem. Essa tendencia de diminuição do semicírculo pode ser um indício de que o material está tendo uma maior condução, que pode ser devido à redução a barreiras que se opõe à condução dos portadores de carga. Neste caso, o aumento do tempo de tratamento térmico diminui a porosidade da amostra,

aumentando a condução elétrica (AHN; KIM, 2013; BARRÈS *et al*., 2017). Esse aumento de condução pode ser devido ao aumento da cristalização da fase de Titanato de Cálcio (COX; TREDGOLD, 2002), o que ocorreu com o aumento do tempo de tratamento térmico (Tabela 3). Na Tabela 7 podemos observar que para frequências em 1kHz temos uma diminuição da resistência da pastilha com o aumento do tempo de tratamento térmico. Além do mais, tem-se uma diminuição do módulo de impedância com o aumento do tempo de tratamento térmico. Podemos correlacionar a diminuição com a redução de porosidade das amostras e com o aumento da fase Titanato de Cálcio presente na amostra. É relevante observar que para as amostras tratadas termicamente por 4 e 6 horas temos valores de resistividade próximos, o que se relaciona com as fases presentes identificadas pelo refinamento de fases pelo Método de Rietveld e sua microestrutura identificada na análise microestrutural.

Para as pastilhas preparadas com carregamento de 3,85 GPa (alta pressão), o padrão do comportamento elétrico se modifica (Figura 50 (b)). Quando expostos a alta pressão, a amostra tratada termicamente pelo período de trinta minutos, o material tende a se comportar de maneira mais condutora, enquanto para o material fabricado a baixas pressões, o inverso é observado. As amostras que foram tratadas termicamente pelo período de 2, 4 e 6 horas (alta pressão) possuem comportamento que demonstrar ter um maior valor de impedância (resistência e reatância). Isso pode ser explicado pela contribuição da impedância, a qual pode estar associada a modificação da microestrutura da amostra, pois os grãos, contorno de grão, fases presentes (amorfas ou não) e defeitos que a amostra possui, influenciam diretamente na resposta elétrica do material. (HAIBO *et al*., 2017; RACHED *et al*., 2021).

Figura 50 - Diagrama de Nyquist obtido para o vidro Ca-Si preparado a 960ºC. Em (a) tem-se o material preparado em baixas pressões. Em (b) tem-se o material preparado em altas pressões e (c) ampliação de região de interesse.

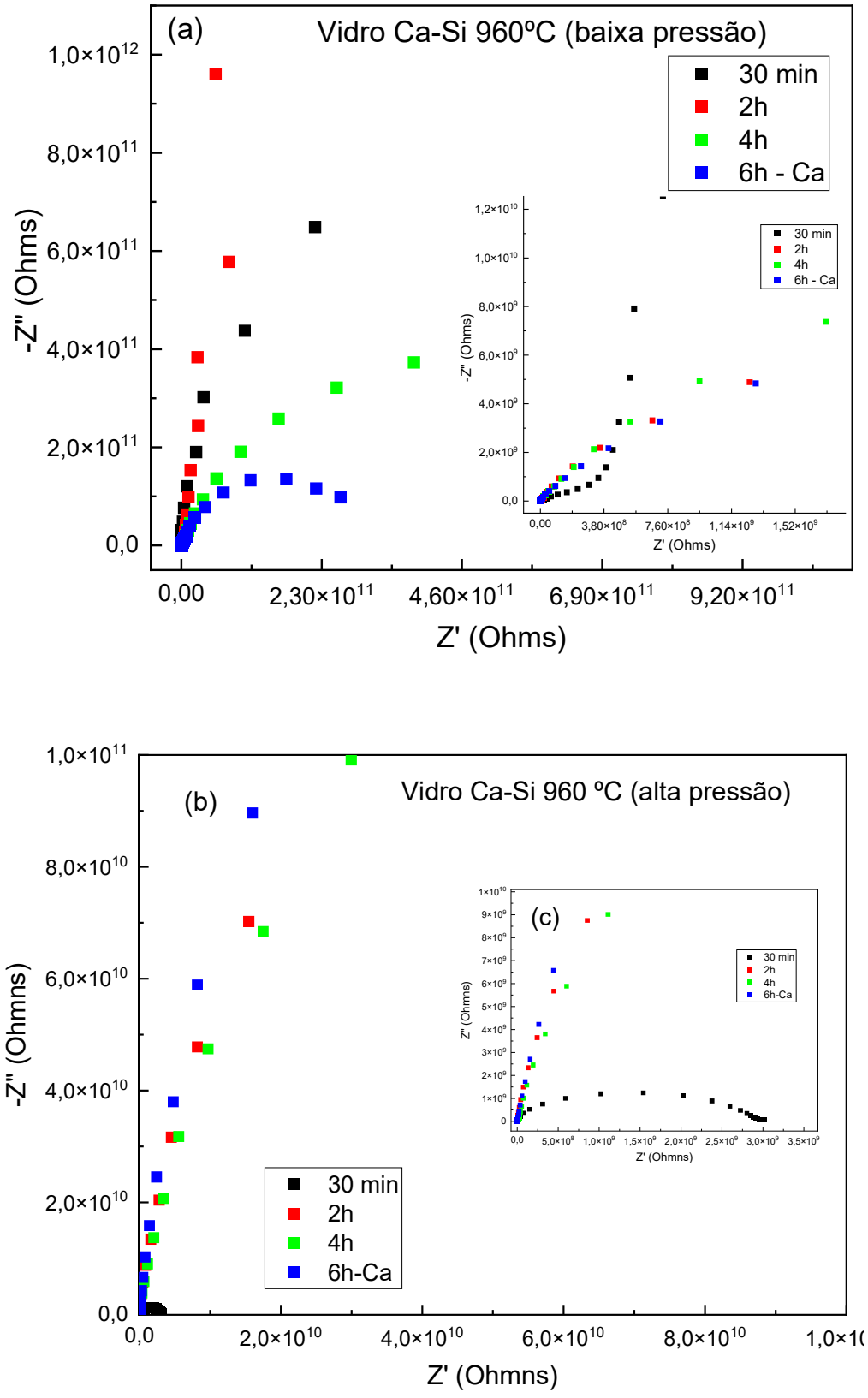


Tabela 7 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ca-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/960ºC	3,85 x10^{6}	6,33 x10^{7}	6,71 x10^{11}
2 h/960ºC	2,01 x10^{6}	2,79 x10^{7}	5,22 x10^{11}
4 h/960ºC	1,46 x10^{6}	3,04 x10^{7}	8,89 x10^{9}
6 h/960ºC	1,33 x10^{6}	3,06 x10^{7}	2,16 x10^{10}

Na Tabela 8 podemos observar que para frequências em 1 kHz e 100 Hz temos uma diminuição da resistência da pastilha com o aumento do tempo de tratamento térmico para as amostras tratadas termicamente por 30 minutos e 2 horas. Essa diminuição da resistência está associada ao aumento da cristalização da amostra. Já para a amostra tratada termicamente por 4 e 6 horas a sua resistividade aumenta. Esse comportamento pode estar relacionado com a fase wollastonita e Titanita identificada no DRX. Para as amostras tratadas termicamente por 4 e 6 horas temos o aumento da fase Titanato de Cálcio e diminuição da fase Titanita e desaparecimento da fase Wollastonita. Durante esse processo, a dissociação das duas fases (Titanita e Wollastonita) está criando impedimentos ao transporte de carga, o qual pode ter aumentado a resistência das pastilhas. O que não foi observado para as pastilhas produzidas a baixa pressão, devido a presença de poros, o qual acaba mascarando (aumentado) a resistência do material e assim não foi notado este comportamento (XIAO *et al*., 2020).

Tabela 8 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ca-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

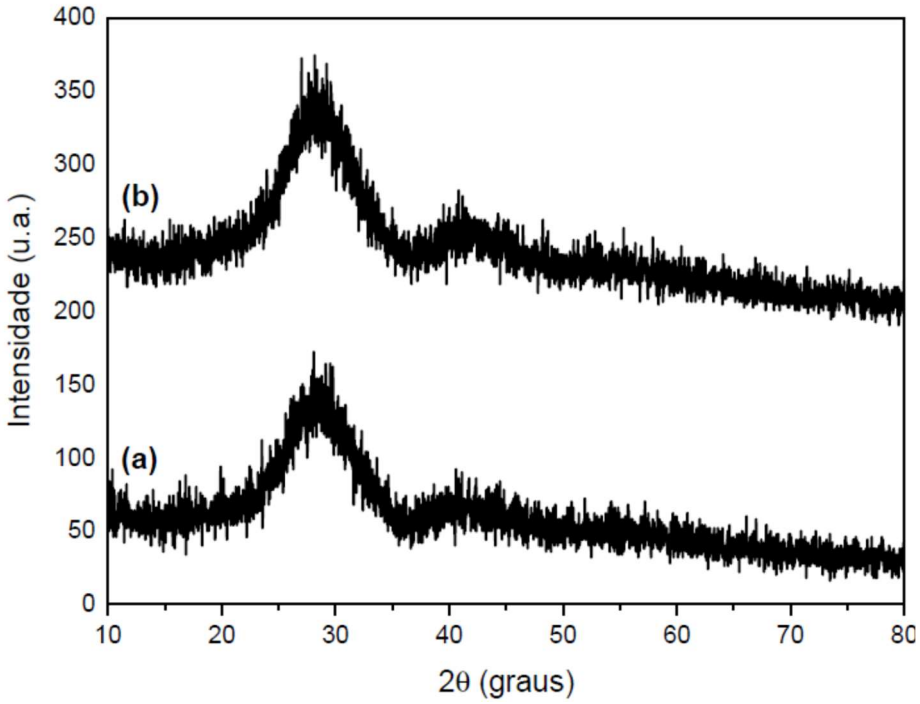
	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/960ºC	5,34 x10^{5}	1,75 x10^{7}	3,02 x10^{9}
2 h/960ºC	3,47 x10^{5}	6,15 x10^{6}	6,45 x10^{11}
4 h/960ºC	3,03 x10^{6}	2,96 x10^{7}	5,66 x10^{11}
6 h/960ºC	7,06 x10^{5}	1,34 x10^{7}	9,37 x10^{11}

4.2 Vidro Ba-Si

4.2.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro Ba-Si

A Figura 51 apresenta os padrões DRX da amostra do Vidro Ba-Si, a banda larga (BOCCACCINI, op.cit.), localizada em torno de 25º, é característica de materiais não cristalinos (sem ordem de longo alcance), o que confirma que o vidro Ba-Si possui uma estrutura amorfa. No difratograma é possível observar que as amostras que foram processadas para formar a frita e a amostra vertida no alvo metálico são amorfas.

Figura 51 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro Ba-Si (b).



4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para confirmar a formulação do vidro produzido, a Tabela 9 apresenta a análise química semiquantitativa do vidro Ba-Si via espectrometria de FRX. É possível observar que as porcentagens dos óxidos constituintes do vidro são muito próximas das porcentagens da formulação proposta. Como comentado para a o vidro Ca-Si, o aumento da quantidade de Al e a diminuição de Ba, Si e Ti em relação à formulação, provavelmente, estão relacionadas ao já mencionado processo de difusão entre o

cadinho de Al_2O_3 de alta densidade e os precursores fundidos. Para esse vidro foi encontrado mais alumina em sua composição, o motivo é que a presença de BaO aumenta o ataque químico contra o cadinho de alumina (LICCI; FRIGERI; SCHEEL, 1991).

Tabela 9 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro Ba-Si depositado no molde metálico e frita.

	Composição Proposta (%P)	**Composição encontrada no molde metálico (%P)**	**Composição encontrada na Frita (%P)**
BaO (%)	47,50	46,924	46,834
SiO_2 (%)	23,75	21,350	21,210
TiO_2 (%)	23,75	22,425	22,52
Al_2O_3 (%)	5,00	8,234	8,145
SO_3 (%)		1,028	1,025
K_2O (%)		0,012	0,011
Fe_2O_3 (%)		0,018	0,017
Fe_2O_3 (%)		0,003	0,003

4.2.3 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro Ba-Si

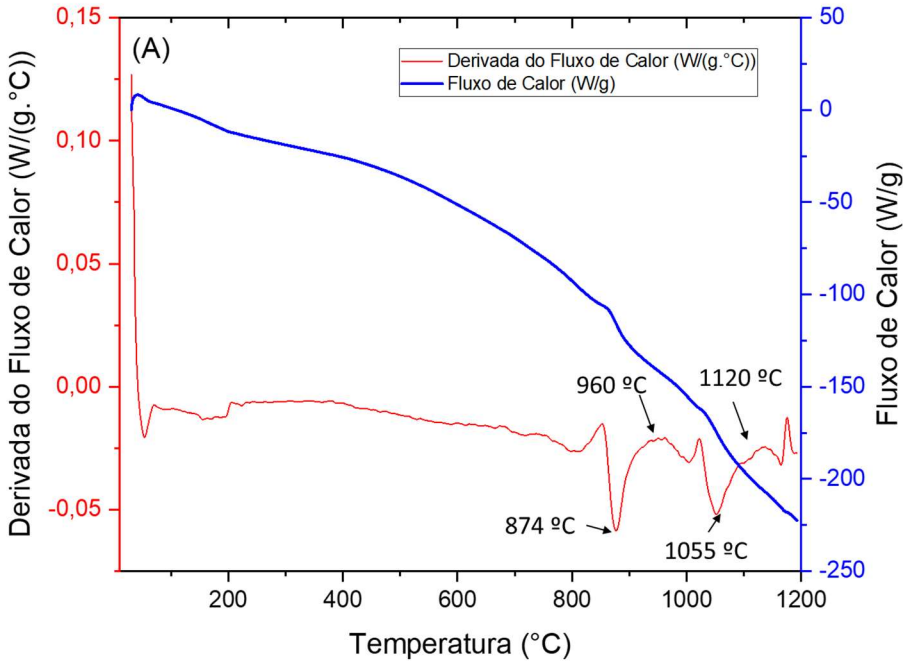
O vidro Ba-Si foi submetido à análise térmica até 1200ºC em uma razão de aquecimento de 10ºC/min (Figura 52) para a determinação da temperatura de cristalização. Com essa temperatura definida, foi possível, então, determinar a temperatura na qual será realizado o tratamento térmico para a cristalização do material para se obter os vitrocerâmicos. É possível observar apenas três variações consideráveis no fluxo de calor, uma referente à reação endotérmica em torno de 40ºC, relacionada à dessorção de água na superfície do material vítreo, e duas outras reações reação exotérmica em 864ºC e 1022ºC, relacionadas à cristalização do vidro (T_p).

Não foi possível observar uma separação definida nos picos de cristalização, o que sugere que ou apenas uma fase foi cristalizada ou as energias de ativação das fases que foram cristalizadas são próximas (ZHENG, op cit). O primeiro pico de cristalização em 864ºC e o segundo pico em 1022ºC, sendo que eles estão na faixa de temperaturas onde, geralmente, há cristalização dos vidros de perovskitas de titanato de alcalino-terrosos, que é de 730 e 1000ºC, como verificado para os sistemas $2BaO{\cdot}TiO_2{\cdot}2SiO_2$ (RODRIGUES *et al*., 2013), 33,33 BaO, 16,66 TiO_2, 50,00 SiO_2

(OCHI; MEGURO; KAKEGAWA, 2006), $SrO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}La_2O_3$ (THAKUR *et al*., 1997), $SrO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}Bi_2O_3$ (THAKUR *et al*., 1997), $SrO\text{-}TiO\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}CoO$ (THAKUR *et al*., 1995), e $SrO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}B_2O_3\text{-}K_2O$ (THAKUR *et al*., 2002).

Desta forma, foram fixadas duas temperaturas arbitrárias, logo acima dos picos de cristalização, e o vidro Ba-Si foi posteriormente tratado termicamente para a produção das vitrocerâmicas. Este tratamento tem como objetivo cristalizar o vidro até que as fases presentes sejam detectáveis por microscopia ou DRX (BRADTMÜLLER op. cit). Foi arbitrado como temperatura de patamar térmico 960ºC e 1120ºC e os tempos de permanência são: 30 minutos, 2 horas, 4 horas e 6 horas.

Figura 52 - Termogramas Vidro Ba-Si com taxa de aquecimento de 10°C/min.



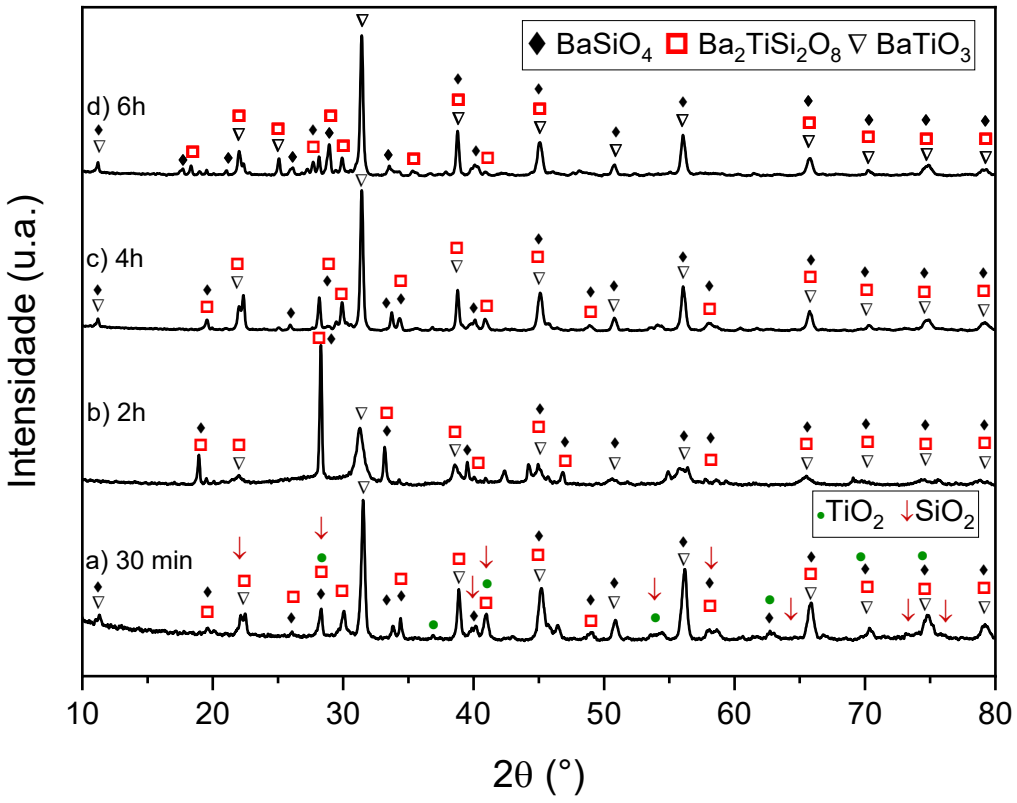
4.2.4 Investigação Estrutural das fases por Difração de Raios X (DRX)

4.2.4.1 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C

A Figura 53 mostra os padrões de DRX para as amostras vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro Ba-Si (depositado no alvo) tratado no patamar térmico de 960ºC durante o tempo de (a) 30 min, (b) 2 horas, (c) 4 horas, e (d) 6 horas. As amostras tratadas termicamente por 30 min, 4 horas e 6 horas apresentaram como fase principal o $BaTiO_3$ cúbico (Titanato de Bário) (PDF 89-2475) bem cristalizado. Já

para a amostra tratada termicamente por 2 horas tem-se como fase principal a $Ba_2TiSi_2O_8$ tetragonal (Fresnoita) (PDF 81-2205).

Figura 53 - Difratograma do vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d).



Os padrões indexados para identificação das fases encontradas no difratograma são apresentados na Figura 53 e detalhados na Tabela 10.

Tabela 10 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC.

Tratamento Térmico	Identificação do Material	Número da Ficha	Sistema Cristalino
30 minutos	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico
2 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	SiO_2	83-542	Hexagonal
	TiO_2	1-1292	Tetragonal
4 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico
6 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico

Na Figura 53, para os diferentes tempos de tratamento térmico, nota-se que o halo, que indica a fase amorfa observada na Figura 51, diminui e os picos que

mostram fases cristalinas começaram a surgir, sendo que tal fato é uma indicação de que o material está cristalizando. Isso ocorre porque o tratamento térmico favorece a formação das fases cristalinas e o ordenamento estrutural do material vítreo (SHI *et al*., 2019; KULLBERG; LOPES; MONTEIRO 2017).

Para o vidro de Ba-Si (alvo) tratado termicamente a 960ºC por 30 minutos, pode-se constatar que ocorreu a formação da fase $BaTiO_3$ (PDF 89-2475). A fase SiO_2 (PDF 83-542) exibe indícios da sua presença, porém, no difratograma, os picos são bem menores se comparados com o pico do Titanato de Bário.

Para o Vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC por 2 horas (Figura 53 (b)) foi possível verificar que os picos do $BaTiO_3$ não se mostram tão definidos se comparados com o tratamento térmico de 30 minutos (Figura 53 (a)). Além disso, os picos fase de SiO_2 diminuem se contrastada com o tratamento térmico feito por 30 minutos. A terceira fase identificada foi a fresnoita (PDF 81-2205), fase que nessa temperatura de cristalização é metaestável (TEIXEIRA *et al*., 2014).

Com o tratamento de 4 horas, os picos da fase fresnoita diminuíram, o que fica evidente no difratograma (Figura 53 (c)). A fase do BT continua presente, porém, seus picos aumentaram, indicando uma formação preferencial da fase BT.

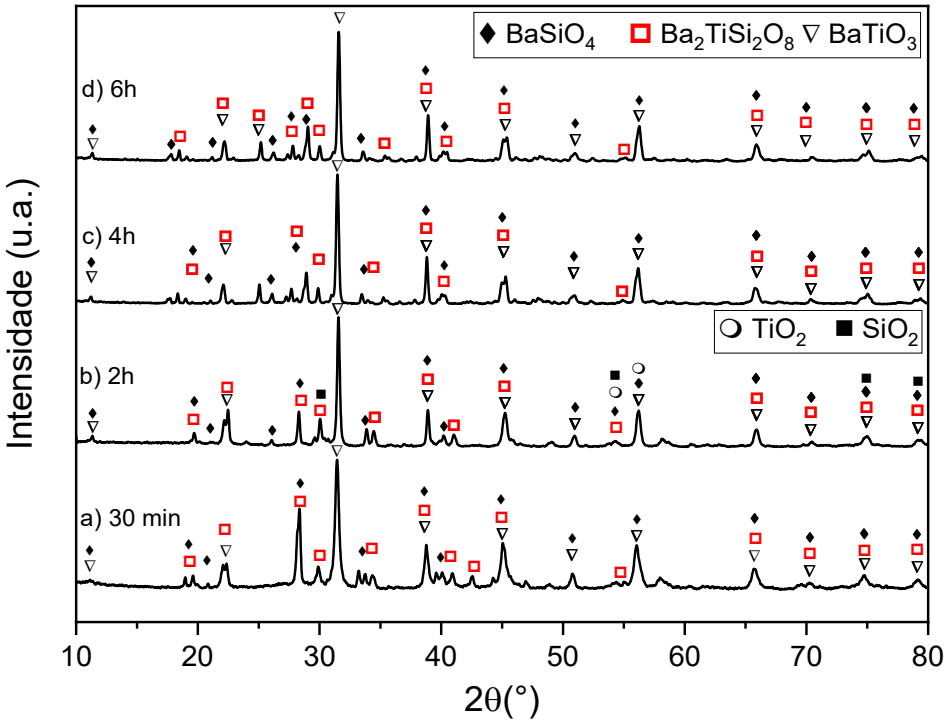
Para o tratamento de 6 horas, tem-se a presença da fase fresnoita, porém os seus picos diminuem, o que pode ser uma indicação que essa fase é metaestável. Além disso os picos do Titanato de Bário e do Silicato de Bário aumentam. Indicando uma cristalização preferencial destas fases. O que será confirmado posteriormente pelo refinamento de estrutura pelo método de Rietveld.

4.2.4.2 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC

Os padrões de DRX para a amostra vitrocerâmica Ba-Si (alvo) tratado no patamar térmico de 1120ºC durante o tempo de (a) 30 min, (b) 2 horas, (c) 4 horas, e (d) 6 horas podem ser vistos na Figura 54. Comparando o difratograma da Figura 53 e da Figura 54 pode-se observar que as mesmas fases estão presentes. A única diferença encontrada é que para a amostra tratada termicamente por 2 horas, a fase principal é o $BaTiO_3$ cúbico, diferentemente da amostra tratada termicamente por 2 horas no patamar de 960ºC. Assim, podemos dizer que com o aumento da temperatura de patamar térmico para 1120ºC, a fase predominante para todas as amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 1120ºC é do $BaTiO_3$

cúbico. Com as informações que foram obtidas pelo refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, que será discutido posteriormente, pode-se dizer que para esse patamar de temperatura ocorre a formação preferencial da fase de Titanato de Bário.

Figura 54 - Difratograma do vidro Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d).



Os padrões indexados para identificação das fases encontradas no difratograma apresentados na Figura 54 são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Padrões indexados para identificação das fases do vidro Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC.

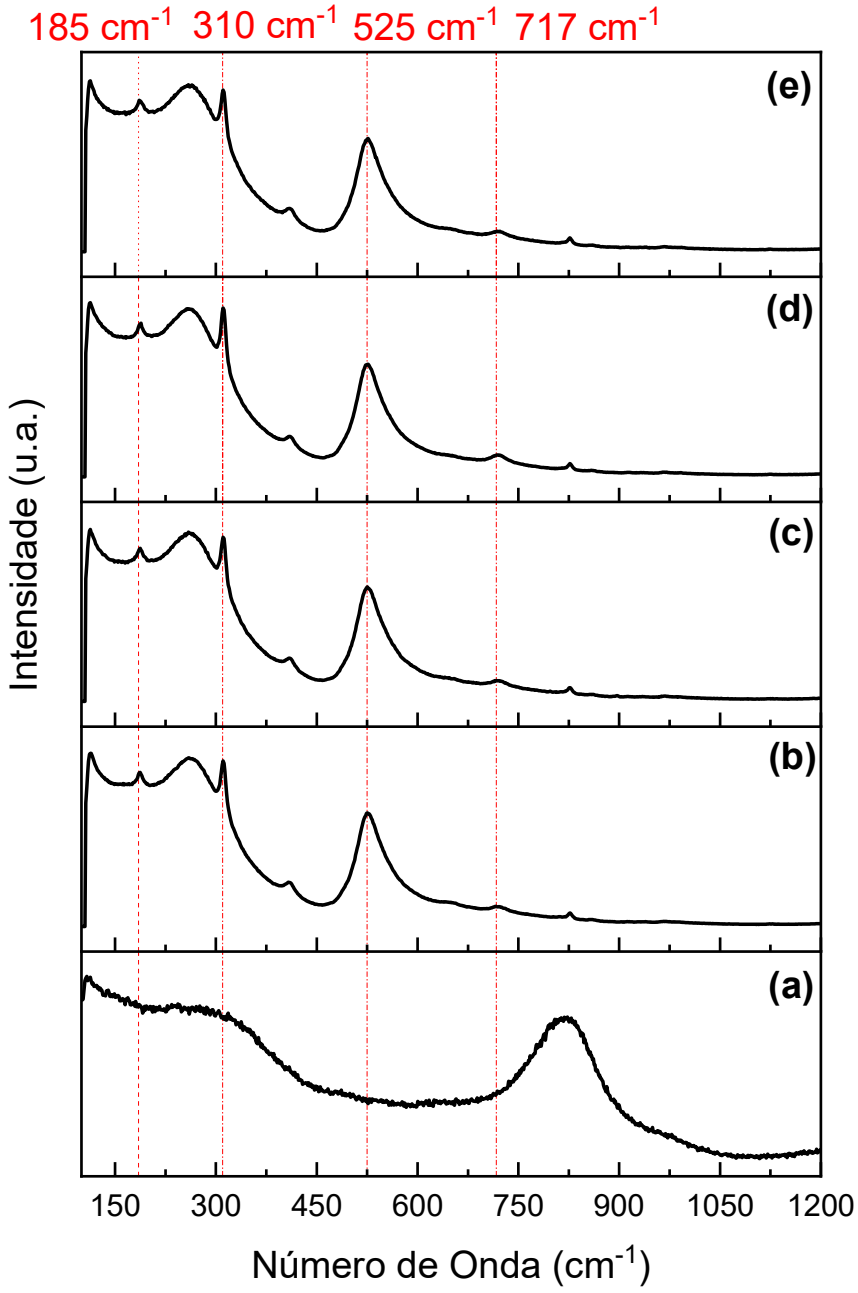
Tratamento Térmico	Identificação do Material	Número da Ficha	Sistema Cristalino
30 minutos	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico
	SiO_2	83-542	Hexagonal
2 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico
	SiO_2	83-542	Hexagonal
	TiO_2	1-1292	Tetragonal
4 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico
6 horas	$BaTiO_3$	89-2475	Cúbico
	$Ba_2TiSi_2O_8$	81-2205	Tetragonal
	Ba_2SiO_4	5-580	Ortorrômbico

4.2.5 Espectros Micro-Ramam do Vidro Ba-Si

4.2.5.1 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C

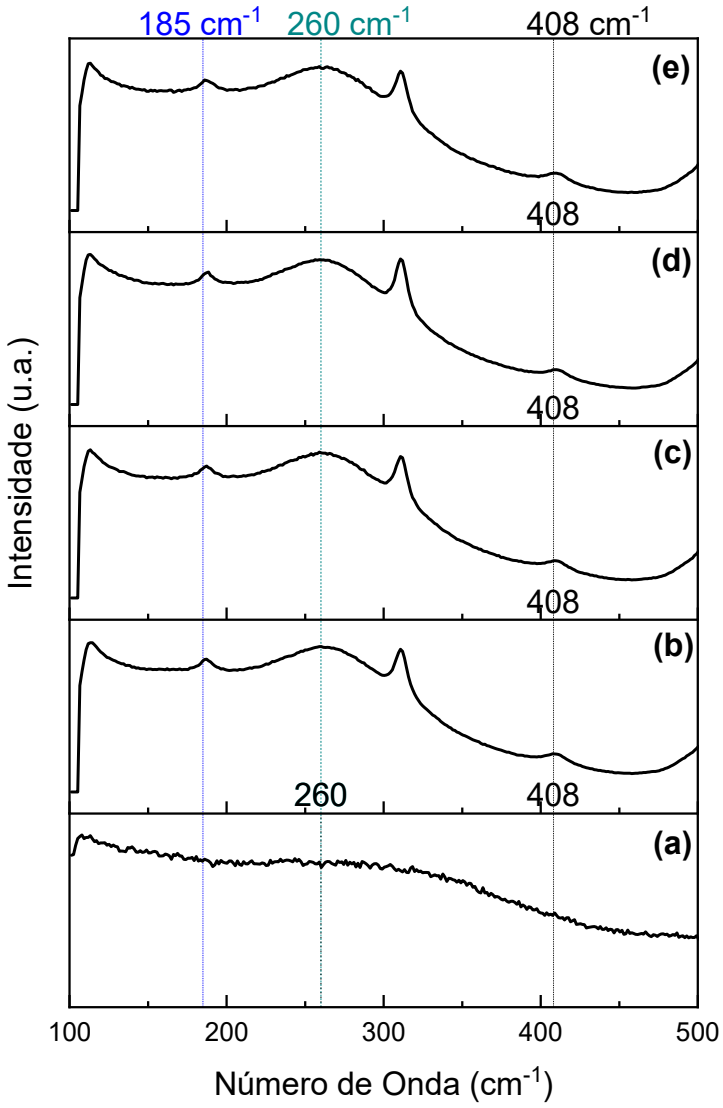
Os espectros micro-Raman do vidro e da vitrocerâmica Ba-Si sem tratamento térmico e após tratamento térmico na temperatura de patamar 960ºC no intervalo de tempo de 30 min, 2 horas, 4 horas e 6 horas são apresentados na Figura 55. Pode-se observar que os espectros obtidos do vidro Ba-Si sem tratamento térmico não estão bem definidos, o que indica uma desordem estrutural de médio e longo alcance, característica de um material amorfo. Os espectros obtidos para a amostra tratada por 30 min, 2, 4 e 6 horas são parecidos, indicando uma equivalência da ordem a curto alcance para as amostras analisadas. De acordo com a literatura, as bandas em 185, 310, 525, e 717 cm^{-1}, confirmam a presença do Titanato de Bário, representando o modo vibracional relacionado ao Titanato de Bário cúbico (SOUZA, 2011; ZAIREEN *et al*., 2020; FILIPOVIĆ *et al*., 2020). A banda em 310 cm^{-1} indica que o Titanato de Bário é cúbico (HAYASHI; NAKAMURA; EBINA, 2013).

Figura 55 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e).



Uma banda bem acentuada em torno de 185 cm^{-1} para vitrocerâmica Ba-Si é atribuída ao acoplamento anarmônico causado por impurezas, stress ou defeitos da rede (Figura 56). A posição desta banda pode variar para valores ligeiramente maiores de deslocamento Raman, quando as partículas apresentam tamanhos de poucos nanômetros (CHO, 1998). As bandas em 260 e 408 cm^{-1} (Figura 56) são atribuídas aos modos de flexão O-Ti-O e modo torsional Ti-O, respectivamente. (ZHENG, 2016; CAVALCANTE *et al*., 2008).

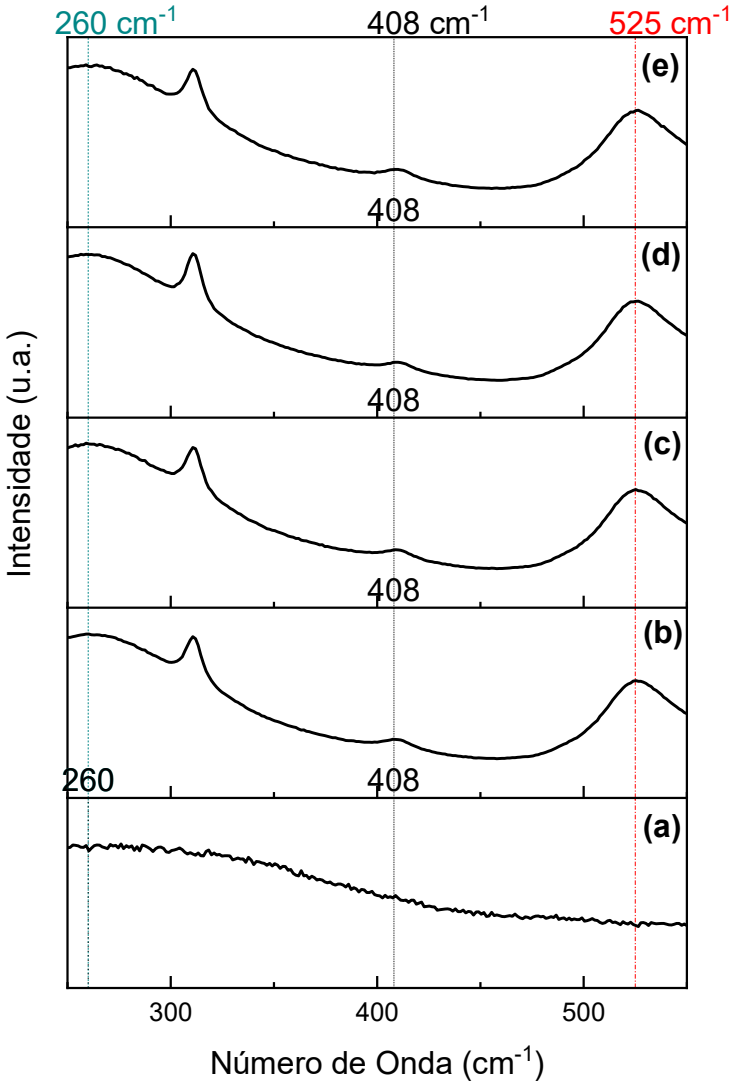
Figura 56 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e).



Os modos vibracionais do grupo Si_2O_5 podem ser observados entre 250 e 600 cm^{-1} e acabam se sobrepondo com os modos vibracionais relacionados à fase Titanato de Bário.

Já o alargamento dos espectros observados na Figura 57 (260 cm^{-1}, 310 cm^{-1} e 525 cm^{-1}) é devido a sobreposição dos espectros da fresnoita (GABELICA; TARTE, 1981). Para a fresnoita, tem-se bandas em 207 cm^{-1}, 226 cm^{-1}, 272 cm^{-1} (MAYERHÖFER; DUNKEN, 2001), os quais acabam alargando a banda identificado de 260 cm^{-1} (Titanato de Bário). Outra banda que sofreu alargamento, foi o de 310 e 525 cm^{-1} (Titanato de Bário), devido a existência de outra banda em 318 e 542 cm^{-1}, respectivamente relacionado a fase fresnoita.

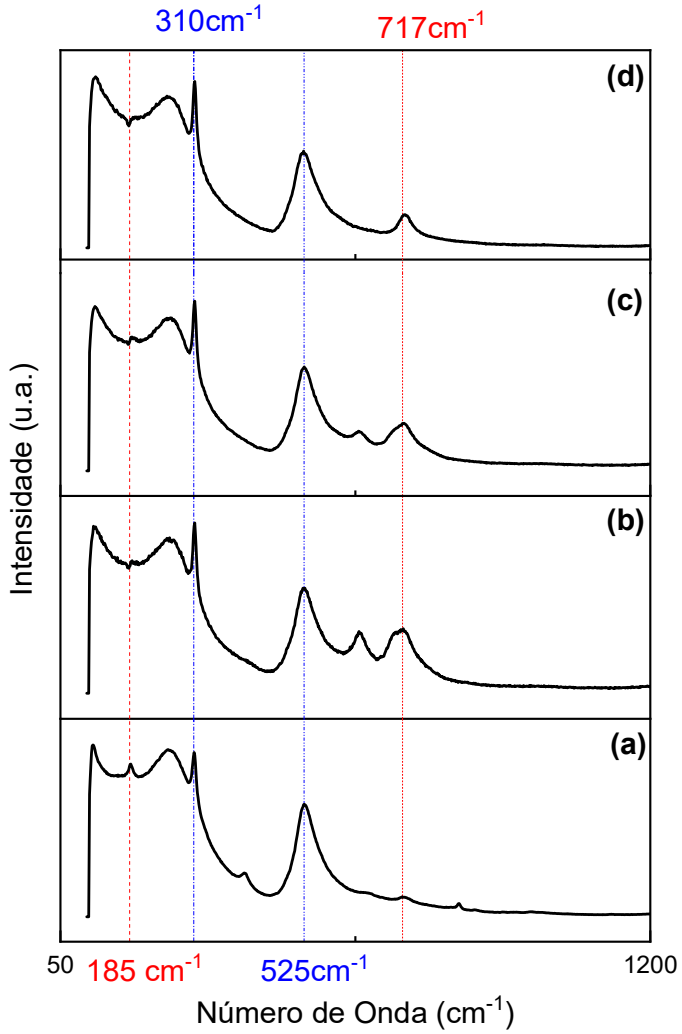
Figura 57 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si sem tratamento térmico (a); tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min (b); 2h (c); 4h (d) 6h (e).



4.5.2.2 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC

Os espectros micro-Raman das amostras da vitrocerâmica Ba-Si após tratamento térmico na temperatura de patamar 1120ºC no intervalo de tempo de 30 min, 2 horas, 4 horas e 6 horas são apresentados na Figura 58. Nestes espectros também se verifica as bandas características já discutidas anteriormente (185, 310, 525, e 717 cm^{-1}). Assim, tem-se os espectros representando o modo vibracional relacionado ao Titanato de Bário cúbico (SOUZA, 2011; ZAIREEN *et al*., 2020; FILIPOVIĆ *et al*., 2020). A banda em 310 cm^{-1} indica que o Titanato de Bário é cúbico (HAYASHI; NAKAMURA; EBINA, 2013).

Figura 58 -Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si tratadas a 1120ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); 4h (c) 6h (d).

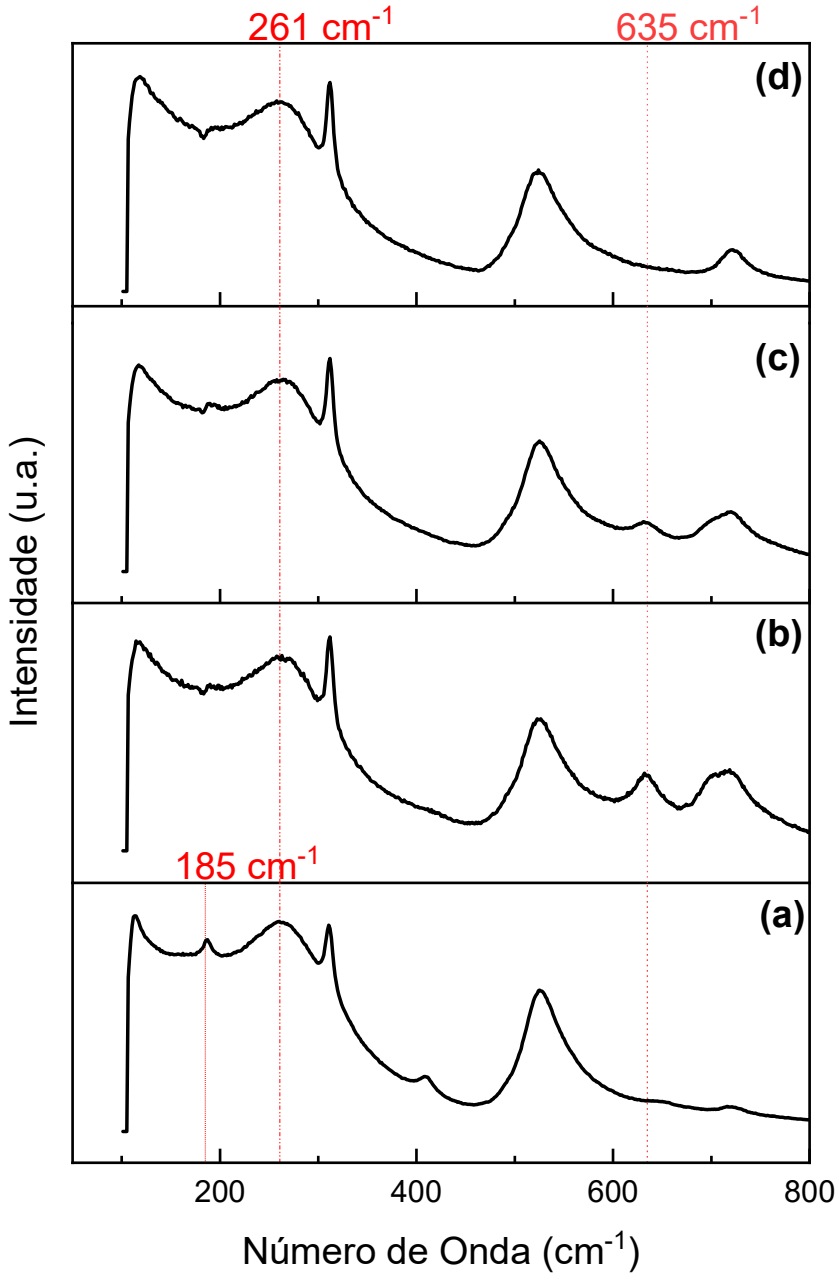


Na Figura 59 é possível observar uma banda em 635 cm^{-1}, o qual não foi observado para as amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 960ºC. As bandas em 261 e 635 cm^{-1} são atribuídas aos modos de flexão O-Ti-O e à vibração de alongamento simétrico do Ti–O, respectivamente. (ZHENG *et al*., 2016; CAVALCANTE *et al*., 2008). Como pode ser observado, a banda de 635 cm^{-1} é mais intenso para a amostra tratada termicamente por duas horas, na qual se identificou a presença da fase rutilo pelo DRX. Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 4h, essa banda diminuiu, não sendo possível observá-lo no tempo de tratamento térmico de 6h. Foi possível identificar a presença da fase rutilo para a amostra tratada termicamente por 2 horas. E com o consequente aumento da fase de Titanato de Bário para as amostras tratadas em tempos mais longos (4h e 6h), o rutilo é consumido, pois cristaliza-se uma maior porção da fase de Titanato de Bário. Também é possível

notar na Figura 59 que a banda de 310 cm^{-1} fica mais intenso, o que é um indicativo do aumento da cristalização da fase de Titanato de Bário.

É importante observar que apenas para a amostra tratada termicamente por 30 minutos aparece a banda em 185 cm^{-1}. Essa banda está relacionado ao acoplamento anarmônico causado por impurezas, stress ou defeitos da rede. Possivelmente, com o patamar de temperatura maior, foi possível eliminar stress na rede cristalina através do tratamento térmico (Recozimento).

Figura 59 - Espalhamento micro-Raman das amostras vidro Ba-Si tratadas a 1120ºC pelo tempo de: 30min (a); 2h (b); 4h (c) 6h (d).



4.2.6 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld

A Figura 60 apresenta os difratogramas com o refinamento de estrutura para as amostras do vidro Ba-Si tratado termicamente a 960ºC durante 4 e 6 horas, os resultados com as porcentagens das fases e os parâmetros de convergência para estas mesmas amostras estão resumidos na Tabela 12. Para estas amostras, foi possível identificar a coexistência das fases $BaTiO_3$ cúbico (CIF 4124842), $Ba_2TiSi_2O_8$ tetragonal (CIF 1007234) e Ba_2SiO_4 ortorrômbico (CIF 1542181). Com a elevação do tempo de tratamento, há um aumento na porção de $BaTiO_3$, que vai de 14,18% para 22,86%, seguido de um aumento da fase Ba_2SiO_4 (26,41% para 40,44%), ambos em detrimento da diminuição da fresnoita (59,41% para 36,70%).

Não foi possível realizar o refinamento para a amostra tratada por 2 horas no patamar de tratamento térmico de 960ºC, pois esta possui uma grande porção de fase amorfa, inviabilizando, assim, a convergência durante a aplicação do MR, apesar de ser possível confirmar, por meio dos difratogramas, a existência das fases $BaTiO_3$, $Ba_2TiSi_2O_8$, Ba_2SiO_4, TiO_2 e SiO_2. Percebe-se também que, para as amostras nas quais foi possível realizar o refinamento, os valores de χ^2 foram altos (6,508 – 2 horas e 6,575 – 4 horas), provavelmente em decorrência da persistência da fase amorfa, em menores porções, que prejudicam a convergência durante o refinamento. Logo, pode-se supor que há formação de material vitrocerâmico em todos os tempos de tratamento nas amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 960ºC. Contudo, tanto as porções cristalinas quanto as porções amorfas são instáveis nesta temperatura e dependem do tempo adotado.

Figura 60 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ba-Si tratado termicamente a 960 ºC. Durante 4 horas (a) e 6 horas (b).

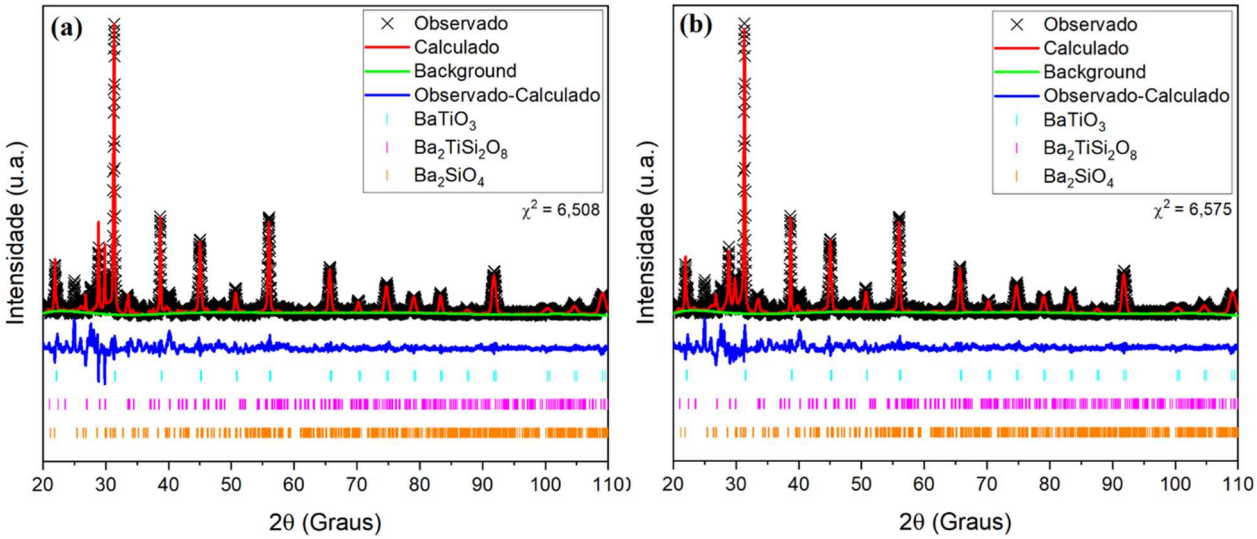


Tabela 12 - Porcentagens das fases estimadas pelo refinamento de estrutura para a vitrocerâmica Ba-Si tratada termicamente. Os parâmetros de convergência estão indicados.

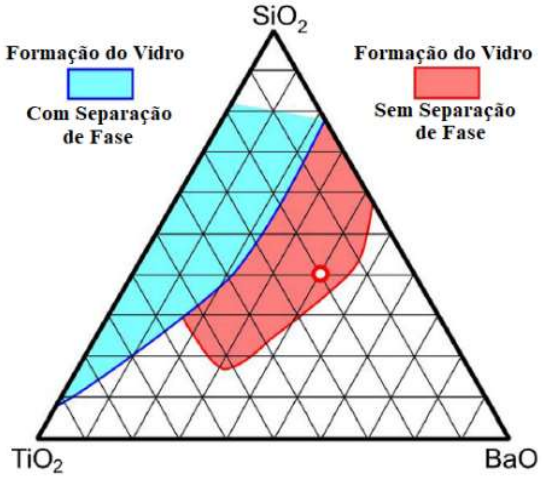
Amostra	**Fases Identificadas (%)**					**Parâmetros de Convergência**		
	$BaTiO_3$ (Titanato de Bário	$Ba_2TiSi_2O_8$ (Fresnoita)	$Ba_2TiSi_2O_8$ (Fresnoita)	SiO_2 (Quartzo)	Ba_2SiO_4 (Silicato de Bário)	R_{WP} (%)	R_{EXP} (%)	χ^2
Ba 960ºC 2h*	OK	OK	OK	OK	--	--	--	--
Ba 960ºC 4h	14,18	59,41	--	--	26,41	12,83	5,03	6,508
Ba 960ºC 6h	22,86	36,70	--	--	40,44	13,87	5,41	6,575
Ba 1120ºC 2h	40,63	27,84	16,62	5,41	9,50	18,03	6,01	9,003
Ba 1120ºC 4h	59,65	31,34	--	--	9,01	11,56	4,57	6,404
Ba 1120 ºC 6 h	68,07	19,82	--	--	12,11	11,19	4,49	6,211

*Não foi possível realizar o refinamento desta amostra, pois ela apresentou grande porção de fase amorfa. Sem levar a parte amorfa em consideração, não há convergência, independentemente dos parâmetros de refinamento adotados. As fases identificadas estão marcadas com “OK”, sem haver atribuição das porcentagens das mesmas.

Principalmente para a fase $Ba_2TiSi_2O_8$, esta instabilidade pode ser entendida por meio do diagrama de fases ternário BaO-TiO_2-SiO_2 (Figura 61). Neste diagrama, é possível verificar que o intervalo estequiométrico para a obtenção da fresnoita é bem limitado, ou seja, a mínima variação estequiométrica, seja pela adição dos óxidos

componentes ou pela migração de espécies durante o tratamento térmico, podem acarretar transformações de fases.

Figura 61 - Diagrama de fases ternário simplificado do sistema BaO-TiO2-SiO2 para formação de vidros com e sem separação de fases. O círculo vermelho marca a composição da fresnoita estequiométrica.



Fonte: Adaptada de Wisniewski *et al.*, 2018.

A Figura 62 apresenta os difratogramas com o refinamento de estrutura para as amostras da vitrocerâmica Ba-Si tratada termicamente a 1120 ºC durante 2, 4 e 6 horas. Os resultados, com as porcentagens das fases e os parâmetros de convergência para estas mesmas amostras, também estão resumidas na Tabela 12. É possível notar que o aumento da temperatura adotado foi suficiente para aumentar a cristalização das fases presentes e reduzir a banda amorfa, sendo possível refinar a amostra tratada durante 2 horas, que ainda apresenta as fases $BaTiO_3$ (40,63%), $Ba_2TiSi_2O_8$ (27,84%), Ba_2SiO_4 (16,62%), TiO_2 tetragonal (5,41% - CIF 1532819) e SiO_2 hexagonal (9,50% - CIF 8103726).

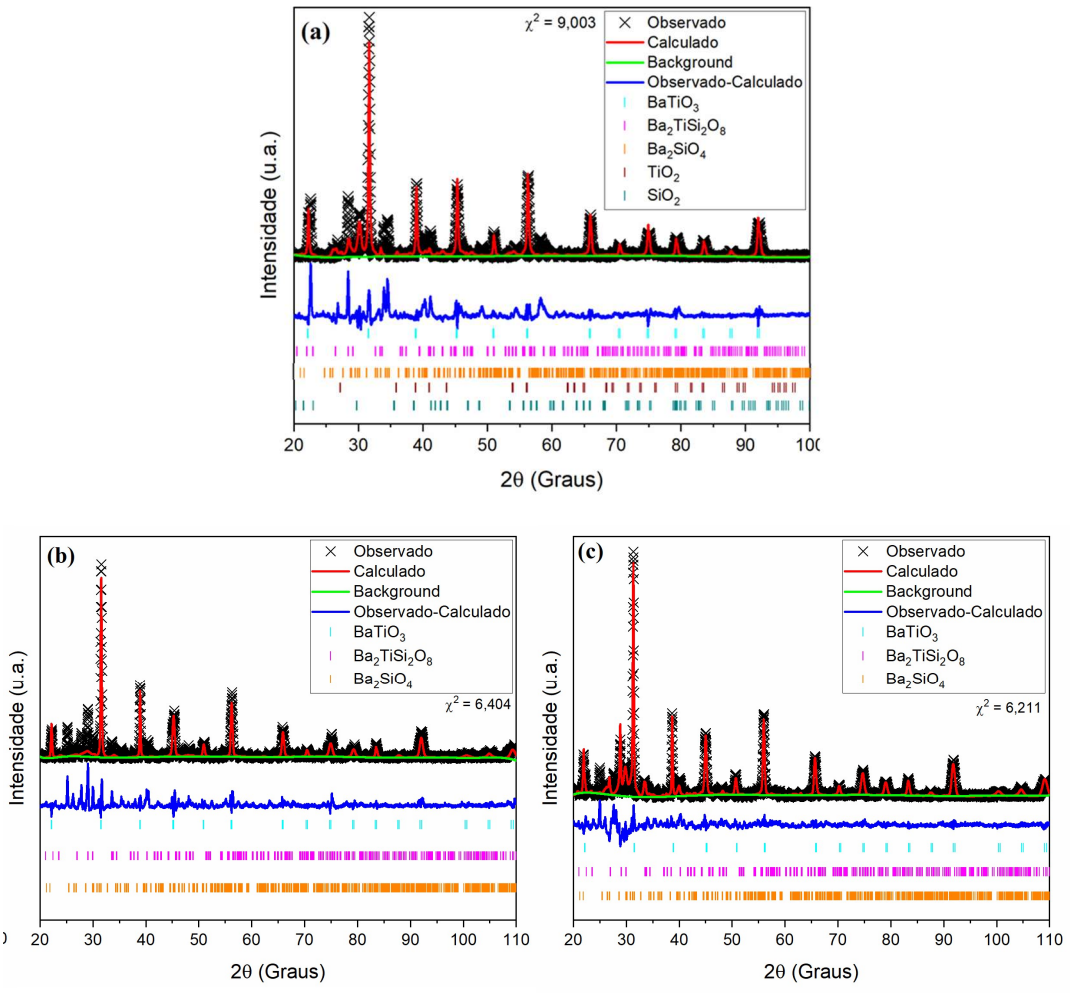
Para os tratamentos térmicos subsequentes, o comportamento é semelhante àquele apresentado pelas amostras tratadas em 960ºC, há um aumento do $BaTiO_3$ (59,65% para 68,07%) e do Ba_2SiO_4 (9,01% para 12,11%), em detrimento da diminuição da fresnoita (31,34% para 19,82%). Neste caso, foi possível obter maiores porções da fase $BaTiO_3$. Valores próximos de 1 para o χ^2 significam um ajuste ideal. Assim como discutido anteriormente (vidro Ca-Si), valores altos do χ^2 não são determinantes para a qualidade do ajuste de refinamento (BRIAN, op cit). Assim como no caso do vidro Ca-Si, os valores de χ^2 foram altos (9,003 – 2 horas, 6,404 – 4 horas e 6,211 – 6 horas). Esse valor alto é em parte decorrência da existência de fase amorfa

em menores porções, o que é indicado pela inclinação da flexão da linha *background* (Figura 58).

Uma outra possível causa do alto valor do χ^2, principalmente para a amostra tratada termicamente por 2 horas, pode estar relacionada a microestrutura em forma de agulha (Figura 68) presente. Embora tenha-se encontrado o elemento Al no mapeamento elementar por EDS (Figura 83), não foi possível identificar nenhuma fase relacionada com o elemento Al (DRX ou MR). Presumivelmente, essa fase acicular está interferindo no ajuste dos valores de χ^2 por ser uma fase metaestável, assim, não sendo possível reconhecê-la por DRX ou MR. Essa fase metaestável pode ser a fase *hexacelsian*, a qual será discutida posteriormente.

Vale ressaltar a importância de registrar estas porcentagens das fases, mesmo que sejam valores aproximados e que não levam em consideração a porção amorfa, pois elas podem nortear as discussões sobre as propriedades elétricas e mecânicas investigadas.

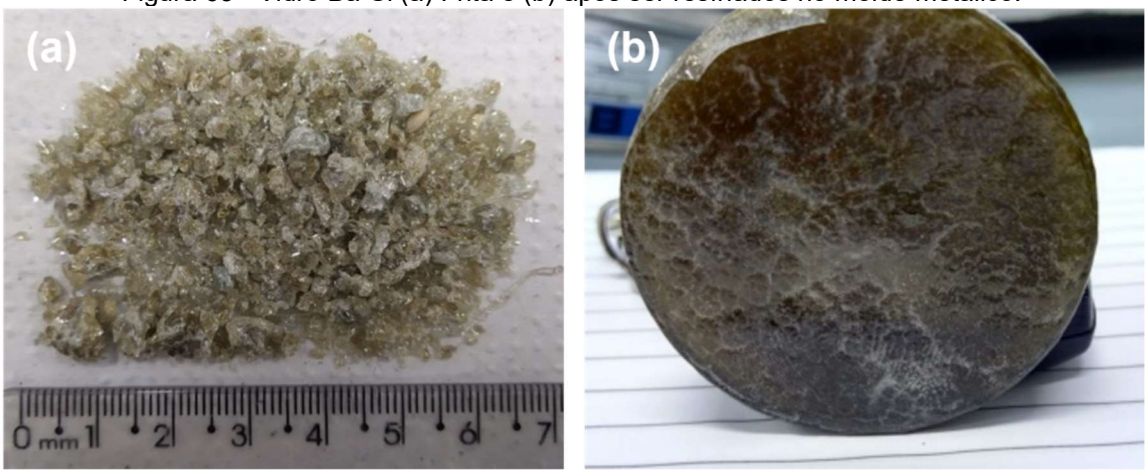
Figura 62 - Refinamento de estrutura da vitrocerâmica Ba-Si tratado termicamente a 1120ºC. Durante 2 horas (a), 4 horas (b) e 6 horas (c).



4.2.7 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro Ba-Si

Na Figura 63 (a) pode-se observar o vidro Ba-Si que foi resfriado rapidamente em água após sua fusão (frita) e o vidro Ba-Si que foi vertido no molde metálico após sua fusão (alvo) e depois carimbado (Figura 63 (b)). O Vidro Ba-Si possui uma cor amarelada, como nos vidros do sistema $BaO–TiO_2–SiO_2$ produzidos por Masai *et al*. (2007) e Boulay *et al*. (2014). Pode ser observado que a coloração da amostra resfriada no molde metálico é bem homogênea e se mostrou ser translúcida. Ademais, manteve a sua integridade, sem a presença de trincas ou de poros visíveis a olho nu.

Figura 63 - Vidro Ba-Si (a) Frita e (b) após ser resfriados no molde metálico.



4.2.7.1 Microscopia do Vitrocerâmica Ba-Si

O sistema $BaO-TiO_2-SiO_2$ é muito estudado para a para a obtenção da fase fresnoita. A fresnoita possui propriedades interessantes no campo da piezoeletricidade, óptica não linear e piroeletricidade (HALLIYAL *et al*., 1981; KIM *et al*., 2008). A maior dificuldade de se obter vidros com o sistema $BaO-TiO_2-SiO_2$ é sua alta taxa de cristalização. Sendo essa taxa de cristalização uma das mais altas para vidros inorgânicos e a mais alta para o sistema silicato, como reportado por Cabral (2013). O que torna um desafio produzir vidros dessa família através do processo de fusão.

Outra dificuldade encontrada é a influência da pressão parcial de oxigênio quando se trabalha na presença de SiO_2 e TiO_2. No trabalho de Rickers e Humemel (1951), foi reportado que em algumas das composições de vidros estudadas por eles

foi encontrada a presença de rutilo na matriz de SiO_2. Embora outros pesquisadores tenham reportado fases terminais de rutilo ou SiO_2 (DECAPITANI; KIRSCHEN, 1998; KIRSCHEN; DECAPITANI, 1999), pesquisadores como Agamawi e White (1952), não conseguiram confirmar essa precipitação. Assim, existe uma dificuldade em comparar resultados na literatura, pois, segundo De Vries *et al*. (1954), vários aspectos podem modificar os resultados dos experimentos, sendo a mais decorrente, a influência da pressão parcial de oxigênio.

Um outro problema que é observado, é que o BaO é altamente corrosivo para cadinhos de alumina. Não permitindo que o material fundido permaneça por longos tempo no patamar de temperatura, para uma melhor homogeneização do material fundido. Por um lado, a alumina age como um agente nucleante, auxiliando na obtenção de vidros homogêneos. Em contrapartida, a presença da alumina faz com que ocorram algumas modificações nas propriedades dos vidros. Essas propriedades são melhor estudadas para os vidros da família $BaO–Al_2O_3–SiO_2$. Esses vidros têm um baixo coeficiente de expansão térmica, baixa reatividade química tem sido estudados para a vedação de células de combustível (FLUGEL; DOLAN; VARSHNEYA, 2007; MAHAPATRA; LU, 2010; SUN *et al*., 2010).

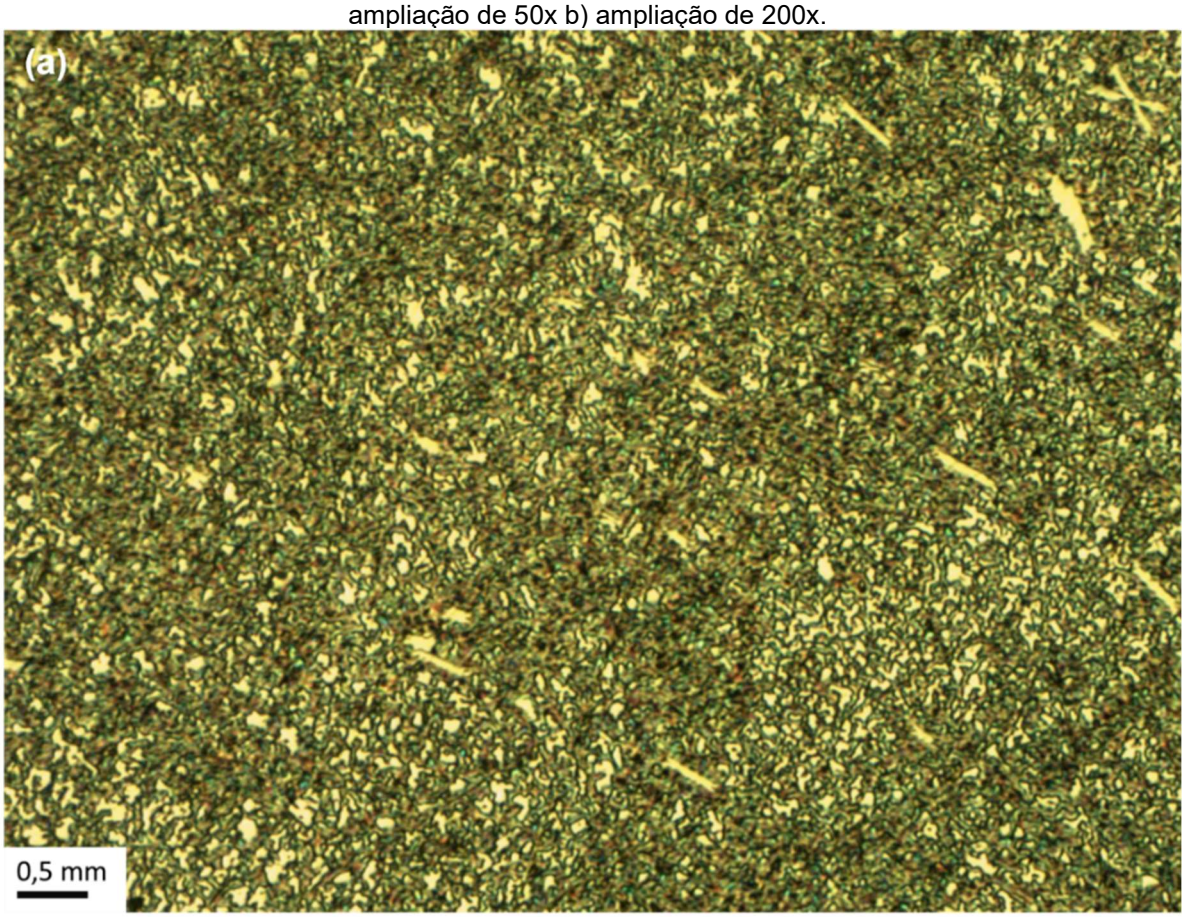
Para estes vidros, a presença da alumina tem sido um importante componente, pois mantém as suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Como reportado por Lahl *et al.* (2002), a presença de alumina inibe a formação da cristobalita, evitando, assim, que o vidro tenha trincas. Como mencionado por Sun *et al.* (2009), embora a alumina possa modificar várias propriedades de vidros, sua influência ainda é pouco estudada. Muitas vezes, isso dificulta a comparação de propriedades através da literatura, principalmente propriedades relacionadas a dureza e metalográfica.

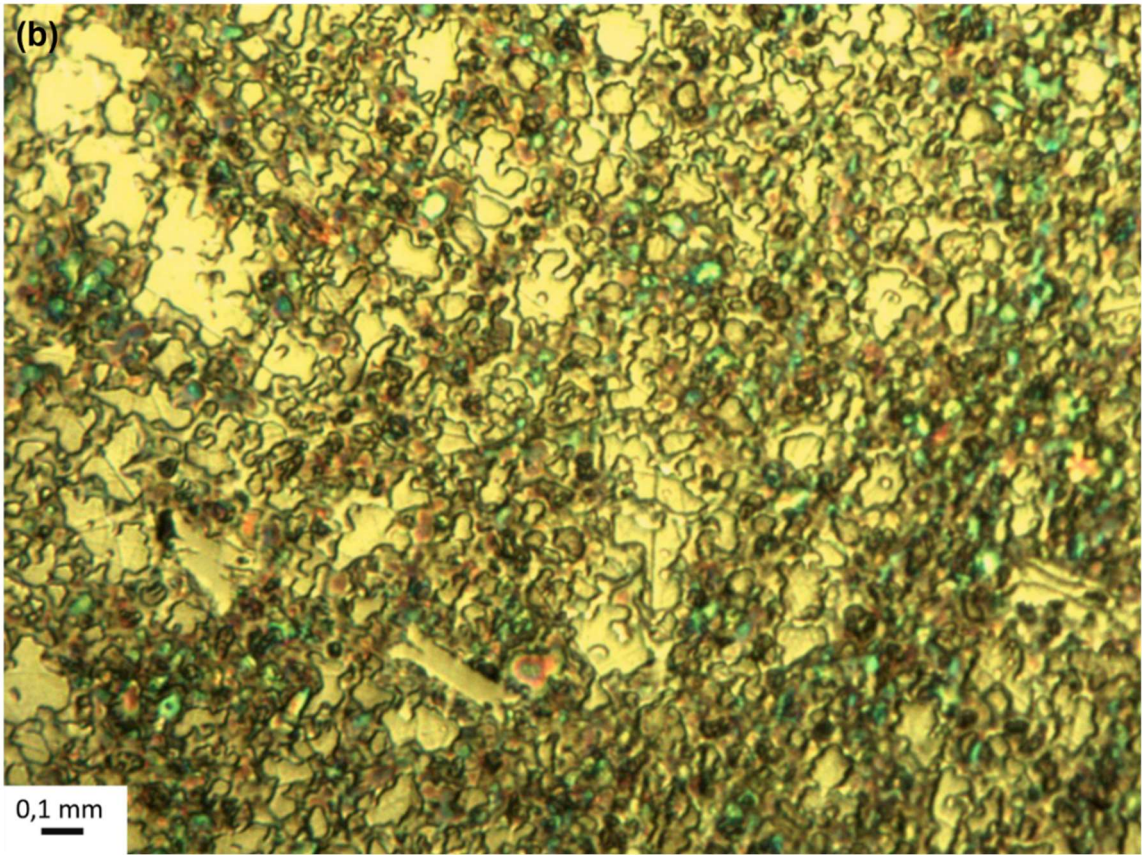
A seguir, são apresentadas as microscopias ópticas e eletrônicas das amostras de vidro/vitrocerâmicas Ba-Si. As amostras foram embutidas, lixadas, polidas e reveladas metalograficamente com solução de HF, com 2% de concentração. Foram utilizados dois patamares para o tratamento térmico, 960ºC e 1120ºC e os tempos de tratamento térmico foram: 30 minutos, 2, 4 horas e 6 horas. Todas as amostras estudadas, neste capítulo, foram cortadas do vidro Ba-Si depositado no alvo metálico. É importante mencionar a dificuldade no processo de polimento das amostras, não sendo possível obter as microscopias sem a presença de riscos.

4.2.8 Vitrocerâmica Ba-Si sem tratamento térmico

A Figura 64 (a e b) mostra a micrografia óptica da vitrocerâmica Ba-Si sem tratamento térmico. É possível observar que o vidro possui uma matriz amorfa, a qual foi confirmada pelo DRX. Esta matriz possui várias estruturas globulares que refletem a luz em diferentes ângulos, dando o aspecto policromático, o qual pode ser observado. Não foi possível observar poros na amostra e sua microestrutura possui o aspecto amorfo. Embora o sistema BaO-SiO-TiO_2 tenha uma rápida cristalização, como reportado por Cabral (op citi), foi possível obter o vidro com uma microestrutura amorfa, como confirmado pelo DRX. Possivelmente, isso se deve a presença de alumina, pois, como explicado por Meinhardt *et al*. (2008), a alumina altera a viscosidade de vidros fundidos, diminuindo a sua taxa de cristalização.

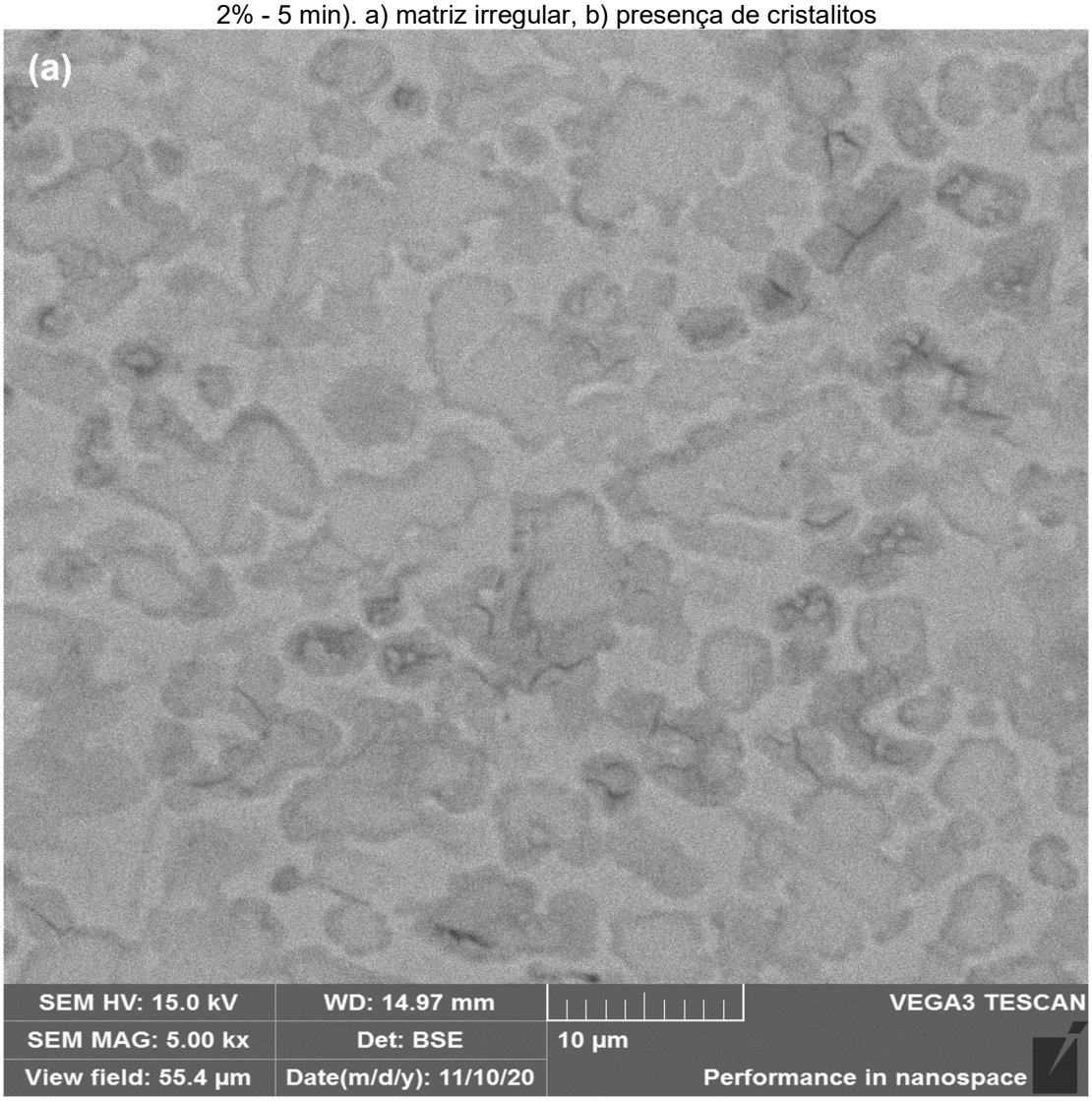
Figura 64 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5 min). a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x.

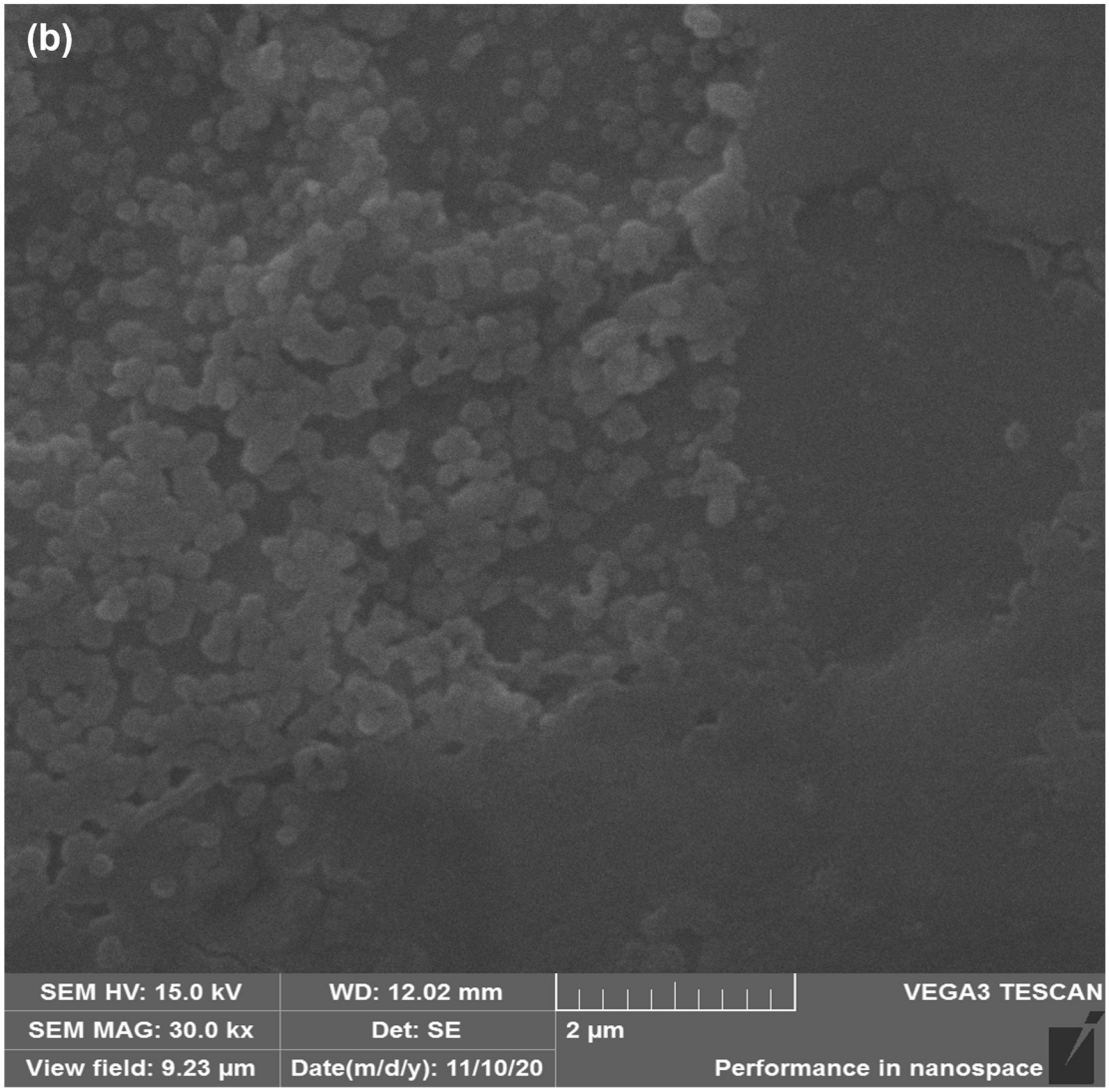




Na Figura 65 (a), é possível observar em detalhes a microestrutura do vidro Ba-Si obtido por microscopia eletrônica de varredura. Constata-se que sua micrografia apresenta um aspecto irregular (desnivelado), isso ocorre, pois o HF a 2% atacou, preferencialmente, certas regiões da amostra. Essa superfície irregular acaba dispersando a luz utilizada na microscopia óptica, o que confere o aspecto policromático. Na Figura 65 (b) foi possível observar microestruturas nanométricas arredondadas. Tais microestruturas podem ser cristalitos que estão presentes devido ao rápido resfriamento do vidro (BOULAY *et al*., 2014).

Figura 65 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si sem tratamento térmico (ataque HF 2% - 5 min). a) matriz irregular, b) presença de cristalitos





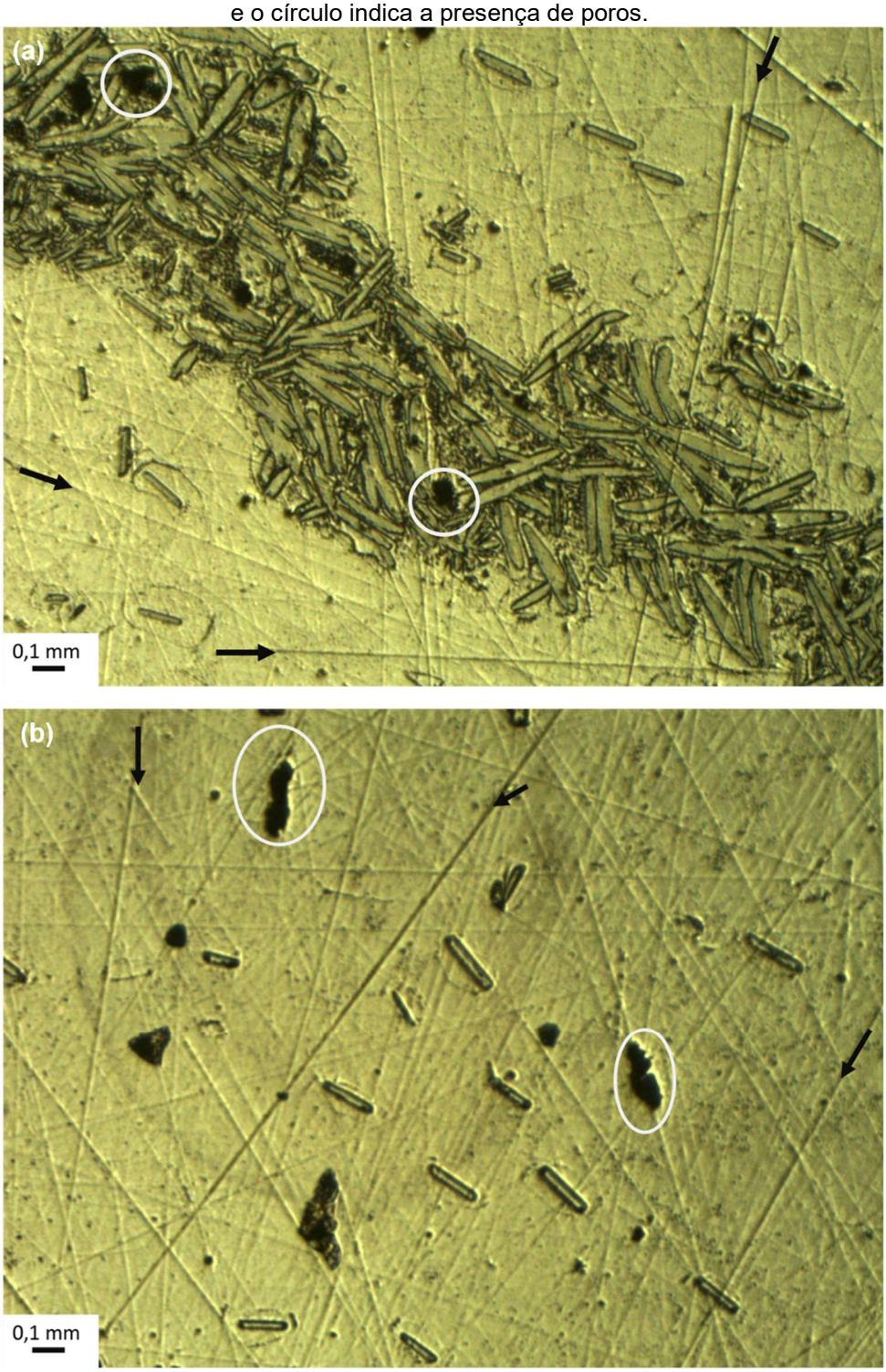
4.2.8.1 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C (30 min)

É possível observar na matriz (Figura 66 (a)), que o tratamento térmico proporcionou o aparecimento de microestruturas aciculares na matriz (DA SILVA *et al.*, 2016), o que pode ser um indício da cristalização da amostra (CHANDRA; DELBERT; DAY, 1986), como pode ser comprovado pelo DRX (Figura 53). As fases acículas não estão dispersas na matriz e sim concentradas em determinadas regiões da amostra. Isso pode ser um indício que, com o tratamento térmico, as fases globulares vistas na Figura 65 (b) já nucleadas, começaram a crescer e formaram a microestrutura acicular, já que as microestruturas globulares, vistas na amostra sem tratamento térmico, estão concentradas em algumas regiões da matriz (Figura 65 (b)).

Na Figura 66 (b), é possível observar o aparecimento de microestruturas aciculares isoladamente na matriz. Porém, a maior parte das microestruturas

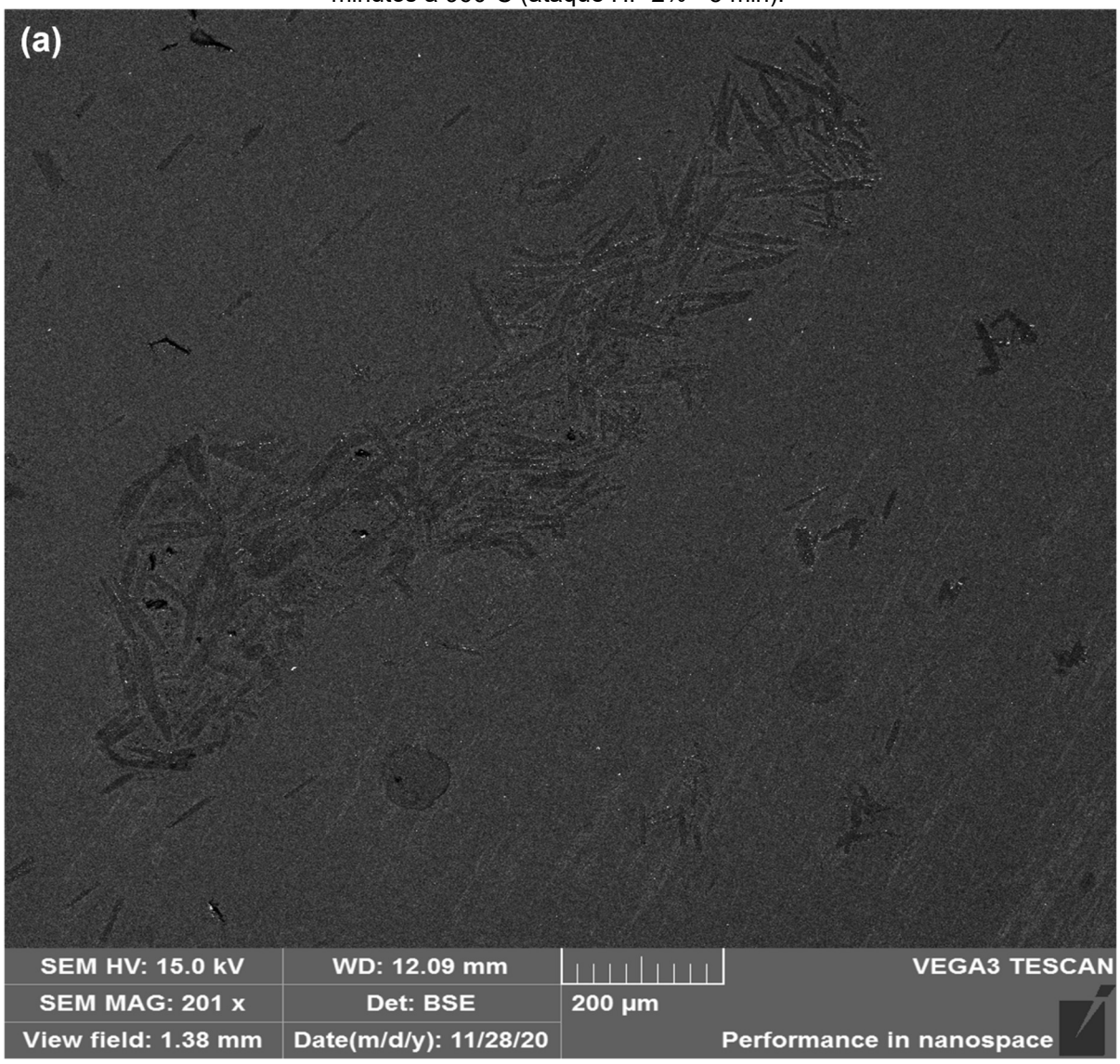
aciculares tem uma propensão a aparecer concentrada. Igualmente, foi possível observar que a matriz da amostra se torna mais clara e homogênea visualmente. Além disso, é possível observar poros, os quais estão presentes ao redor da microestrutura acicular.

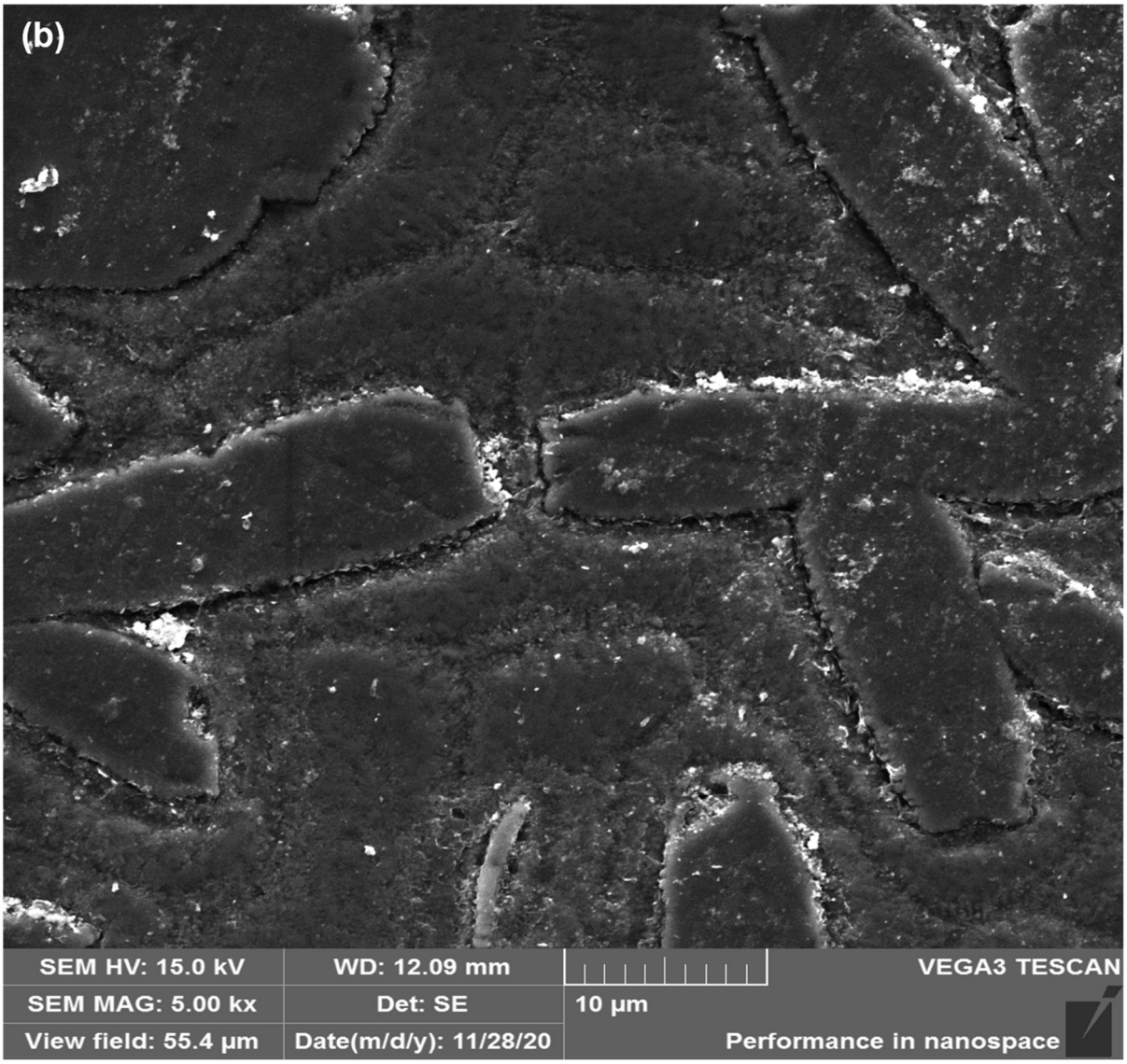
Figura 66 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 minutos a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. As setas indicam riscos de preparação na amostra e o círculo indica a presença de poros.



Com a microscopia eletrônica de varredura Figura 67 (a) consegue-se observar, com mais distinção, a distribuição da microestrutura acicular na matriz da amostra. Embora seja possível observar isoladamente a microestrutura aciculada dispersa na matriz, tem-se uma propensão da microestrutura a aparecer concentrada em determinadas regiões da amostra. Este comportamento é observado para todas as amostras analisadas da vitrocerâmicas Ba-Si. Na Figura 67 (b), é possível observar em uma maior magnificação a microestrutura acicular. Também se nota que, entre a microestrutura acicular e a matriz, existe um vale. Essa região corresponde ao contorno de grão que foi removido pelo ataque metalográfico.

Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 minutos a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min).

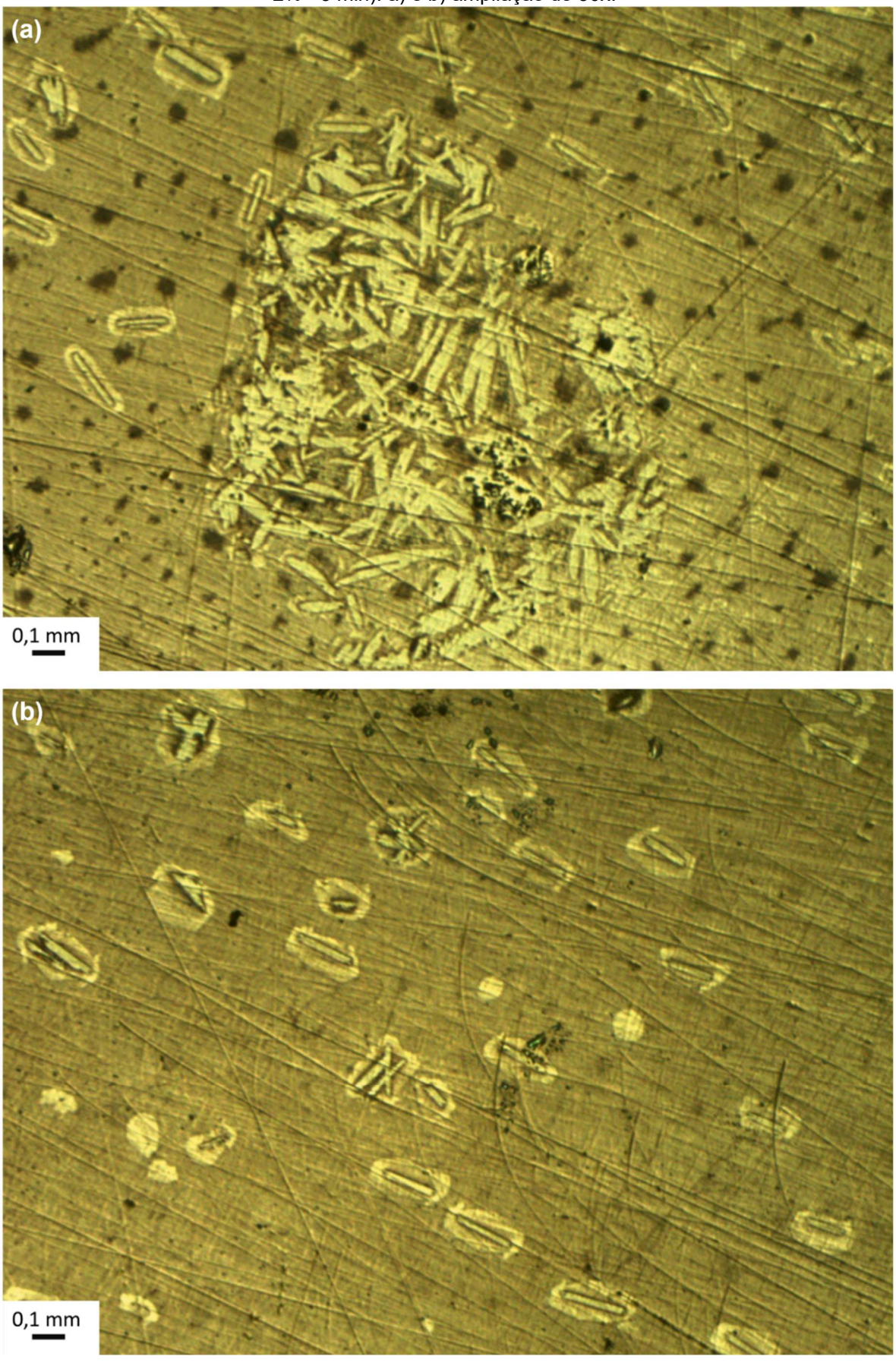




4.2.8.2 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C (2h)

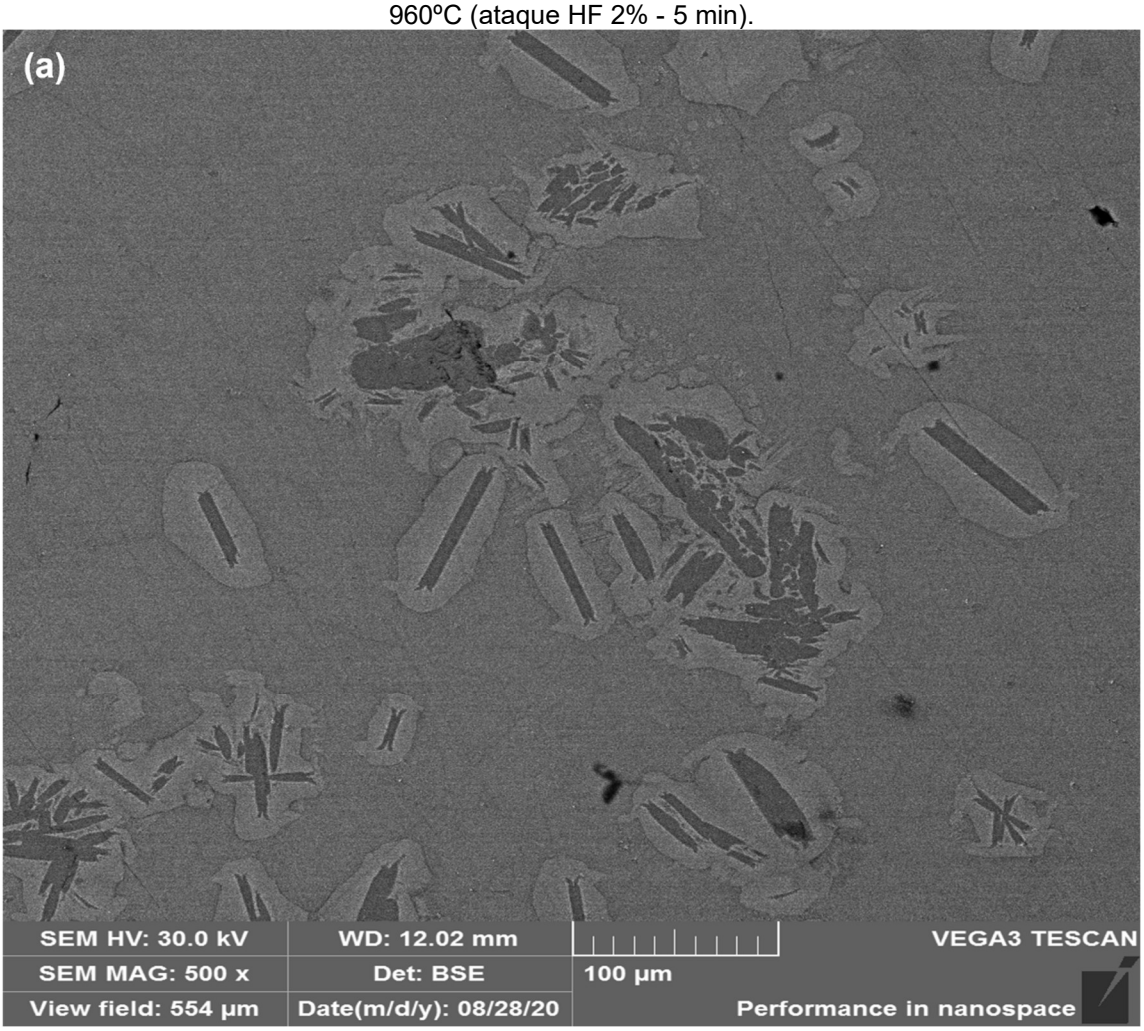
Com o aumento do tempo de tratamento térmico, é possível observar que surgem mais microestruturas aciculares na matriz (Figura 68 (a e b)). Ademais, verifica-se que nas regiões onde, preferencialmente, se agrupam essas fases aciculada (Figura 68 (a)), tem-se um crescimento em tamanho e em quantidade da fase acicular.

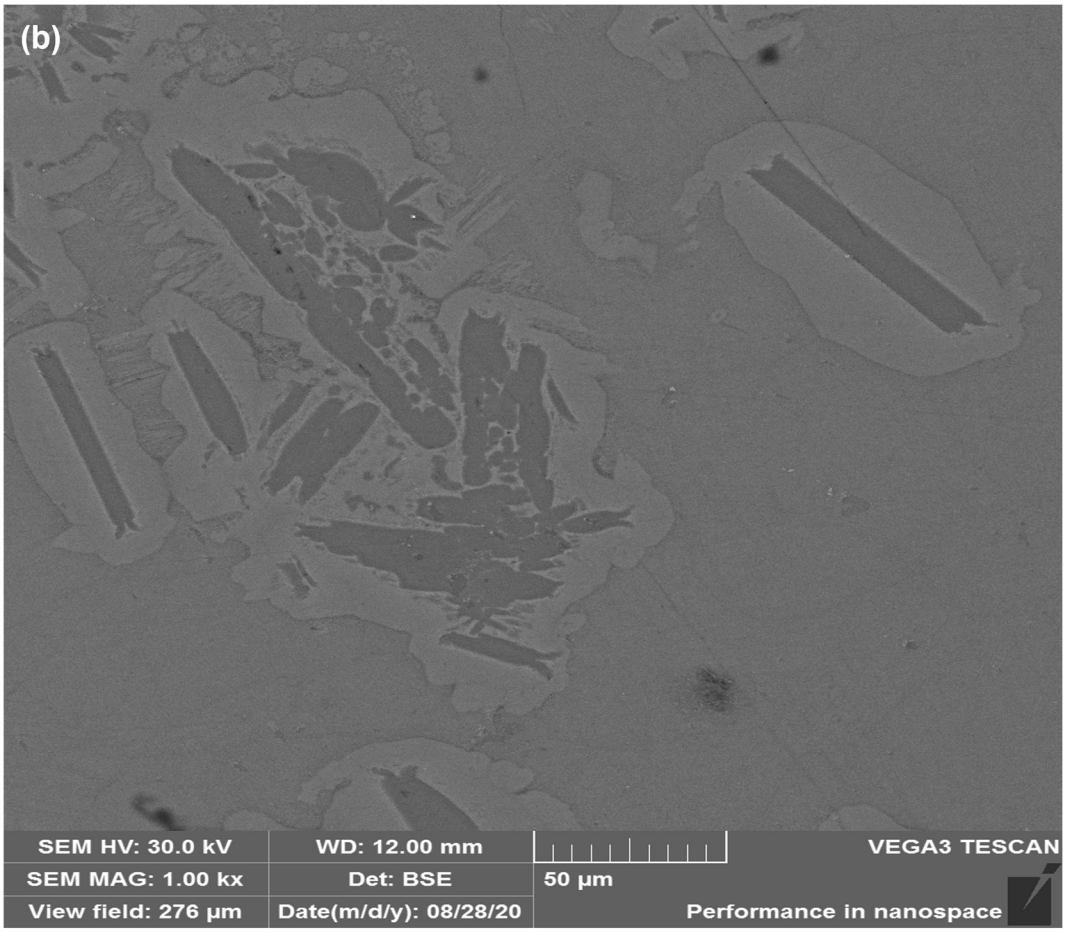
Figura 68 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x.

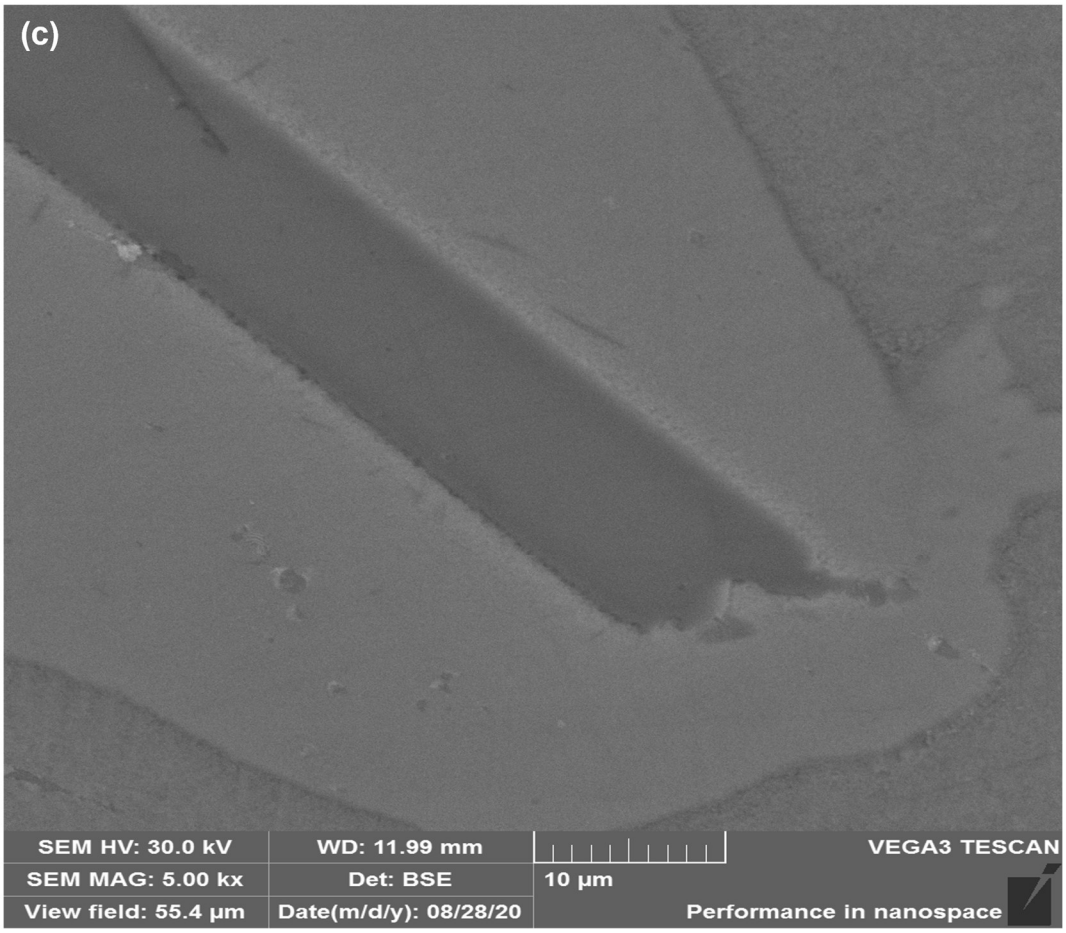


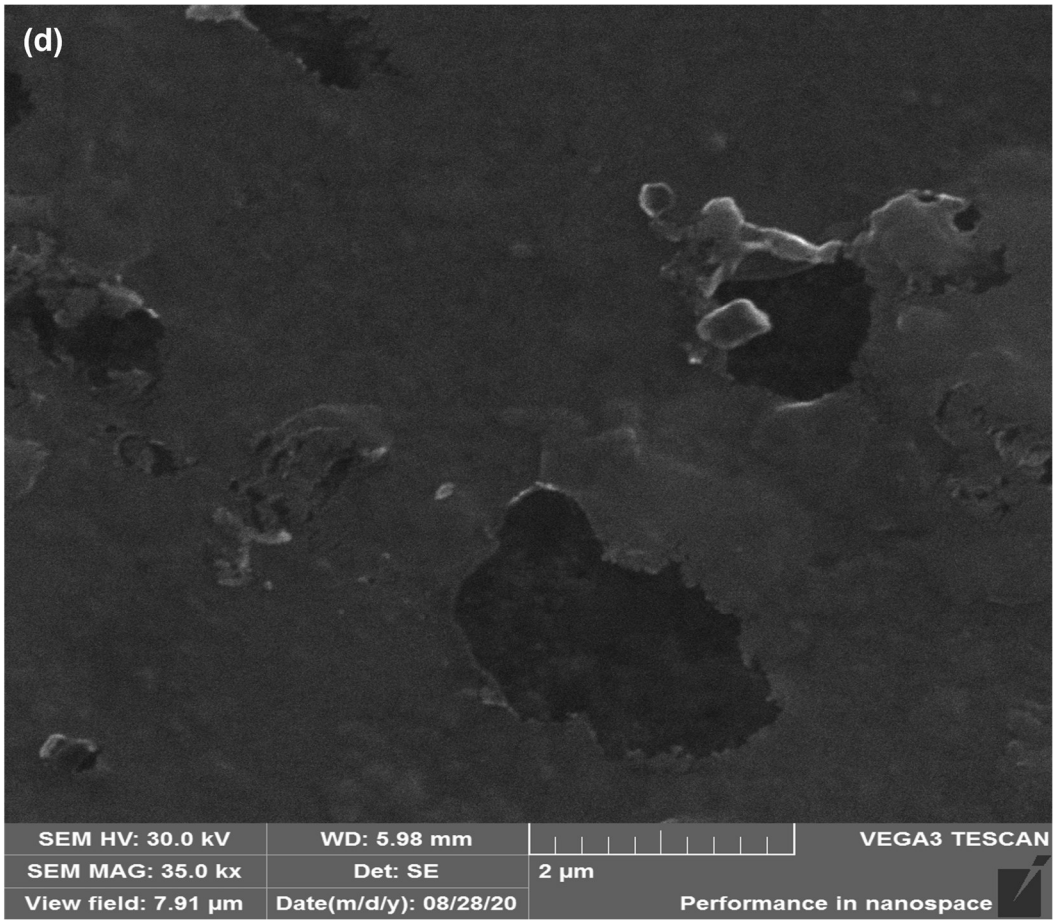
Com a microscopia eletrônica de varredura, foi possível constatar que existem três regiões distintas na microestrutura da vitrocerâmica. Tem-se uma matriz (cor escura), fases aciculares e uma região mais clara ao redor das fases aciculares (Figura 69 (a e b). Na Figura 69 (c), com o aumento da magnificação da micrografia, é possível distinguir melhor essas três fases. Na investigação pelo refinamento de Rietveld, foi possível identificar 3 fases na vitrocerâmica, porém, não se conseguiu fazer sua correlação com a microestrutura observada na microscopia óptica ou eletrônica. Em ampliações maiores não foi possível observar qualquer microestrutura característica (Figura 69 (c)).

Figura 69 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min).




(b)
SEM HV: 30.0 kV
WD: 12.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 1.00 kx
Det: BSE
50 µm
View field: 276 µm
Date(m/d/y): 08/28/20
Performance in nanospace


(c)
SEM HV: 30.0 kV
WD: 11.99 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
View field: 55.4 µm
Date(m/d/y): 08/28/20
Performance in nanospace



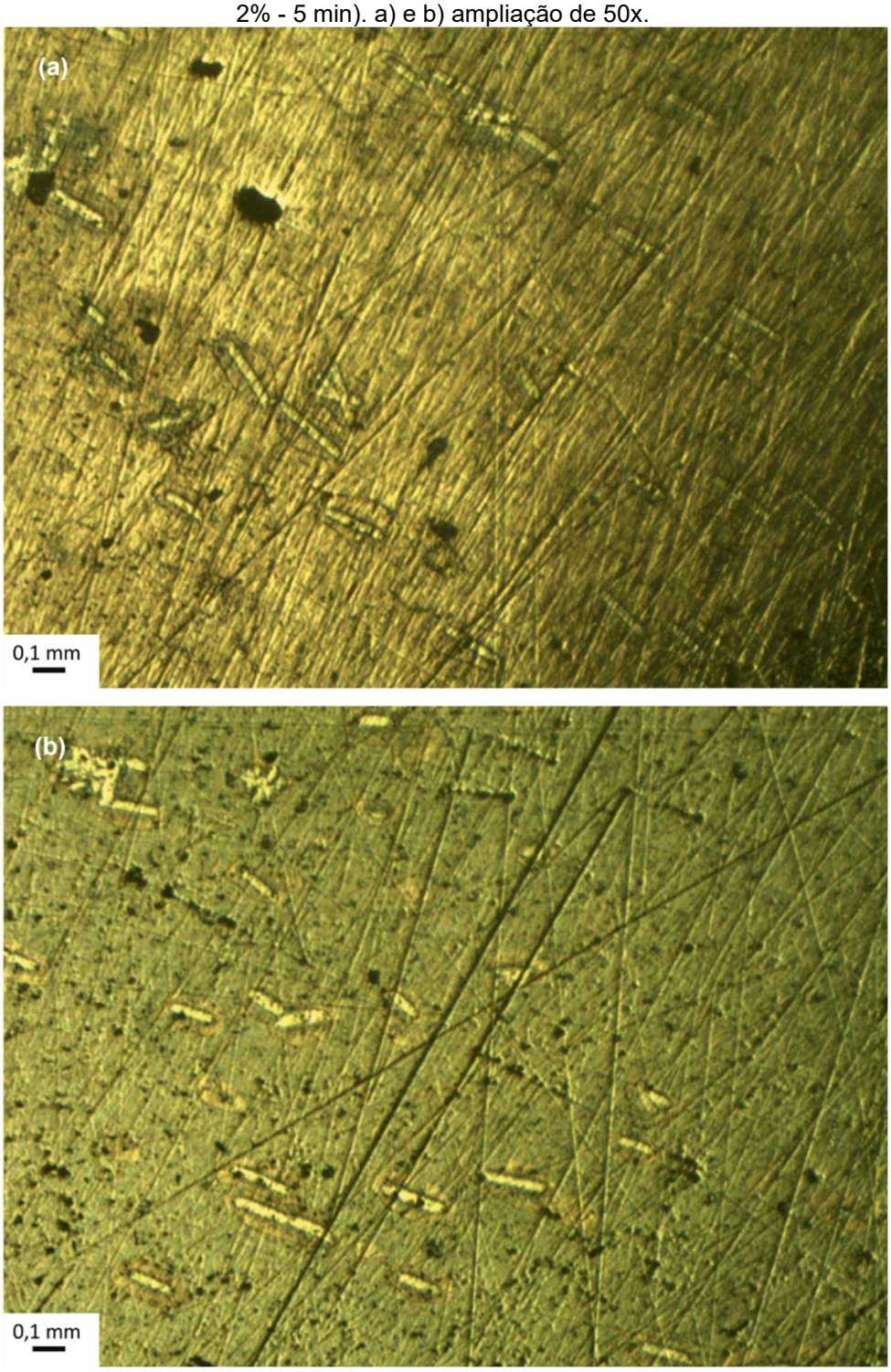
4.2.8.3 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C (4h)

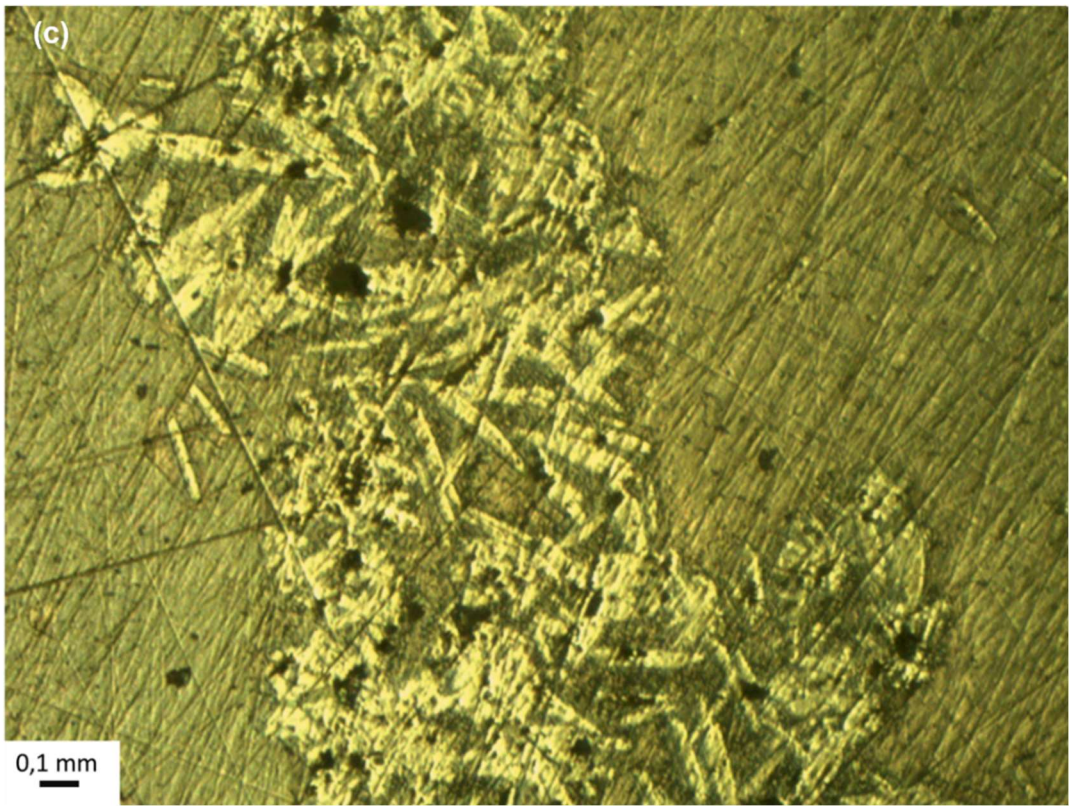
Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 4 horas, as fases aciculadas encontradas isoladas na matriz, que com 2 horas de tratamento térmico foram encontradas bem distribuídas na matriz (Figura 68 (b)), começam a diminuir sua presença na matriz da amostra (Figura 70 (a e b)). Isso pode estar relacionado com a presença de fases metaestáveis (MASUNO *et al*., 2012) as quais estão sendo consumidas na matriz da vitrocerâmica. Zhu *et al.* (2015), observou que em vitrocerâmicas com Titanato de Bário e estrôncio existem dois picos de cristalização. No primeiro pico a 880ºC, ocorre a cristalização da fase transiente da fresnoita. Para essas vitrocerâmicas, com o aumento de permanência na temperatura de patamar de 880ºC ou com o aumento da temperatura de patamar (para 910 ºC), a fase transiente fresnoita começa a desaparecer, sendo que a fase Titanato de Bário começa a dominar o processo de cristalização.

Na investigação estrutural pelo método de Rietveld, foi possível perceber que, a partir de 4 horas de tratamento térmico, a fase fresnoita diminui e a fase Titanato de

Bário aumenta na amostra. Porém, pela microscopia óptica não foi possível correlacionar o aparecimento ou desaparecimento de microestruturas à mudança de fases presentes na amostra. Outra observação que é possível fazer na Figura 70, é o aumento da presença de poros na microestrutura da amostra.

Figura 70 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x.





Na micrografia feita por microscopia eletrônica de varredura (Figura 71 (a)), foi possível confirmar que as fases aciculares começam a diminuir/desaparecer na matriz com o aumento do tempo de tratamento térmico. Sendo possível encontrar várias dessas estruturas aciculares na faixa de 2 micrômetros, o que pode ser uma indicação que a microestrutura acicular é uma fase metaestável.

Em um primeiro momento, com o que é observado na figura 71 (b) e com as informações do MR, pensou-se que a fase acicular fosse fresnoita, pois foi observado no MR que a fresnoita diminui com o tempo de tratamento térmico. Porém, com as informações obtidas pelo mapeamento elementar por EDS, foi possível identificar uma grande quantidade elementar de Al (Figura 83). Dessa forma, e a partir desse momento, foi descartado essa microestrutura como sendo fresnoita, embora se tenha indícios que a fase acicular seja metaestável.

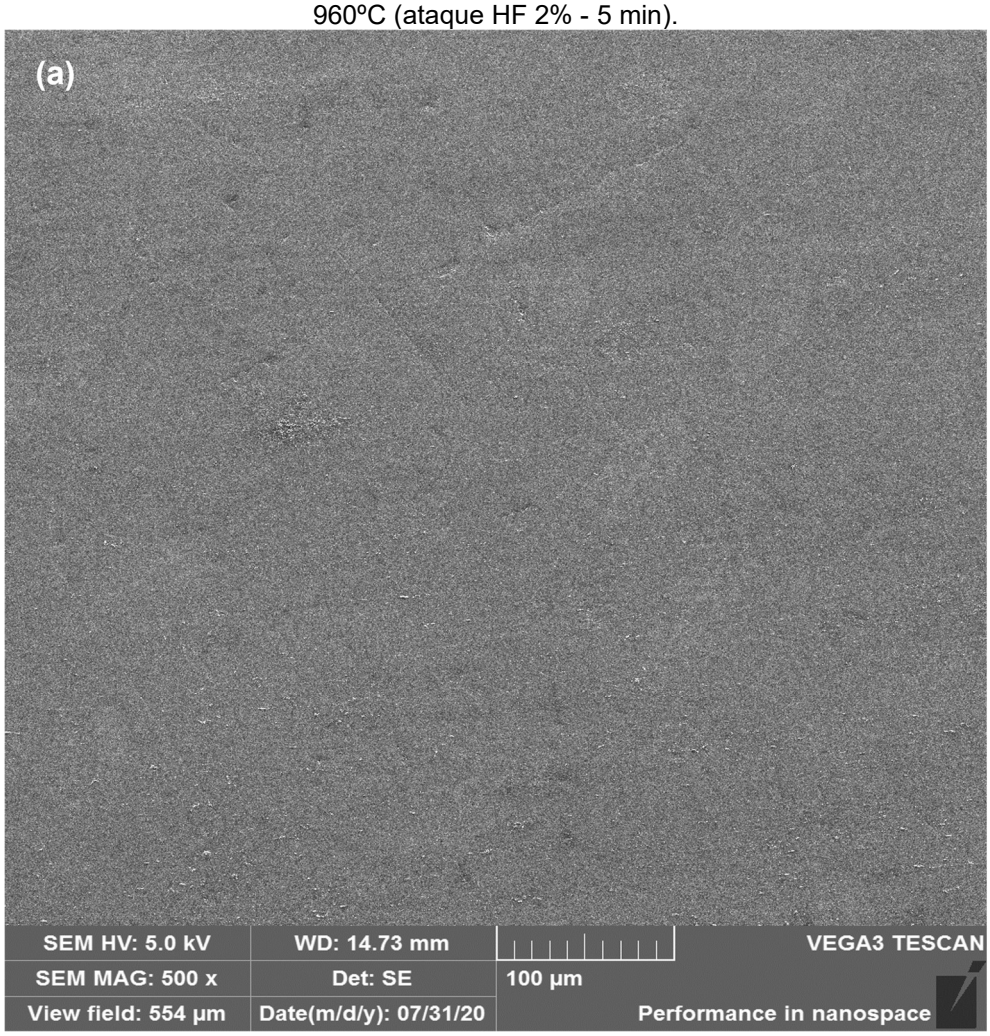
Comparando sistemas vítreos, com microestrutura e composição química semelhantes aos deste trabalho (PARTYKA, 2016; PUIG *et al*., 2017; SONGSONG *et al*., 2018; GAJEK *et al*., 2020; SAFARZADEH *et al*., 2021;), possivelmente a fase acicular é *hexacelsian/celsian*. Com o aumento da presença de BaO pode ocorrer a cristalização do alumino silicato $BaAl_2Si_2O_8$, o qual possui três formas cristalográficas: *celsian* (monoclínico), *hexacelsian* (hexagonal) e *alfa-hexacelsian* (ortorrômbico) (BANSAL, 2005; GONZALEZ, 2010).

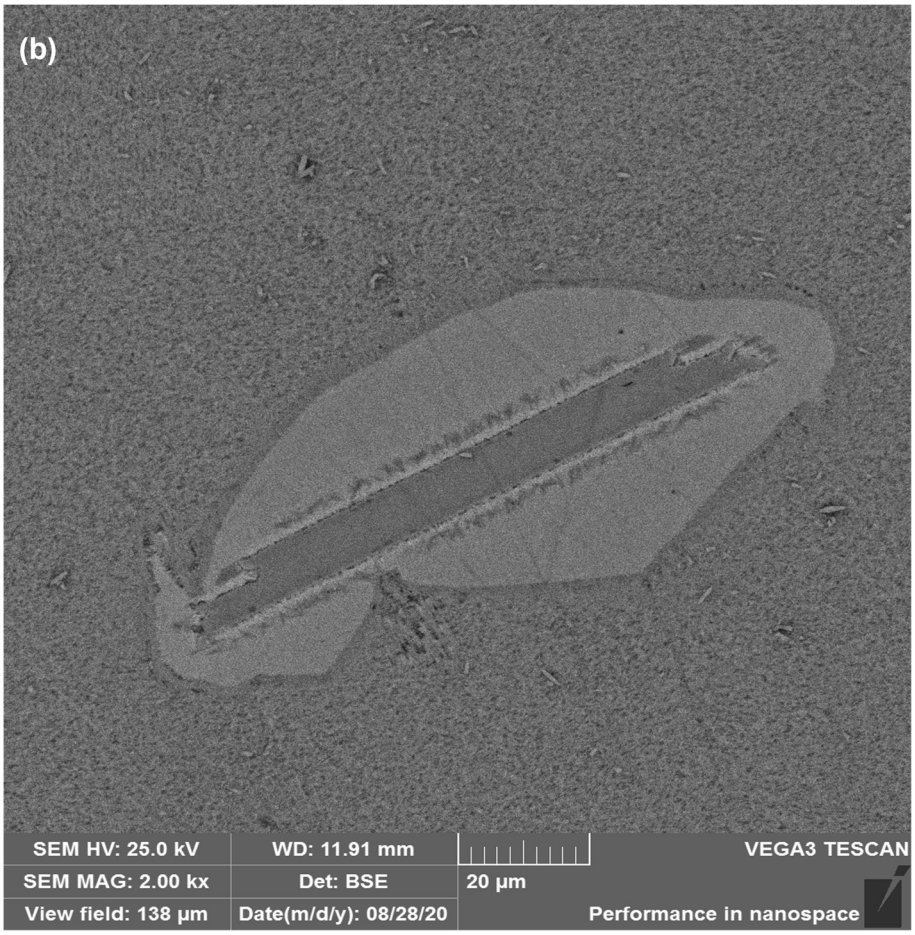
Gajek *et al*. (2020), em seu trabalho, investigou o efeito da adição do BaO na microestrutura de vidros. Neste trabalho, é discutido que a adição de BaO (até 10% mol) faz com que se cristalize uma maior quantidade de microestruturas aciculares, na qual, através do mapeamento elementar por EDS nessas estruturas aciculares, é confirmada a presença de Al e, consequentemente, essa microestrutura é identificada como sendo *celsian*. Embora tenha indicado a microestrutura acicular como sendo *celsian*, Gajek aponta que essa fase não foi identificada no DRX. Como também não foi possível identificar pelo DRX (Figura 53 e 54) e pela investigação estrutural pelo método de Rietveld, neste trabalho. O motivo é que os picos de difratogramas para a fase *celsian* estão muito próximos da fase Titanato de Bário e fresnoita. Já a fase *hexacelsian*, a qual acreditamos ser por ser metaestável, não tem identificação nas fichas de DRX, assim, não foi possível identificar diretamente a fase acicular. Uma importante conclusão do trabalho de Gajek é que o aumento da quantidade de BaO, aumenta o número de estruturas aciculares. Já Sun *et al*. (2009) investiga a adição de alumina no vidro $BaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ e é reportado que, a partir da adição de 2% em mol de alumina, a fase *Hexacelsian* começa a ser identificada. Uma outra dificuldade que foi observada na literatura e que é apontada por Shabanova *et al*. (2003), são as informações contraditórias encontradas referentes a existência da fase $BaAl_2Si_2O_8$, (*celsian*) (TARAGOV, 1954; FOSTER, 1969; SEMLER; FOSTER 1970; LIN; FOSTER, 1970), o que torna difícil a identificação dessa fase.

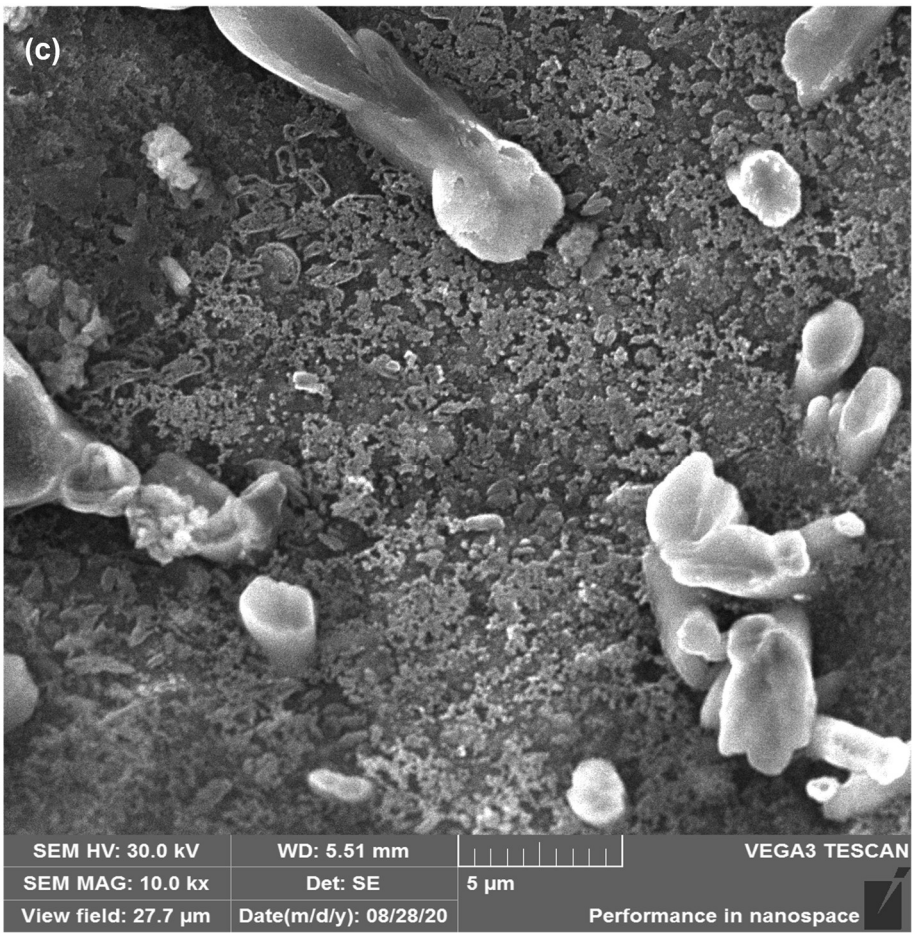
Na Figura 71 (c e d), é possível observar que em maiores magnificações (25kx e 50kx) começa a ser visível uma microestrutura na forma de aglomerado globular (formato esférico). Como demonstrado pelo MR, para esse tempo de tratamento térmico, temos o aumento da presença do Titanato de Bário. E como observado no mapeamento elementar por EDS (Figura 82), temos o elemento titânio presente em regiões onde não se tem a microestrutura acicular. Portanto, tem-se indícios que essa microestrutura globular é o Titanato de Bário. Essa microestrutura globular não foi possível de ser observada para os tratamentos térmicos com menor tempo, pois para o tratamento térmico de 30 min e 2h tem-se pouca fase de Titanato de Bário cristalizada. No trabalho de Duan (2011), é mostrado que no sistema $BaO–SrO–TiO_2–SiO_2$, a fase de Titanato de Bário só é identificada na microscopia após 3 horas de tratamento térmico na temperatura de patamar de 690ºC, o qual, devido ao tamanho da fase globular observada, ele considera como cristalitos de Titanato de Bário. O que

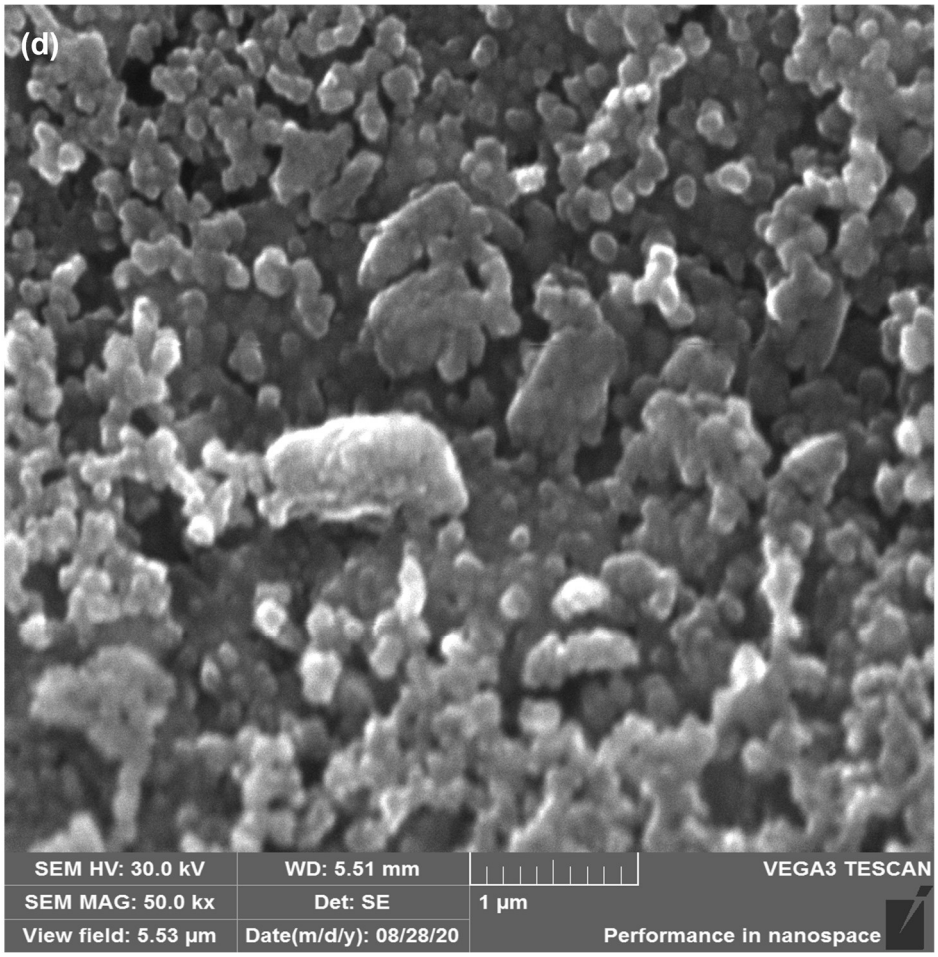
confirma que para uma identificação microestrutural da fase globular é necessário tratamentos térmicos longos.

Figura 71 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min).




(b)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 11.91 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 2.00 kx
Det: BSE
20 µm
View field: 138 µm
Date(m/d/y): 08/28/20
Performance in nanospace

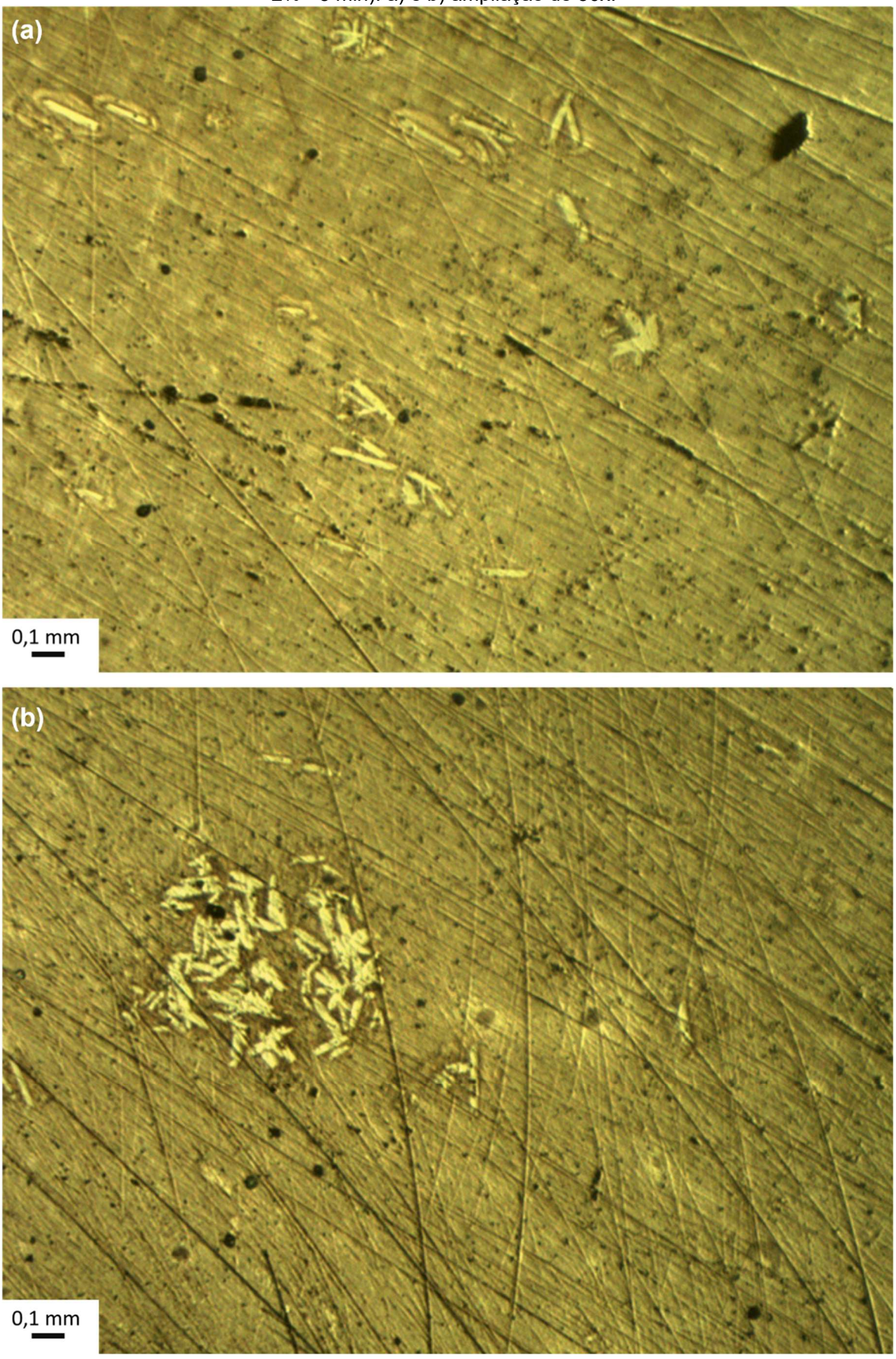

(c)
SEM HV: 30.0 kV
WD: 5.51 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 10.0 kx
Det: SE
5 µm
View field: 27.7 µm
Date(m/d/y): 08/28/20
Performance in nanospace



4.2.8.4 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960°C (6h)

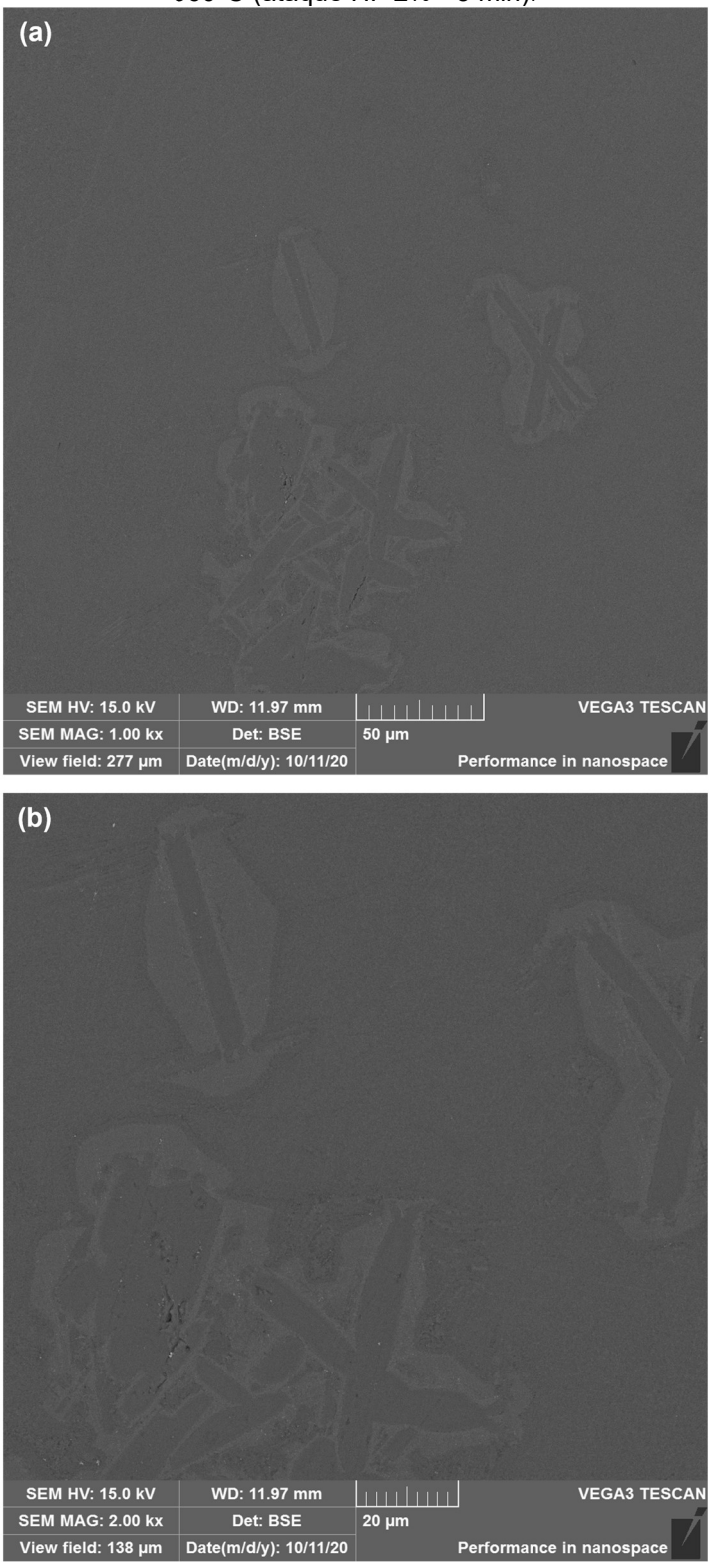
Como pode ser visto na Figura 72, o tempo de tratamento térmico afeta diretamente a formação da microestrutura acicular. Sendo que para maiores tempos de tratamento térmico, a microestrutura acicular tende a desaparecer. Tanto as fases aciculares que anteriormente eram encontradas aglomeradas, como as que estavam presentem isoladas na matriz, decrescem em tamanho e quantidade.

Figura 72 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 6 h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x.



A microscopia eletrônica de varredura (Figura 73) confirma o que foi observado na microscopia óptica, as fases aciculadas começam a diminuir a sua presença na matriz. Não sendo possível observar as fases globulares (Figura 71 (c)).

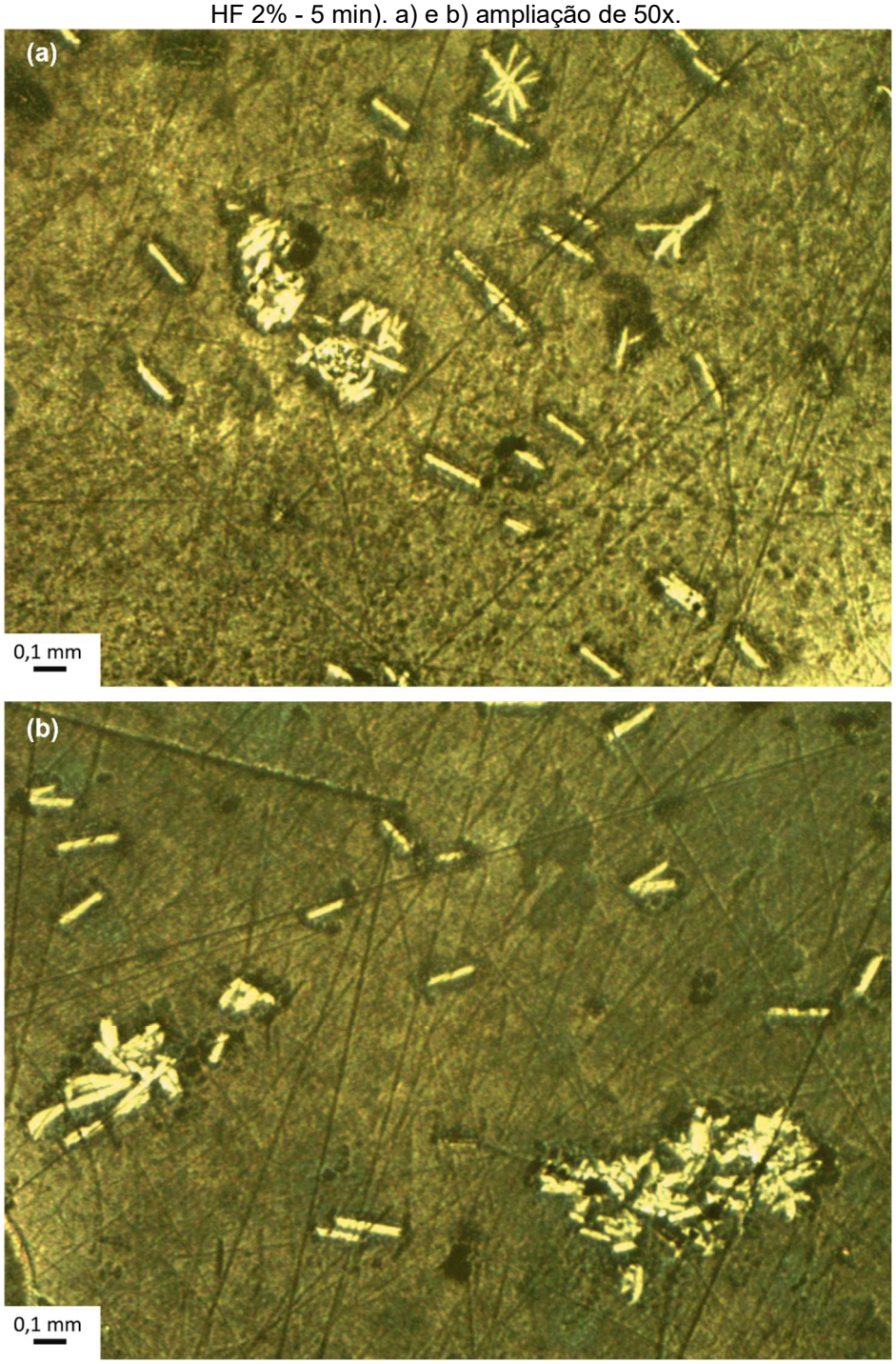
Figura 73 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 960ºC (ataque HF 2% - 5 min).



4.2.8.5 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC (30 min)

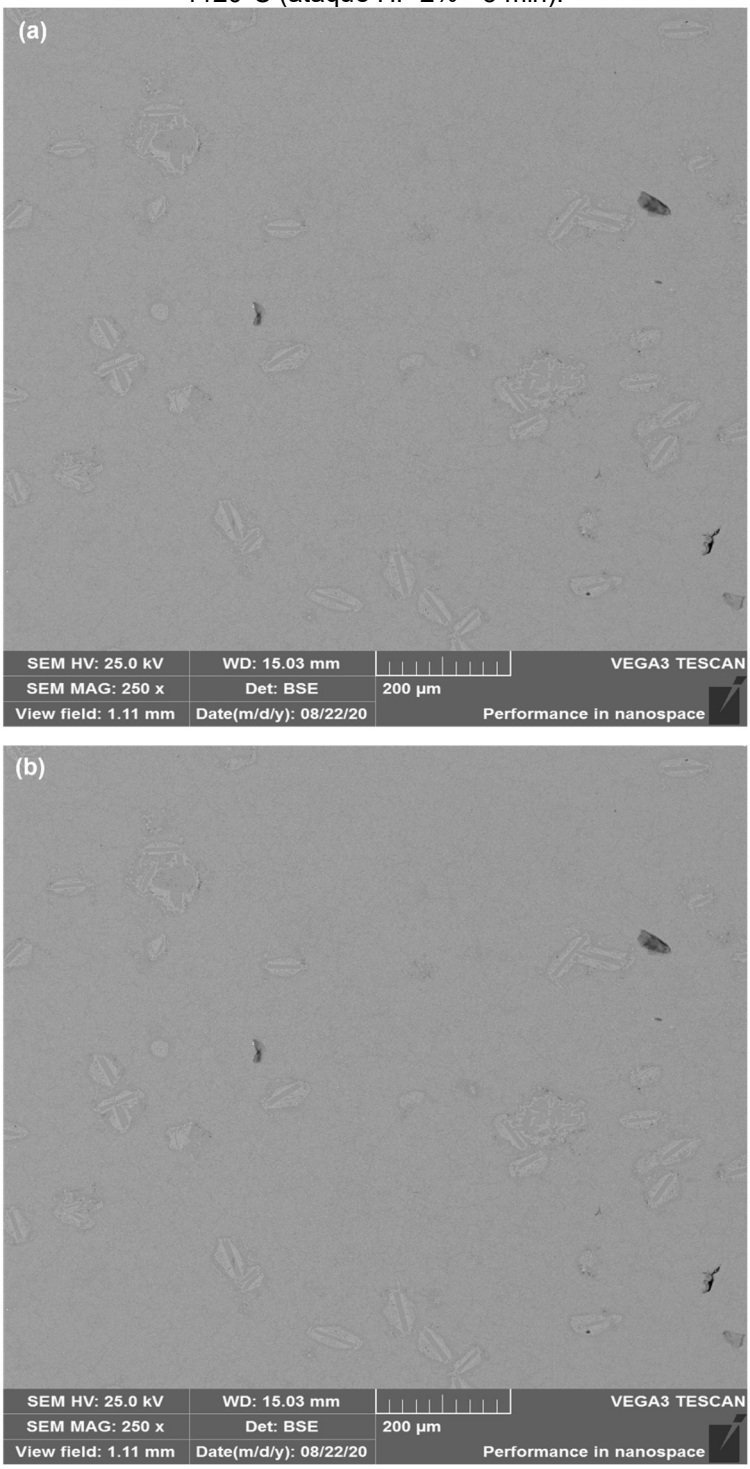
É possível observar na Figura 74 que as fases aciculadas estão presentes na matriz. Entretanto, diferentemente do observado nas amostras tratadas por 30 minutos no patamar de 960ºC (Figura 66), as estruturas aciculares se apresentam mais bem distribuídas na matriz.

Figura 74 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 min a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x.



Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 75), é possível confirmar que as fases aciculares estão mais bem distribuídas na matriz e com um tamanho médio menor do que as tratadas termicamente pelo mesmo tempo na temperatura de patamar de 960ºC.

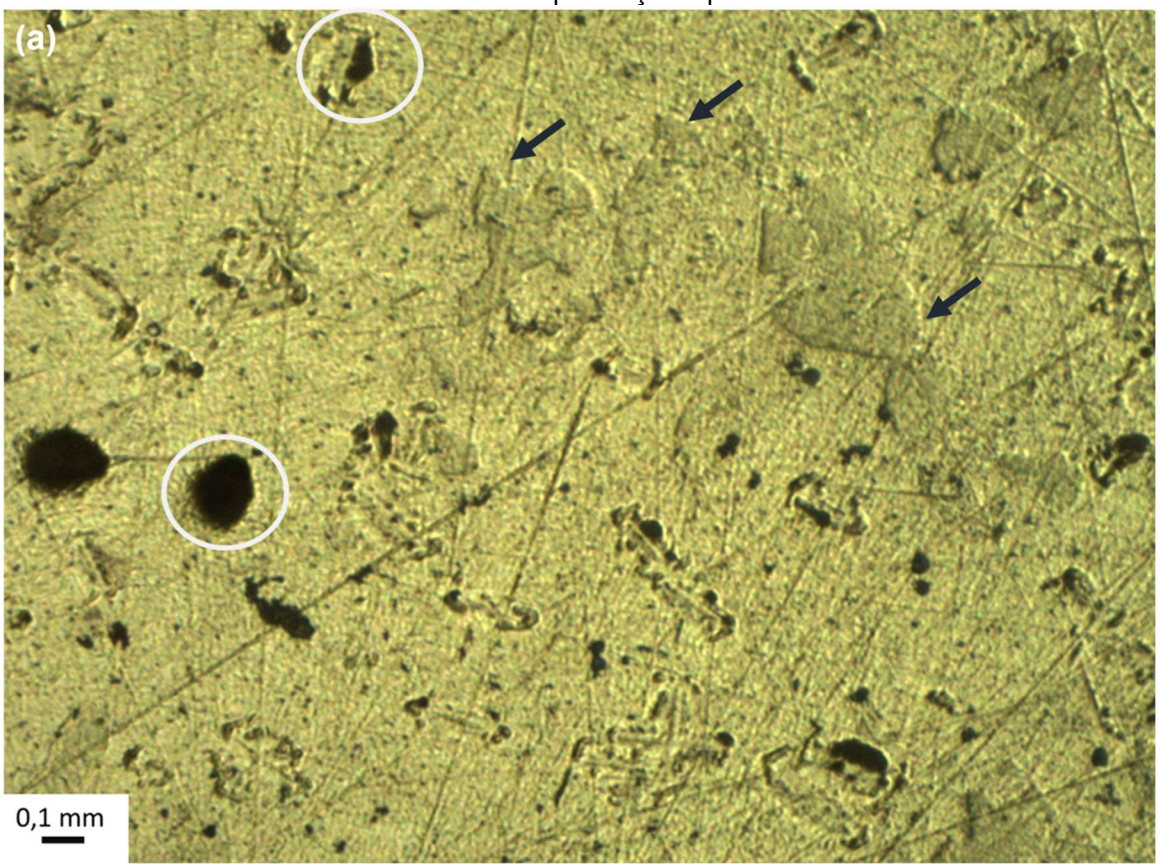
Figura 75 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 30 min a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min).

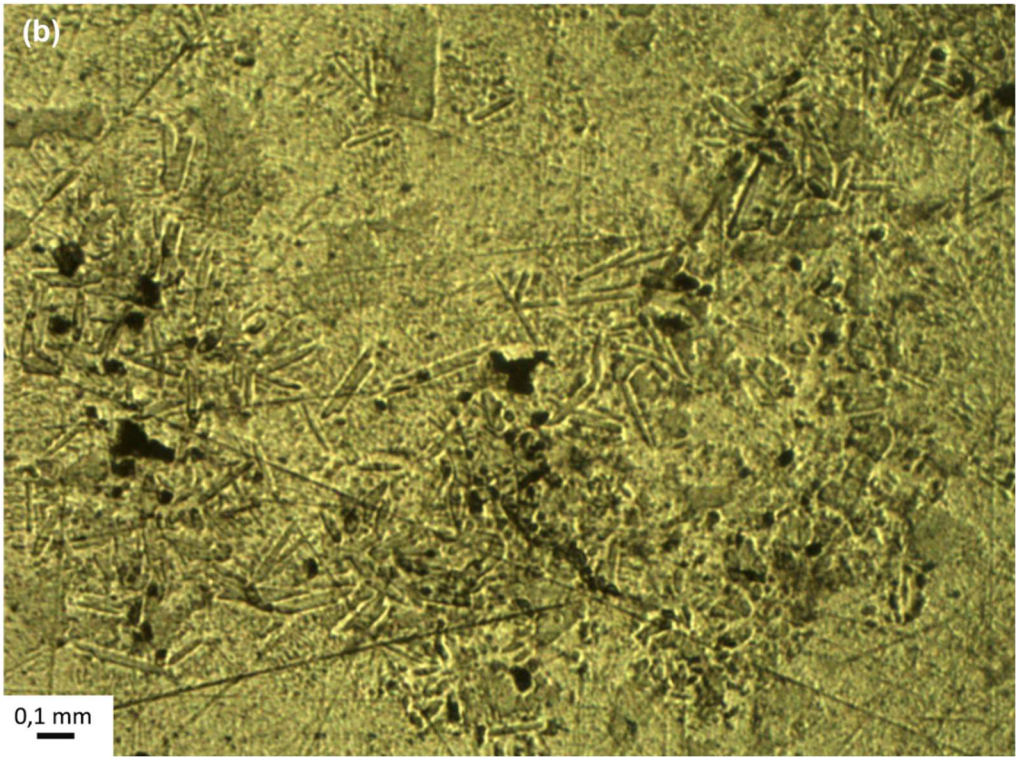


4.2.8.6 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC (2h)

Com o aumento do tempo de tratamento (Figura 76 (a e b)), é possível observar que microestruturas no formato de placas, as quais começam a ficar visíveis. Estas estruturas podem estar relacionadas com a cristalização da fase Titanato de Bário (TUCKER *et al.*, 2018). Isso coincide com a informação obtida pelo MR, na qual se tem 40,63% da fase Titanato de Bário na vitrocerâmica. Igualmente como nas amostras anteriores, é possível observar a presença de fase aciculares. Além disso, é possível notar a presença de poros nas amostras.

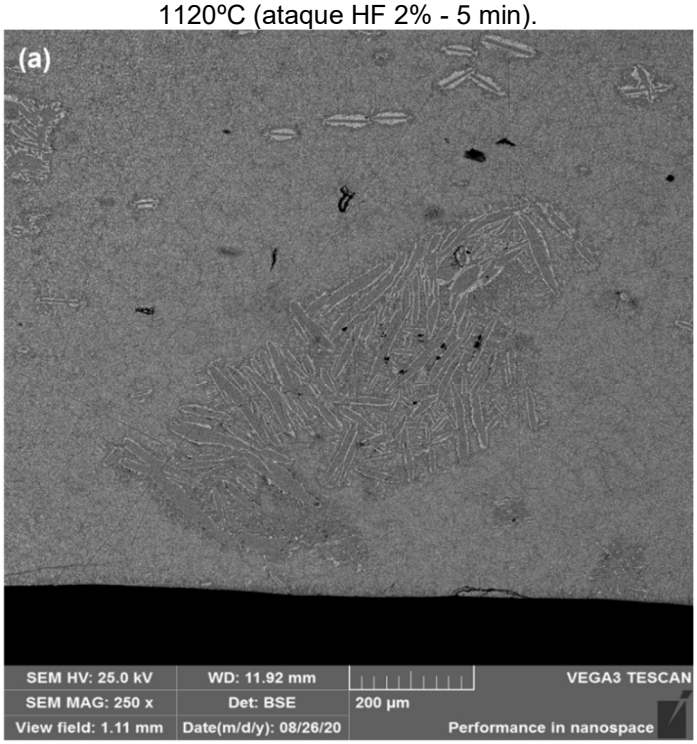
Figura 76 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 2h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) e b) ampliação de 50x. As setas indicam microestruturas em forma de placa e o círculo indica a presença de poros.

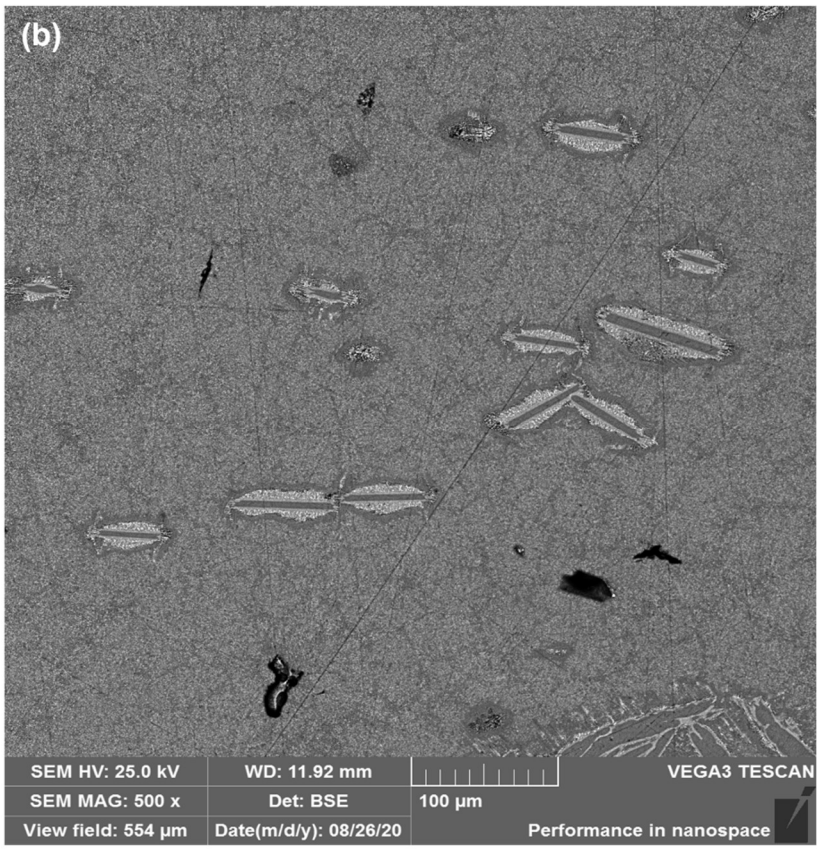


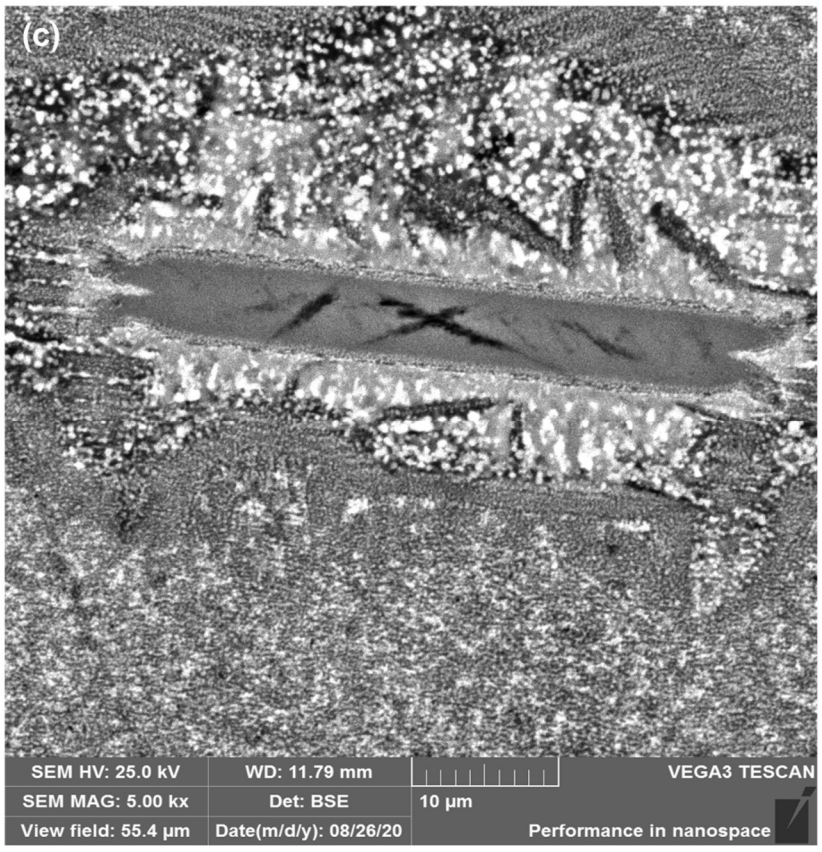


Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 77) é possível confirmar que na matriz da amostra tem-se a presença da fase aciculada e poros. Ademais, é possível observar uma fase mais clara na amostra, o que pode estar relacionado a presença da fase Titanato de Bário.

Figura 77 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si om tratamento térmico de 2h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min).




(b)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 11.92 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 500 x
Det: BSE
100 µm
View field: 554 µm
Date(m/d/y): 08/26/20
Performance in nanospace

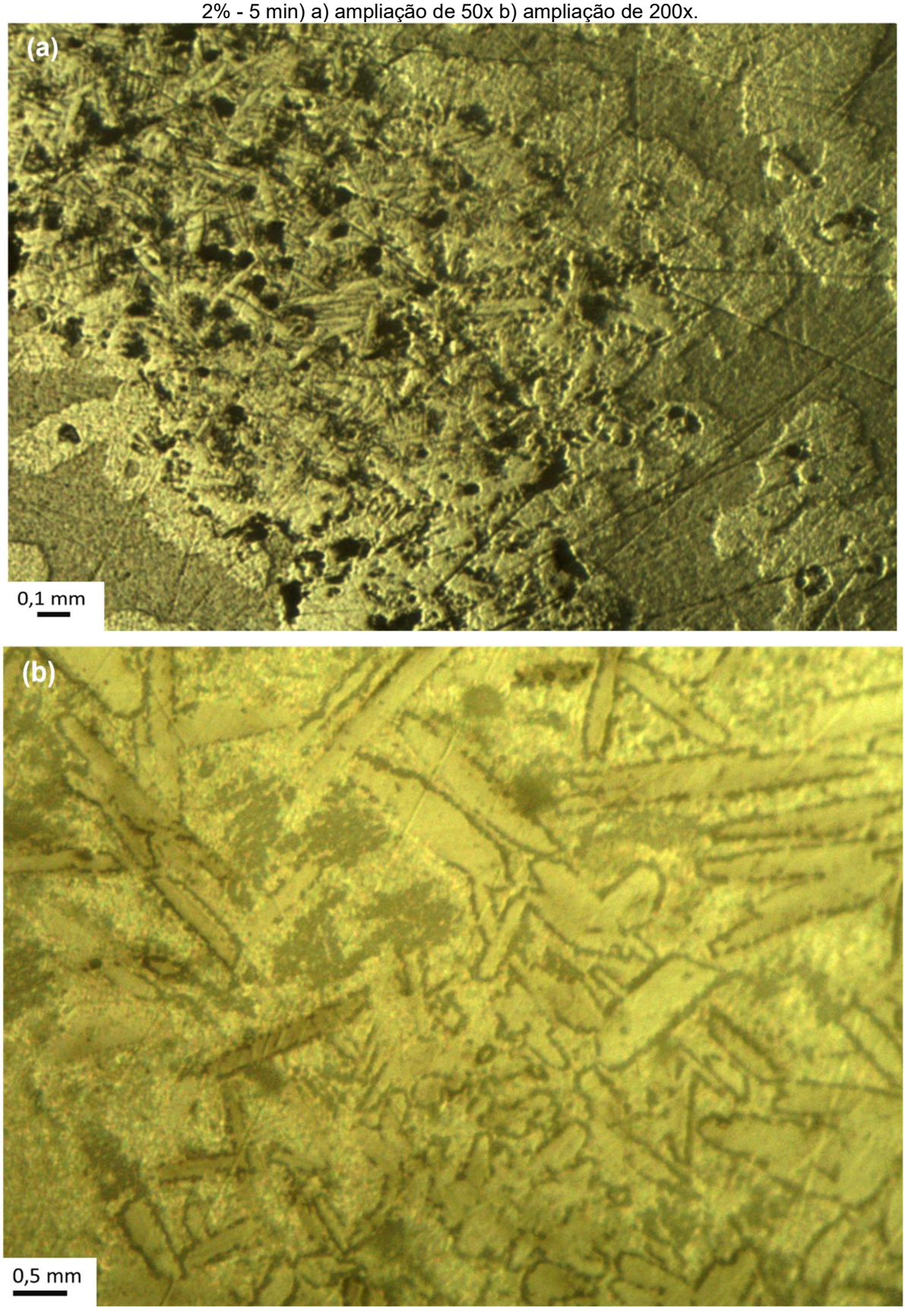

(c)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 11.79 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
View field: 55.4 µm
Date(m/d/y): 08/26/20
Performance in nanospace

4.2.8.7 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC (4h)

Com o aumento do tempo de tratamento térmico é possível observar o aumento das microestruturas em formato de placa (Figura 78 (a)), o que está de acordo com o aumento da formação da fase de Titanato de Bário, a qual foi constatada na investigação pelo método Rietveld. Para esses tempos de tratamento térmico, foi identificado que se tem 59,65% da fase de Titanato de Bário presente. Essa estrutura em formato de placa não foi observada nas amostras tratadas termicamente no patamar de 960ºC por 4 horas. Possivelmente, pela pouca quantidade de Titanato de Bário (14,18%) identificado pela investigação pelo método de Rietveld.

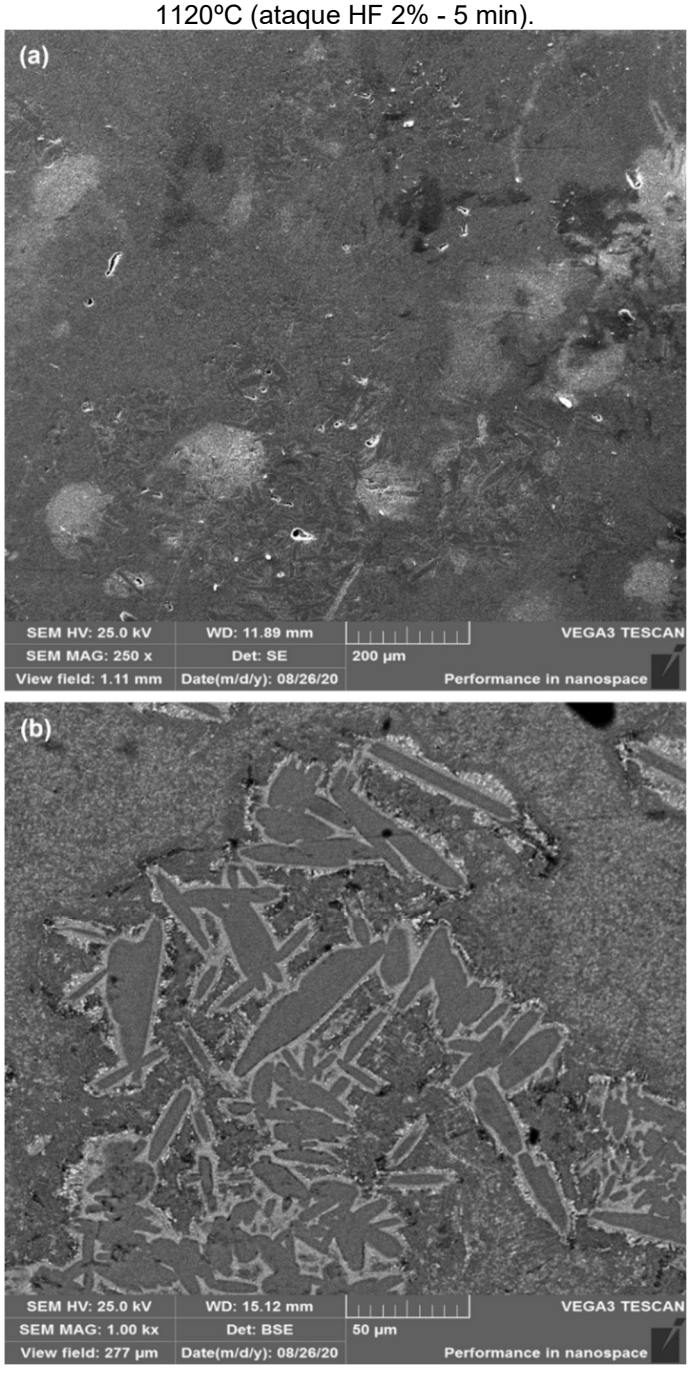
No centro da amostra, é possível observar a presença de poros e ao redor deles se tem as fases aciculadas. Uma possível explicação para o aparecimento dos poros, ao lado da fase acicular, é uma transformação de uma fase metaestável para uma fase mais estável (ZHU et al., 2015; PUIG et al., 2017). No caso, considerando que a fase metaestável seja a fase *hexacelsian* (ortorrômbico), com o tratamento térmico está ocorrendo a mudança de fase *hexacelsian* para *celsian* (monoclínico) (MACCAULEY, 2000; SAFARZADEH; REZAEI; GHATEE, 2021). O que resulta em um significante mudança de voluma (em torno 3%) e que pode estar causando a porosidade (YUEBO *et al*., 2021). Na Figura 78 (b), pode-se ver, em maiores detalhes, a região no qual as fases aciculadas estão presentes.

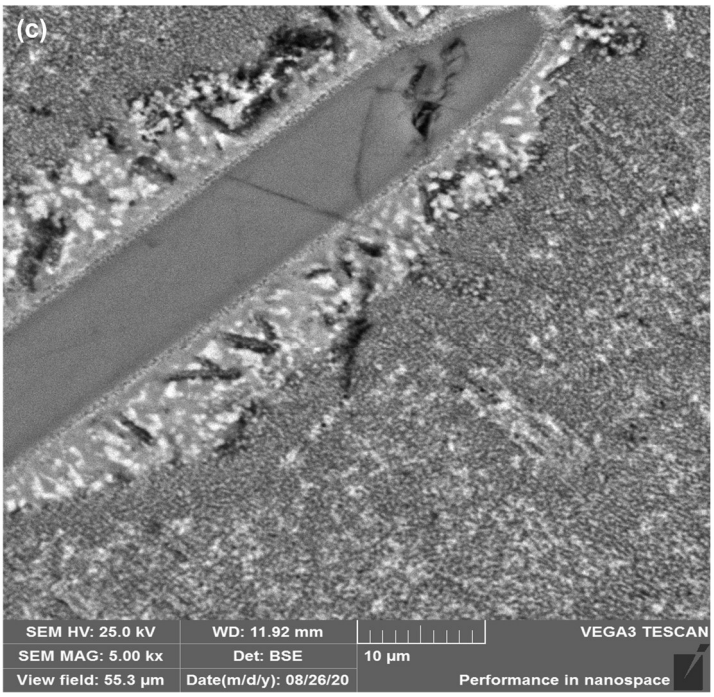
Figura 78 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4 h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min) a) ampliação de 50x b) ampliação de 200x.



Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 79 (a)), é possível observar, em mais detalhes, a amostra. Também é possível confirmar a concentrações das fases aciculadas em regiões especificas da matriz. Além disso, observa-se que a matriz começa a apresentar um outro aspecto, por toda ela pode-se ver estruturas claras surgindo, o que pode estar relacionado com a cristalização superficial da fase Titanato de Bário. Na Figura 79 (b), é possível observar em detalhes as estruturas aciculadas presentes.

Figura 79 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si om tratamento térmico de 4h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min).

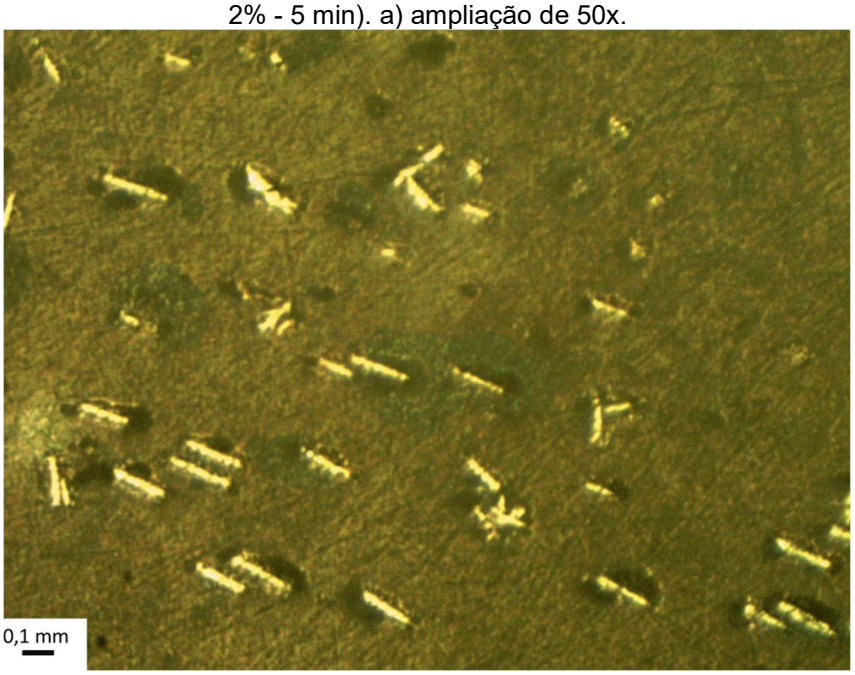




4.2.8.8 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC (6h)

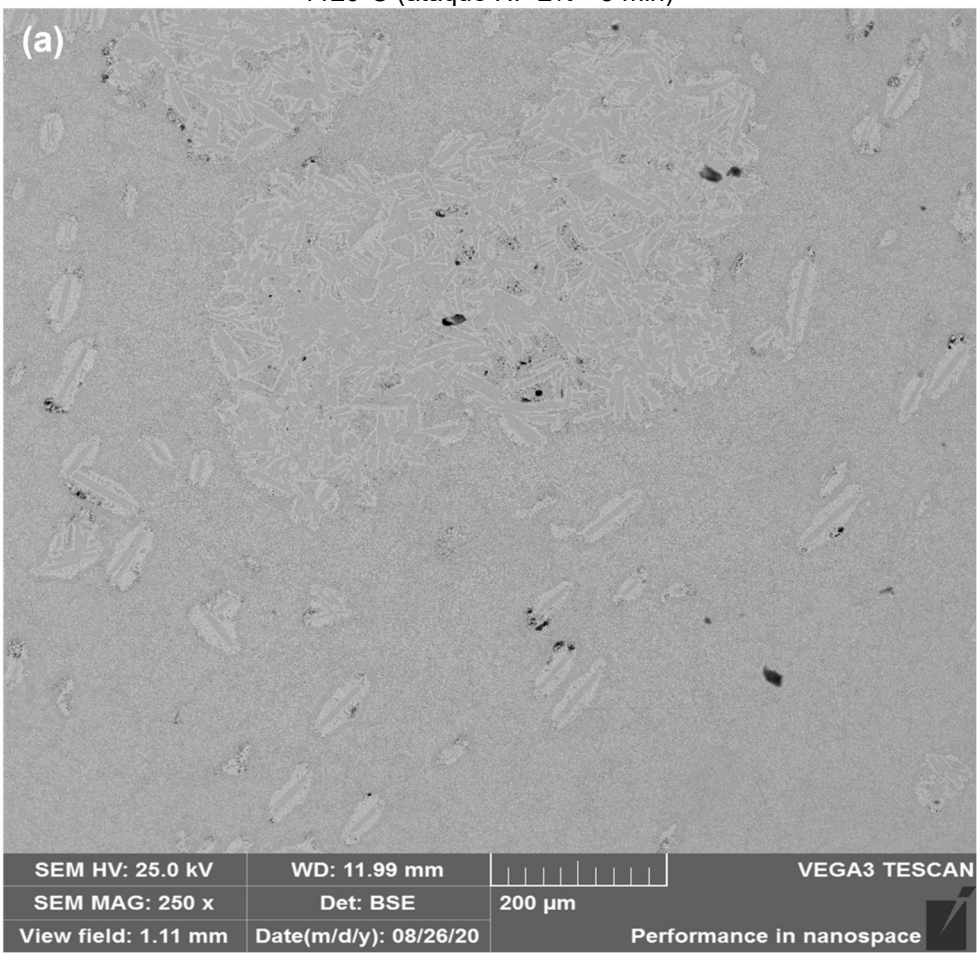
Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 6 horas tem-se a menor presença da microestrutura aciculada observada (Figura 80). Isso pode indicar que o tratamento térmico está sendo eficaz para a transformação da microestrutura acicular em uma fase mais estável ou está ocorrendo a dissociação da fase acicular para a formação de outra.

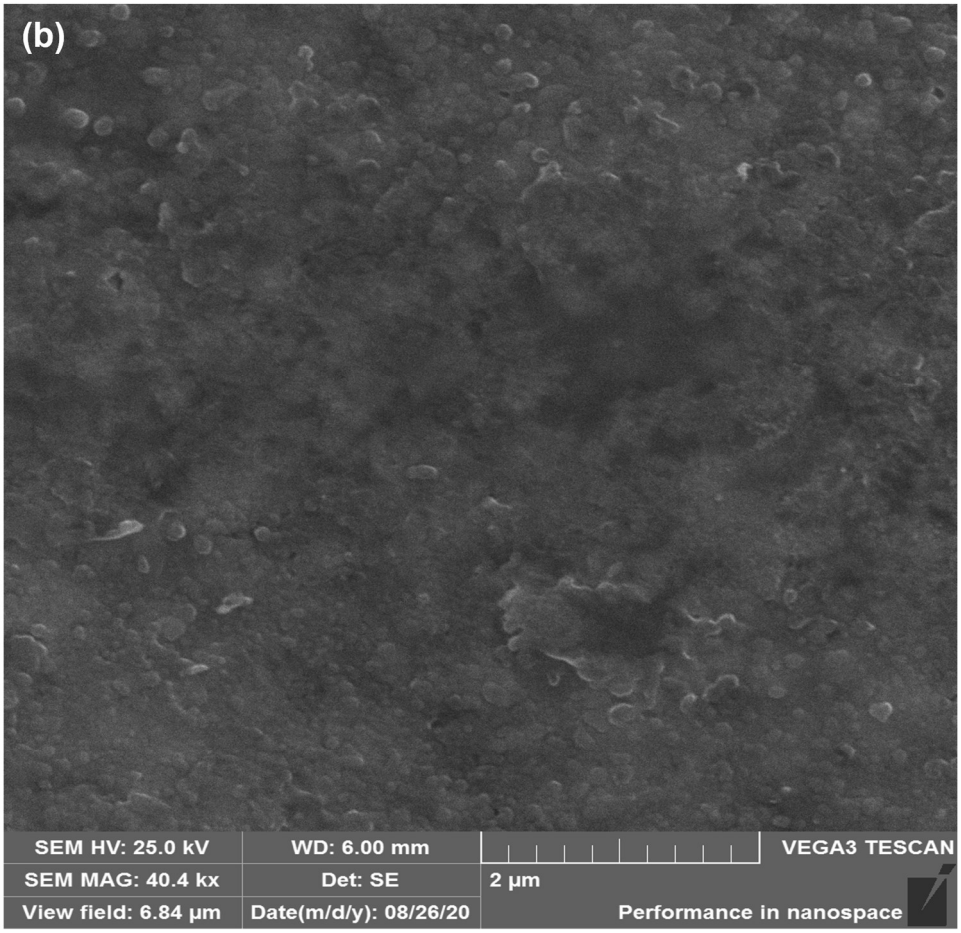
Figura 80 - Microscopia óptica da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 6h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min). a) ampliação de 50x.

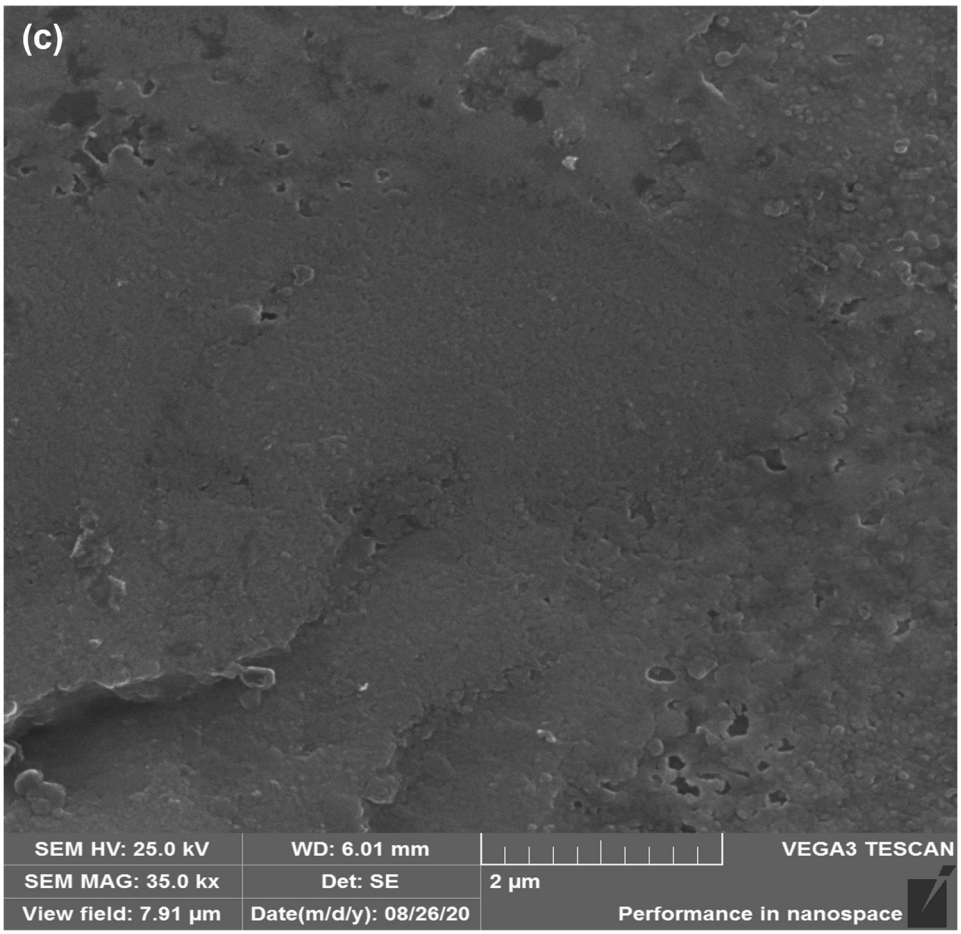


Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 81), pode-se confirmar a diminuição do tamanho da estrutura acicular. O que está ocorrendo concomitantemente com o aparecimento da microestrutura em formato globular (Figura 81 (b)). Com o MR foi possível verificar que com o aumento do tempo de tratamento térmico tem-se uma maior cristalização da fase de Titanato de Bário. Essa cristalização está fazendo com que a fase metaestável (*hexacelsian*) seja dissociada para que ocorra, então, uma maior precipitação da fase de Titanato de Bário, o que explicaria as fases aciculares estarem diminuindo da matriz (SHUN *et al*., 2010), como visto na Figura 80 (anterior a essa). Neste caso, embora não seja possível afirmar, com maiores tempos de tratamento térmico a fase *hexacelsian* pode estar sendo dissociada para formar o Titanato de Bário. Embora não possamos afirmar que a microestrutura encontrada na Figura 81 (b) seja o Titanato de Bário, seu aspecto micrográfico se assemelha com o encontrado na literatura (GAUTAN *et al*., 2018; YADAV *et al*., 2016).

Figura 81 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ba-Si com tratamento térmico de 4h a 1120ºC (ataque HF 2% - 5 min)




(b)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 6.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 40.4 kx
Det: SE
2 µm
View field: 6.84 µm
Date(m/d/y): 08/26/20
Performance in nanospace


(c)
SEM HV: 25.0 kV
WD: 6.01 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 35.0 kx
Det: SE
2 µm
View field: 7.91 µm
Date(m/d/y): 08/26/20
Performance in nanospace

4.2.9 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A Figura 82 apresenta o mapeamento elementar nas amostras por EDS das vitrocerâmicas Ba-Si (temperatura de patamar 1120ºC) sem ataque em solução ácida. As amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 960ºC possuem resultados idênticos, sendo assim se optou por não as apresentar. Para a amostra sem tratamento térmico os elementos, Ba, Si, Ti, Al e O estão bem distribuídos na amostra, o que indica uma boa homogeneidade do vidro.

A partir das análises nas amostras tratadas termicamente podemos notar que a homogeneidade deixa de existir. Isso é mais evidente para os elementos Al, Si e O que tendem a se concentrar em uma mesma região da amostra. Fica mais perceptível essa não uniformidade na amostra tratada termicamente por seis horas. É possível observar que no lado esquerdo da amostra tratada termicamente por seis horas temos uma região em preto (com menor concentração do elemento Al). Essa menor concentração também se repete para os elementos O e o Si na mesma posição. Esse comportamento é melhor observado na Figura 83, na qual temos o mapeamento por EDS para a vitrocerâmica Ba-Si tratada termicamente por duas horas, no patamar de temperatura de 1120ºC. Fica evidente que a microestrutura em forma de agulha é rica em Al e O e possui uma menor concentração de Si, Ti e Ba.

Na matriz, observa-se que o Si, Ti e Ba se apresentam bem homogêneos. Com essa informação, é possível afirmar que as fases de Titanato de Bário, Silicato de Bário ou fresnoita se nuclearam e se cristalizam na matriz (TSURUMI *et al*., 2009; KIM *et al*., 2011; TUCKER *et al*., 2018;). Já a microestrutura acicular, possivelmente, é uma fase metaestável, já que não foi identificada pelo DRX ou pode ser uma fase na qual seus difratogramas coincidam com as fases identificadas no MR. Kokubo, (1969), preparou vitrocerâmicas do sistema $BaO\text{-}TiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, os quais foram fundidos na temperatura de 1450ºC. Esse vidro foi posteriormente submetido a tratamento térmico e foi observado que ocorria a formação da fase Titanato de Bário e uma microestrutura em forma de agulha, a qual foi identificada como *Hexacelsian* ($BaAl_2Si_2O_8$).

Com o aumento da temperatura de patamar (1000ºC para 1100ºC) e com maiores aumentos do tempo de tratamento térmico, essa fase em formato de agulha desaparecia. Segundo Kuo-Tong (2003), a fase *Hexacelsian* (ortorrômbico) é metaestável em temperatura ambiente e existe devido à demora em transformar-se em uma estrutura mais estável, a fase *Celsian* (cúbica). Foi reportado por Yoshiki e

Matsumoto (1951) e Bandyopadhyay *et al*. (1995), que ocorre variação de volume na fase *Hexacelsian* durante a transformação para a fase *Celsian*. Assim, ocorre a criação de poros ou microfraturas na vitrocerâmica, o que pode explicar a grande quantidade de poros encontrado na Figura 78.

Figura 82 - Espectroscopia por dispersão de energia da vitrocerâmica Ba-Si submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 1120ºC.

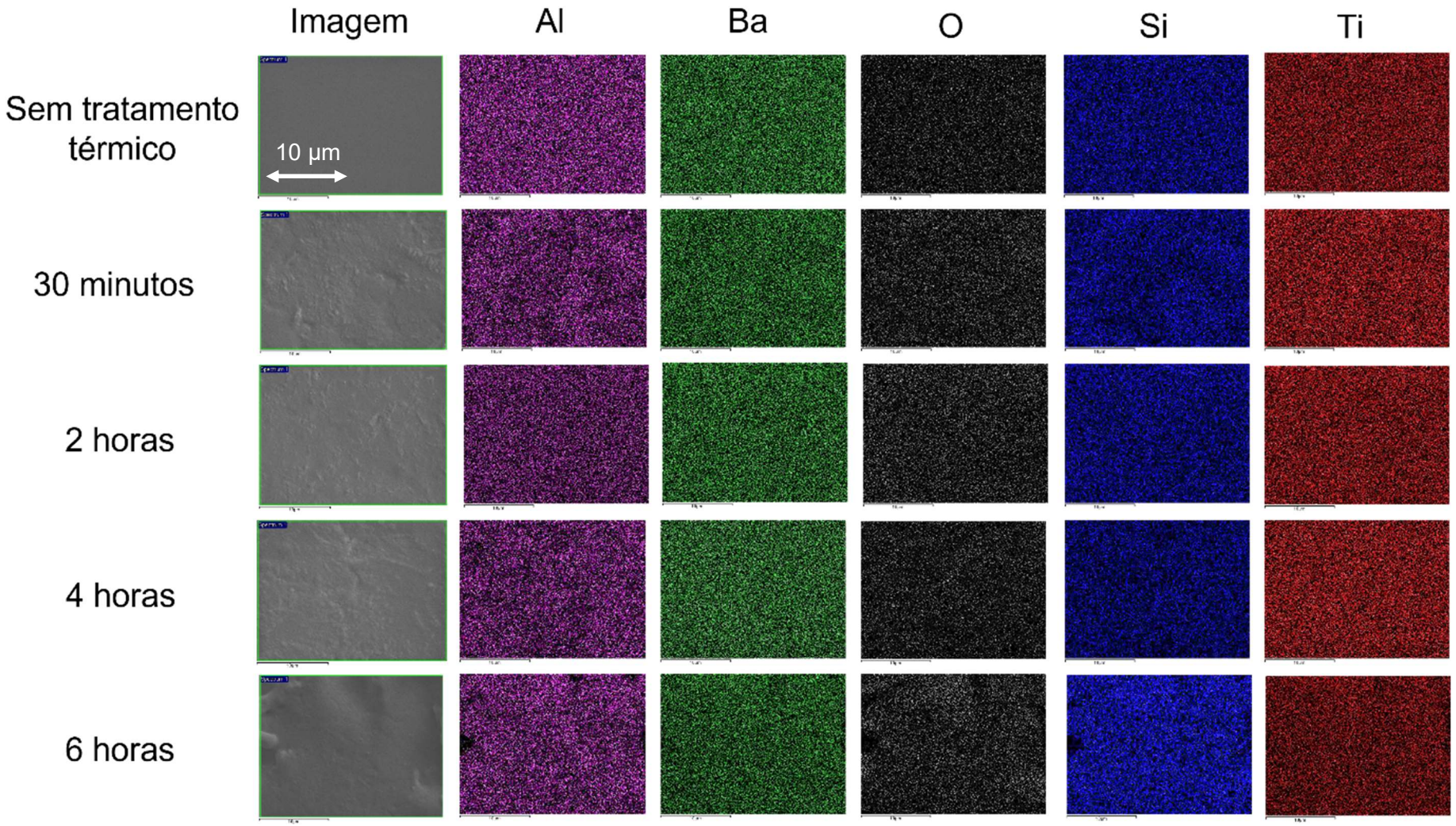
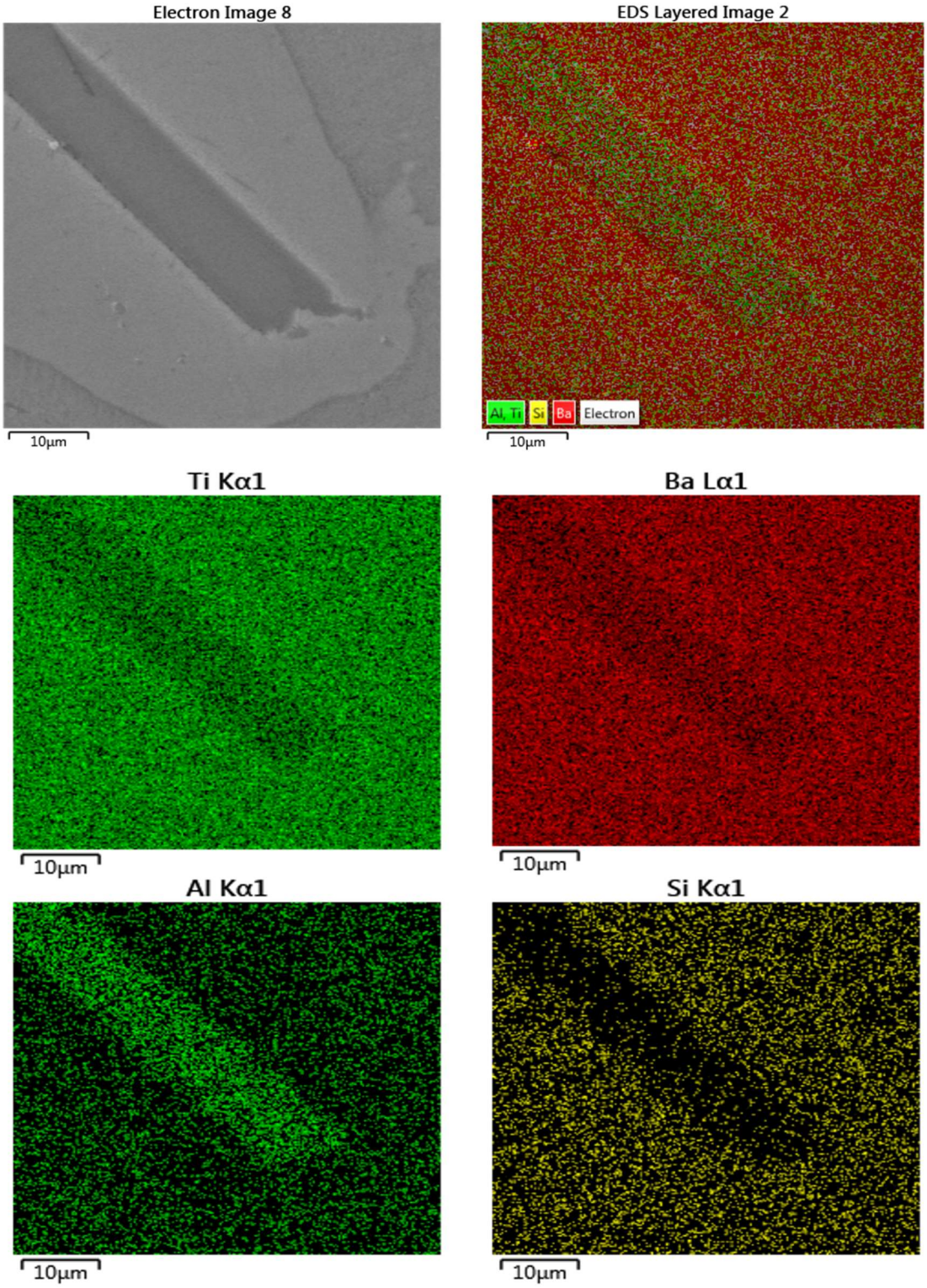


Figura 83 - Microscopia eletrônica de varredura e EDS da vitrocerâmica Ba-Si tratada por duas horas na temperatura de 1120ºC e depois atacada metalograficamente.

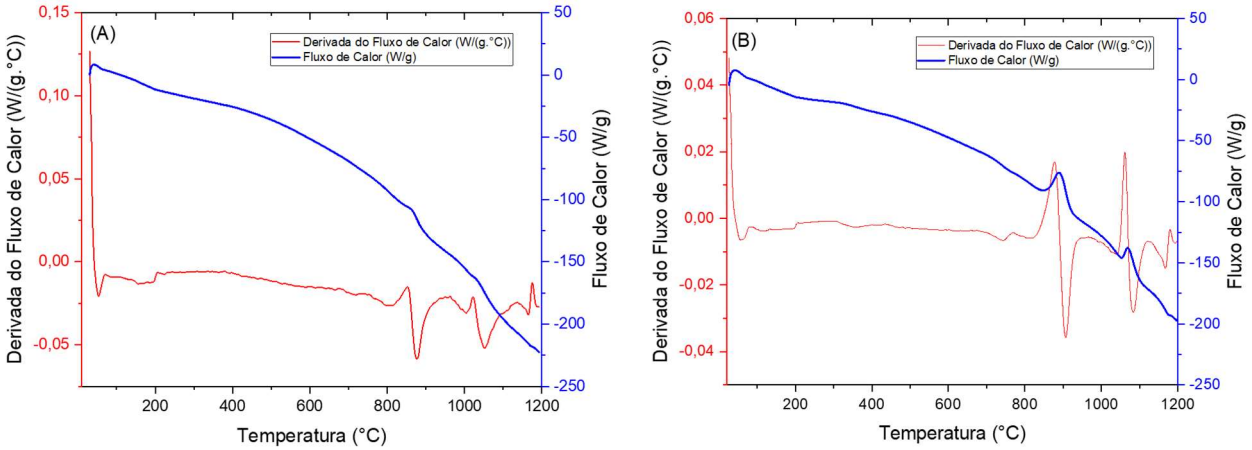


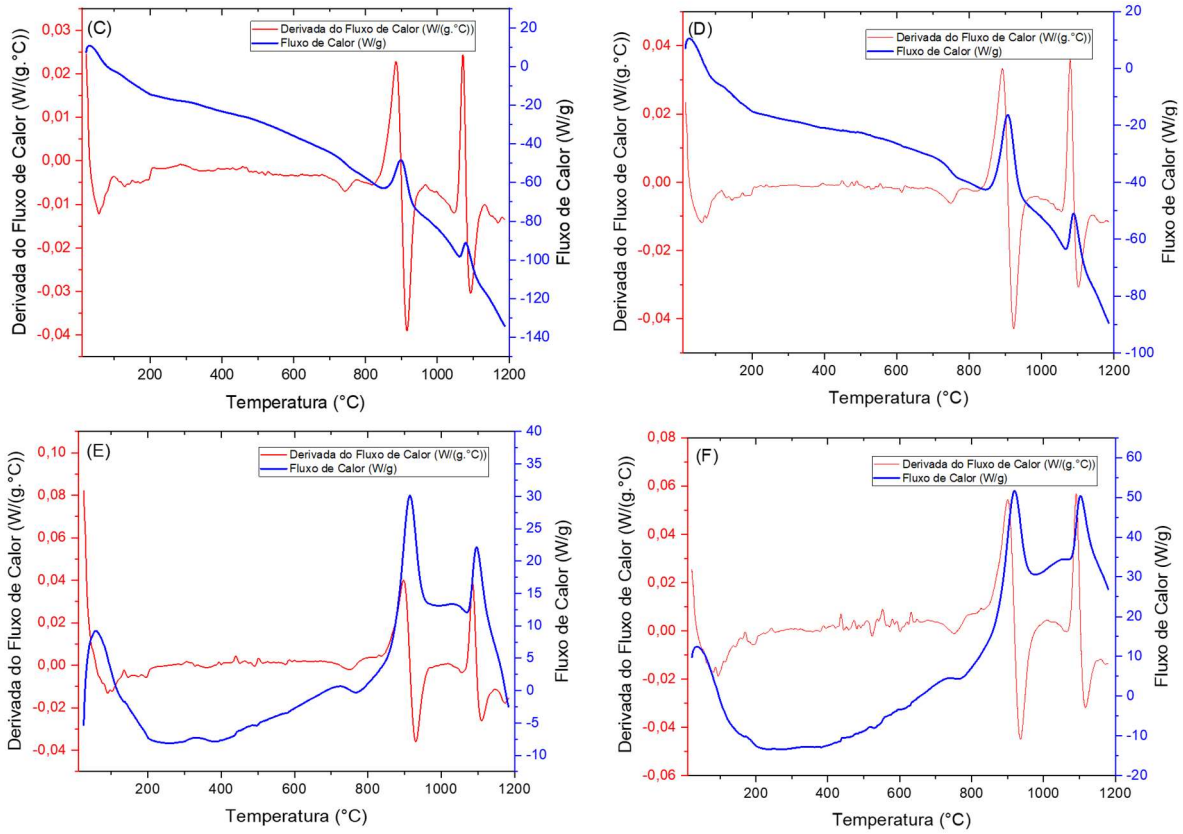
4.2.10 Cinética de Cristalização Vidro Ba-Si

Os termogramas, com diferentes razões de aquecimento, mostram dois picos exotérmicos associados à cristalização, ou seja, durante o aquecimento do material vítreo ocorre uma maior mobilidade atômica na matriz vítrea, devido à sua instabilidade estrutural e, com isso, átomos ou moléculas buscam regiões estáveis para efetuar ligações, consequentemente, nucleiam, crescem e cristalizam (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). O comportamento térmico deste vidro foi pouco estudado, assim tem-se pouca informação na literatura para comparação. Zhu *et al.* (2015), em seu estudo da cristalização de titanatos de bário/estrôncio, identificou três picos de cristalização. Na faixa de 880ºC foi identificado a cristalização da fresnoita, 910ºC a cristalização da fase *celsian* e em 960ºC ocorre a cristalização do Titanato de Bário/estrôncio. Sendo que para maiores temperaturas de tratamento térmico (acima de 960ºC), a fase fresnoita desaparece e o Titanato de Bário/estrôncio se torna a fase predominante no material.

O vidro Ba-Si foi submetido à análise térmica com diferentes razões de aquecimento (10, 15, 20, 25, 30 e 35ºC/min) a fim de obter os dados para os estudos de cinética (Figura 84). Com o aumento da razão de aquecimento, há um deslocamento dos dois picos de cristalização para maiores temperaturas, além de um alargamento do mesmo, sugerindo maior separação entre os picos de cristalização das fases individuais (MATOS, op. cit.).

Figura 84 - Termogramas da amostra vidro Ba-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f).



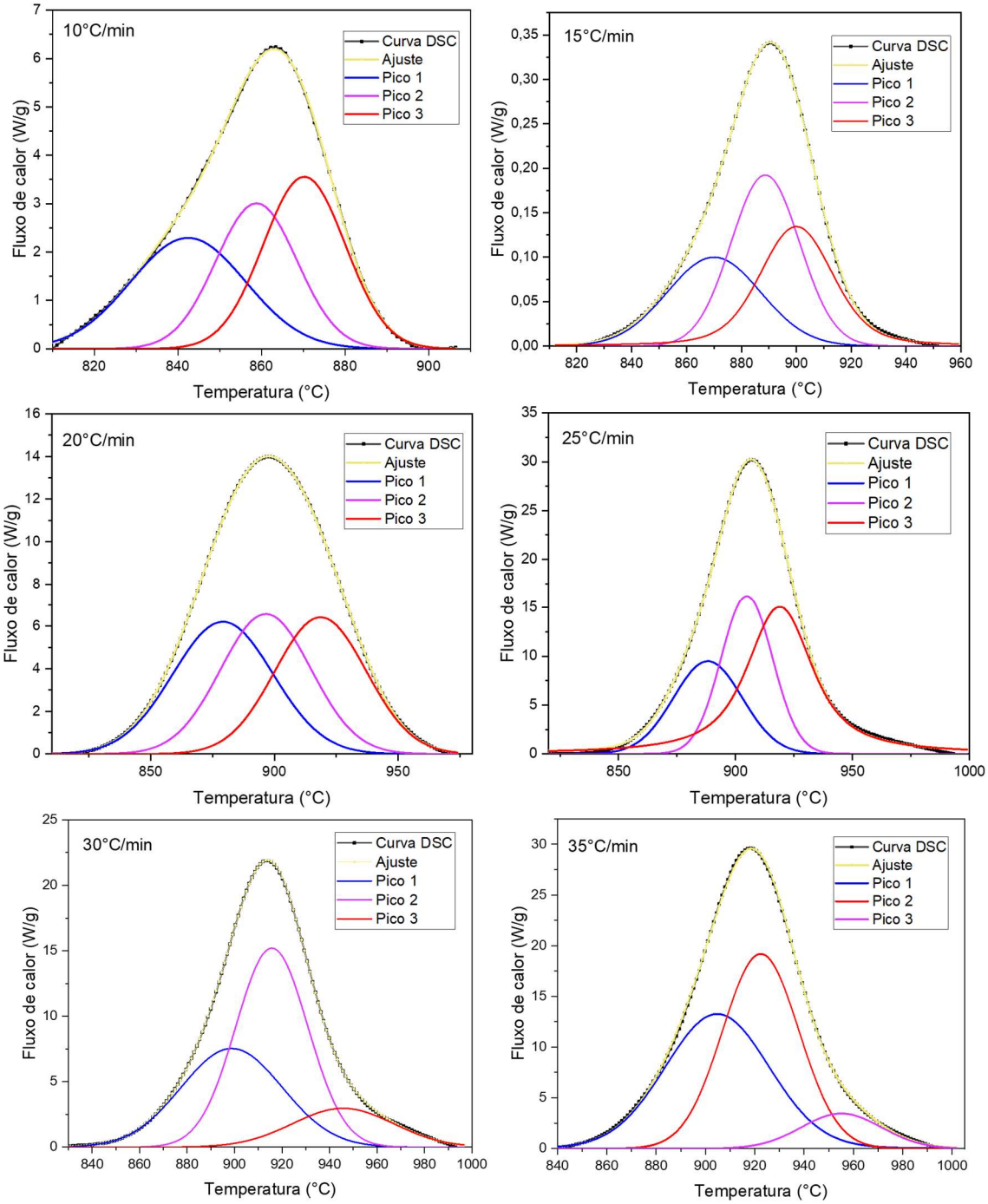


4.2.11 Cinética de Cristalização Vidro Ba-Si para o primeiro pico de cristalização

O centro do primeiro pico de cristalização, em 864ºC (10ºC/min), se desloca para 889ºC (15ºC/min), 897ºC (20ºC/min), 907ºC (25ºC/min), 913ºC (30ºC/min) e 919ºC (35ºC/min).

Considerando o número de fases identificadas pelo DRX, foi feita a deconvolução destes picos (Figura 85) e foi possível determinar a temperatura de cristalização de cada uma das três fases (curvas 1, 2 e 3, referentes às fases 1, 2 e 3), para cada uma das razões de aquecimento. A partir destes resultados e da Equação 1, foi possível estimar a energia de ativação de cada fase por meio da construção do diagrama de Kissinger (Figura 86). A tabela 13 apresenta os dados necessários para utilizar a equação 1. É importante ressaltar que a deconvolução foi realizada levando em consideração três fases (3 curvas), pois esta é a quantidade de fases cristalinas identificadas pelas caracterizações estruturais e este número de curvas foi o que resultou em um melhor ajuste (menor diferença entre a curva observada e a calculada).

Figura 85 - Deconvolução dos picos de cristalização (primeiro pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para a amostra Vidro Ba-Si.



Na Figura 86, os gráficos da energia de ativação pelo método de Kissinger apresentaram ótimos ajustes lineares e permitiram o cálculo das energias de ativação (Tabela 13) para as curvas 1, 2 e 3 referentes às fases 1, 2 e 3, identificadas por meio dos difratogramas do DRX. A energia de ativação de vitrocerâmicas, que possuem a fase de Titanato de Bário, foi calculada por Rout e Panigrahi (2006) e possui um valor aproximado de 169 kJ/mol. Já o valor calculado, por Bera e Rout (2005), para a energia de ativação do Titanato de Bário é de, aproximadamente, 143,61 kJ/mol.

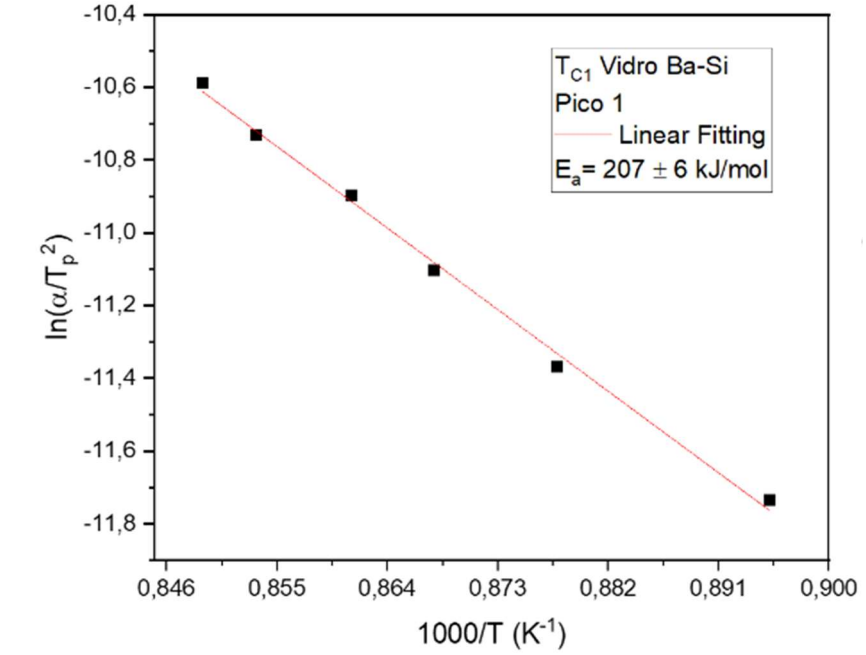
Esses valores são próximos do obtido neste trabalho para a fase 3, que foi calculado como sendo 152 kJ/mol. Assim, é possível atribuir a energia calculada para a fase 3 como sendo do $BaTiO_3$.

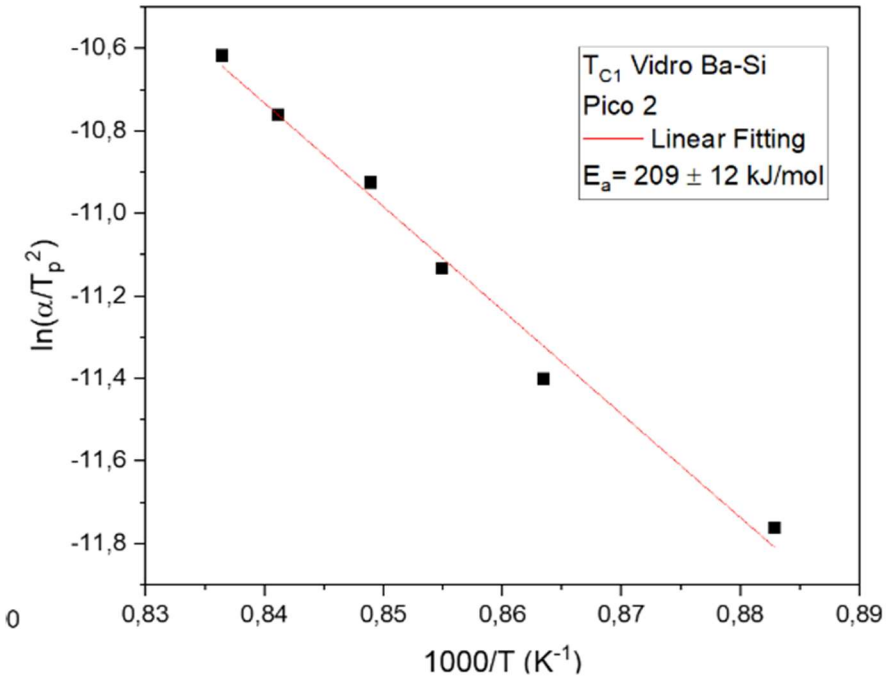
Tem-se pouca informação na literatura sobre a energia de ativação do Silicato de Bário, sendo reportado por Barany *et al.* (1957), o valor da energia de ativação em torno de 174 kJ/mol. Já a fresnoita tem uma grande variação da sua energia de ativação. Chandra (1986) e Ochi (2005) reportaram que a energia de ativação pode variar de 252 a 518 km/mol. Assim, não foi possível identificar e correlacionar as fases 1 e 2 com as fases cristalinas identificadas no difratograma de DRX. Essa dificuldade pode estar relacionada à cristalização das fases em um sistema metaestável.

É importante ressaltar que a deconvolução foi realizada levando em consideração três fases, pois esta é a quantidade de fases cristalinas identificadas pelas caracterizações estruturais e este número de curvas foi o que resultou em um melhor ajuste (menor diferença entre a curva observada e a calculada). Como mencionado anteriormente, existem indícios que tenhamos 4 fases, fase metaestável (*hexacelsian*), porém a deconvolução para 4 picos apresentou um valor de erro alto. Assim, optou-se por deixar apenas as 3 fases no cálculo da deconvolução.

Para o cálculo da energia de ativação do pico 3, foi descartado o ponto obtido no DTA com razão de aquecimento de 20ºC/min, pois o ponto estava longe da reta obtida com os demais pontos. Indicando que ocorreu algum erro durante o ensaio, o que pode estar relacionado a erro de preparação da amostra ou até mesmo algum contaminante presente no cadinho utilizado (FERNANDES, 2017).

Figura 86 - Energias de ativação (Kissinger) para a curva 1, curva 2 e curva 3 da amostra Vidro Ba-Si.





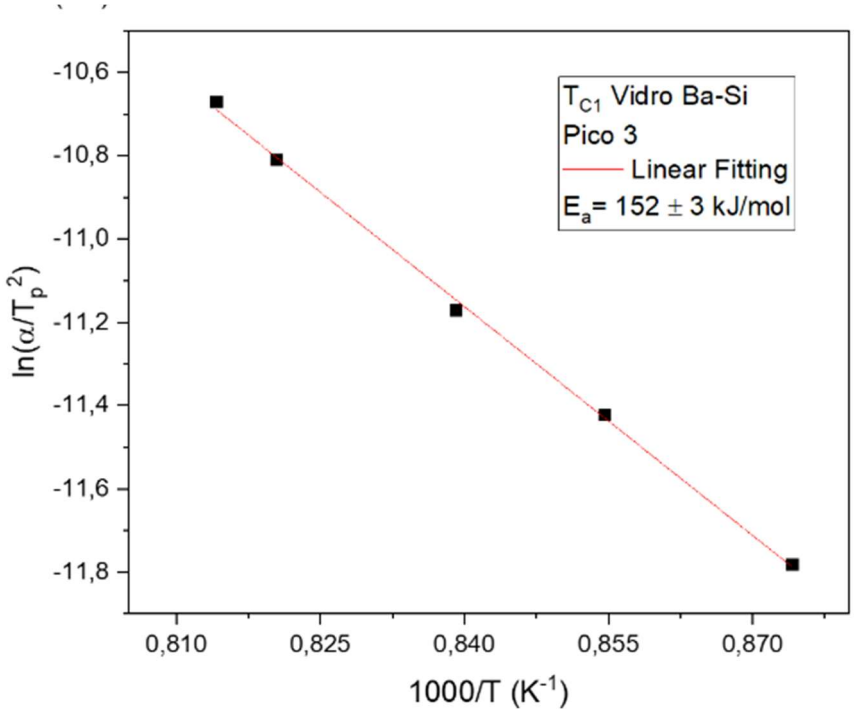


Tabela 13 - Energia de ativação obtidas usando o Método de Kissinger, para os picos de cristalização do vitrocerâmica Ba-Si.

Fase	Energia de Ativação (kJ/mol)	Energia de Ativação literatura(kJ/mol)	Atribuição
1	207 ± 6	-------	Não atribuída
2	209 ± 12	-------	Não atribuída
3	152 ± 3	143,61-169[3]	$BaTiO_3$

O expoente (índice) de Avrami foi calculado para a vitrocerâmica Ba-Si utilizando a Equação 2. Os dados utilizados para o cálculo e o valor do expoente de Avrami estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n) para primeiro pico de cristalização.

Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico de Cristalização (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)	Expoente de Avrami (*n*)
10	863,41	189	3,97
15	890,65	189	3,80
20	-	-	-
25	906,60	189	3,66
30	913,15	189	3,42
35	918,34	189	3,268
		média	3,62

[3] ROUT; PANIGRAHI, 2006; BERA; ROUT, 2005.

A razão de aquecimento de 20°C/min não foi utilizada, pois sua temperatura do pico de cristalização estava com um valor fora da curva esperada, o que pode ser devido a algum erro experimental. O valor médio do expoente de Avrami calculado (3,6) indica que o processo de nucleação decrescente e crescimento de cristais na amostra ocorre por mais de um mecanismo, o qual é em 3 dimensões, controlada por interface. Possivelmente, com uma combinação de nucleação e crescimento de grão.

Boulay, em seu trabalho de investigação da cristalização em vitrocerâmicas do sistema $BaO–TiO_2–SiO_2$, estudou a influência do tamanho de partícula na cristalização. Para partículas maiores que 800 μm, o valor do expoente de Avrami calculado foi de 3,4. No trabalho de Rangarajan *et al.* (2009), foi estudado o sistema $BaO–TiO_2–SiO_2$ para a produção da fase fresnoita. Foi calculado o expoente de Avrami com valor entre 3,2 e 3,9. Esses valores estão em concordância com o obtido para o primeiro pico de cristalização.

4.2.10.1 Cinética de Cristalização Vidro Ba-Si para o segundo pico de cristalização

O segundo pico de cristalização que começa em 1022ºC (10ºC/min) se desloca para 1069ºC (15ºC/min), 1079ºC (20ºC/min), 1088ºC (25ºC/min), 1095ºC (30ºC/min) e 1102ºC (35ºC/min). Como explicado anteriormente, foi feita a deconvolução (Figura 87) destes picos de cristalização (segundo pico que aparece), considerando o número de fases identificadas pelo DRX (3 fases). Assim, foi possível determinar a energia de cristalização de cada uma das três fases (curvas 1, 2 e 3, referentes às fases 1, 2 e 3), para cada uma das razões de aquecimento e, a partir destes resultados e da Equação 1, foi possível estimar a energia de ativação de cada fase por meio da construção do diagrama de Kissinger (Figura 88). Importante salientar que, embora a amostra tratada termicamente por 2 horas apresentasse 5 fases ($BaTiO_3$, $Ba2TiSi_2O_8$, Ba_2SiO_4, SiO_2 e TiO_2), as fases SiO_2 e TiO_2 não se cristalizaram devido ao tratamento térmico e existem no sistema como óxidos precursor. O que explica o motivo de não se utilizar 5 fases.

Figura 87 - Deconvolução dos picos de cristalização (segundo pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para a amostra Vidro Ba-Si.

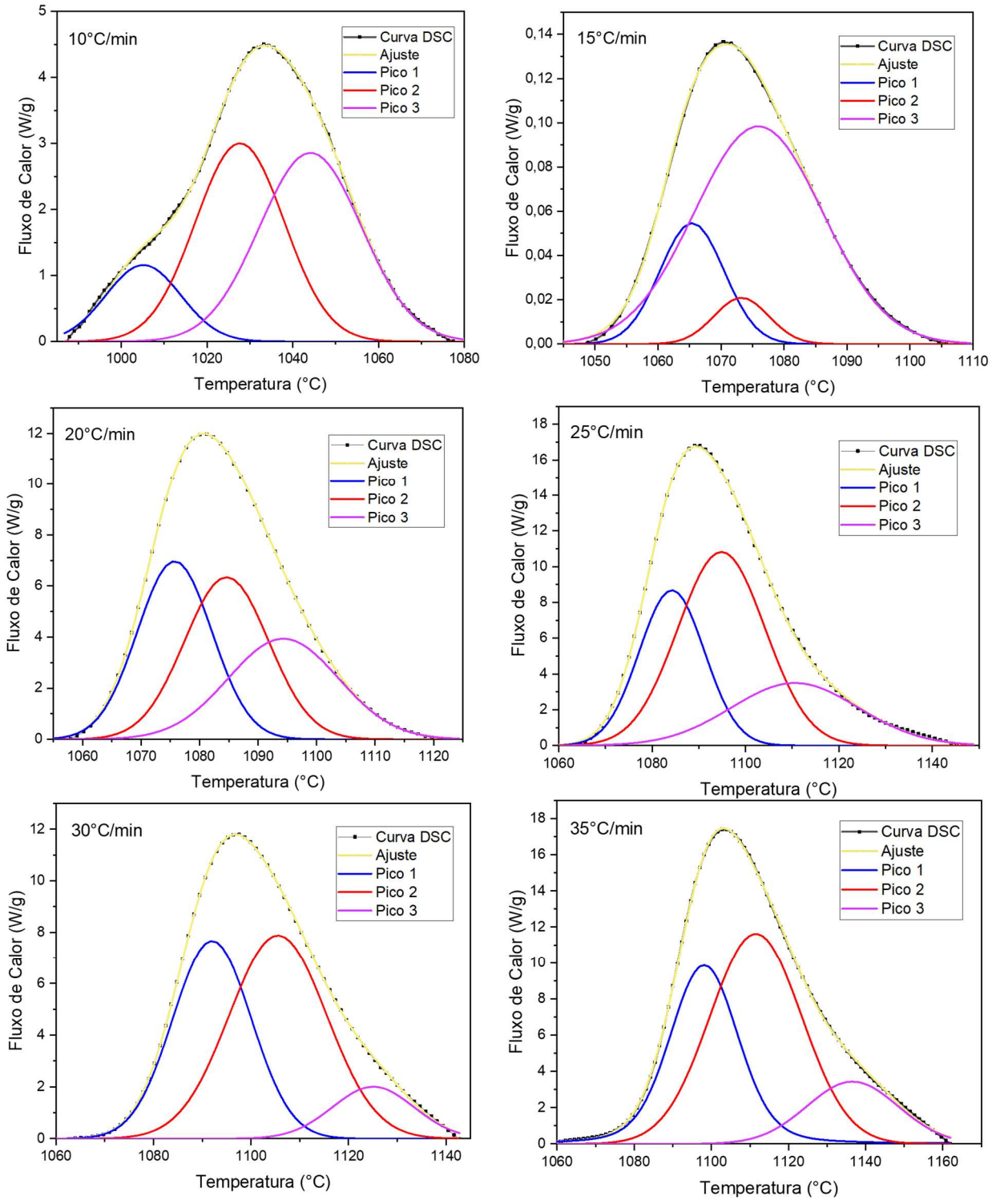
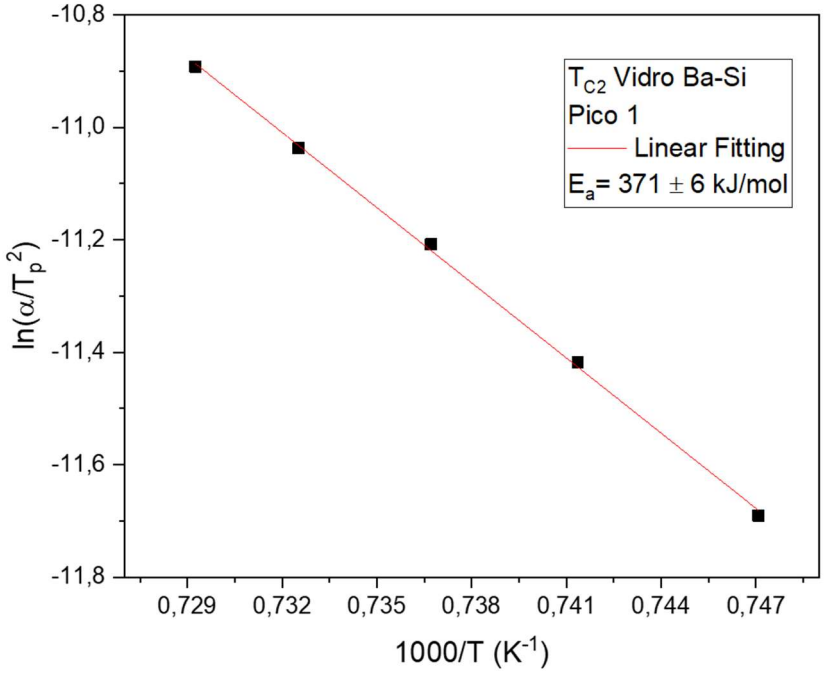
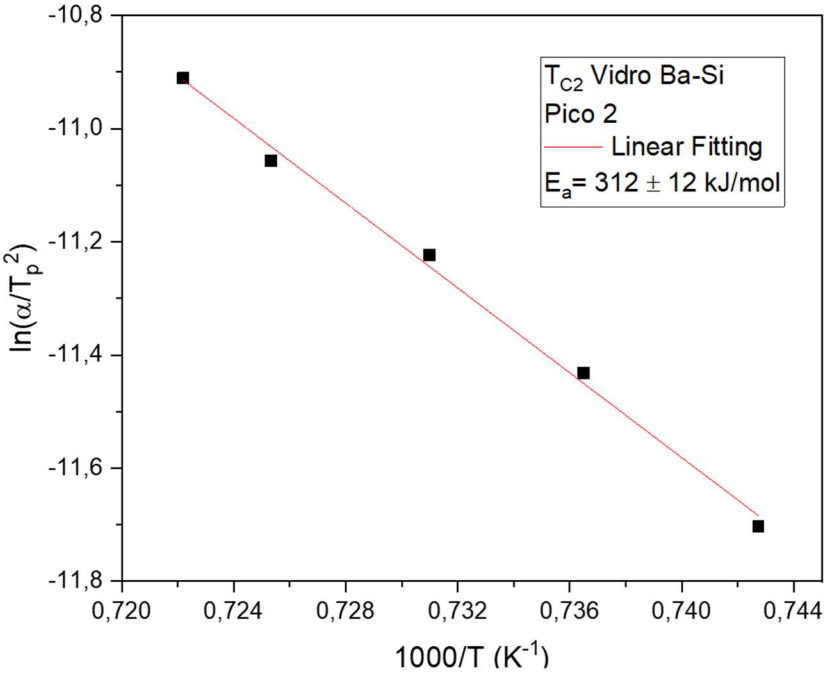
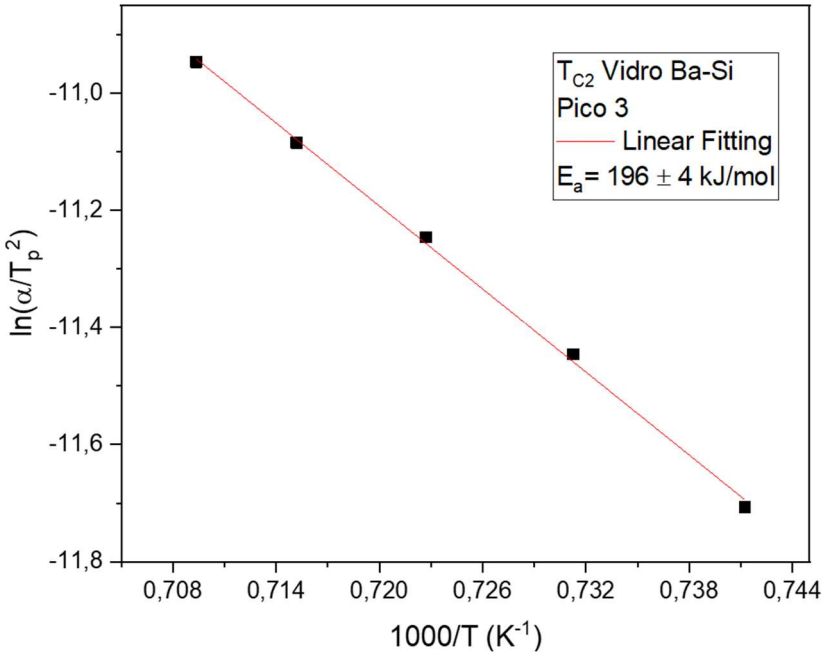


Figura 88 - Energias de ativação (Kissinger) para o pico 1, pico 2 e pico 3 da amostra Vidro Ba-Si.







Como pode ser visto na Figura 88 acima, a primeira fase (pico) apresenta a maior energia de ativação ~371 kJ/mol, seguido pela segunda e terceira fase (picos) com aproximadamente 312 kJ/mol e 196 kJ/mol, respectivamente.

Para a atribuição das fases cristalinas identificadas com as curvas de convolução (Figura 87), procurou-se fazer uma correção entre a energia de ativação encontrada na literatura, como feito anteriormente para o primeiro pico de cristalização. A energia de ativação calculada da terceira fase é de 169 kJ/mol, o mesmo valor que foi calculado por Rout e Panigrahi (2005), que é de 169 kJ/mol. Assim, podemos correlacionar a energia de ativação calculada para a fase 3 como sendo para o $BaTiO_3$. Sendo a fase 3 identificada como $BaTiO_3$ para os dois eventos térmicos relacionados à cristalização.

A energia de ativação calculada da fase 2 é de 312 kJ/mol. Possivelmente a fase 2 esteja relacionada com a energia de ativação da fresnoita, pois a energia de ativação informada na literatura, por Chandra (1986), varia entre 252 e 322 kJ/mol. Assim, temos a fase 1 que não pode ser identificada diretamente através da energia de ativação encontrada na literatura, porém por eliminação foi atribuída ao Silicato de Bário. A Tabela 15 a seguir relaciona os picos de cristalização com suas respectivas energias de ativação para o Vidro Ba-Si.

Tabela 15 - picos de cristalização com suas respectivas energias de ativação para o Vidro Ba-Si.

Fase	Energia de Ativação (kJ/mol)	Energia de Ativação literatura(kJ/mol)	Atribuição
1	371 ± 6	**-------**	Ba_2SiO_4
2	312 ± 12	252 e 322[4]	Ba_2TiSi_2O
3	196 ± 4	143,61-169[5]	$BaTiO_3$

O expoente (índice) de Avrami foi calculado para a vitrocerâmica Ba-Si, considerando o segundo pico de cristalização e foi utilizada a Equação 1. Os dados utilizados para o cálculo e o valor do expoente de Avrami está na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n) para segundo pico de cristalização.

Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico de Cristalização (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)	Expoente de Avrami (*n*)
10	1033,24	293	3,16
15	1070,36	293	5,30
20	1081,22	293	5,15
25	1089,08	293	4,60
30	1097,57	293	4,23
35	1102,79	293	3,82
		média	4,38

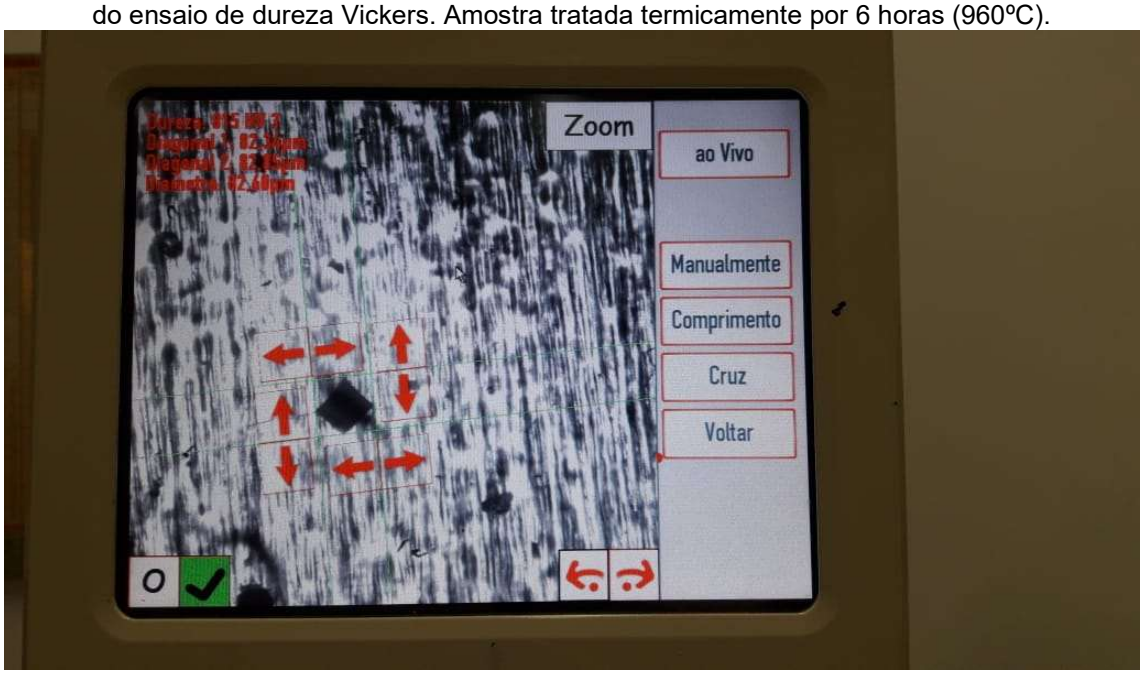
O valor médio do expoente de Avrami calculado pela Equação 2 (4,3) indica que o processo de nucleação e crescimento de cristais na amostra, como para o primeiro pico, ocorre por mais de um mecanismo, o qual é em 3 dimensões controlada por interface. Possivelmente, com uma combinação de nucleação e crescimento de grão. Assim, tanto expoente de Avrami calculado para o pico 1 como para o pico 2, apresentam uma nucleação volumétrica.

4.2.12 Comportamento de dureza de Vickers no Vidro Ba-Si

A Figura 89 mostra a tela do equipamento EMCO (TEST M4C 025 G3M) durante o seu uso. Na tela, tem-se a imagem que é gerada durante o uso do equipamento. É possível ver que a impressão Vickers na amostra tratada termicamente por 6 horas (960ºC) não apresenta trincas ou defeitos. Todas as impressões realizadas nos testes com as demais amostras são semelhantes às da Figura 89, isentas de trincas, de faces e contornos irregulares que possam comprometer a precisão e exatidão da medida (SOUZA, 2014).

[4] ROUT; PANIGRAHI, 2005.
[5] CHANDRA, 1986.

Figura 89 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ba-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 6 horas (960ºC).



A vitrocerâmica Ba-Si é constituída, predominantemente, das fases Titanato de Bário, fresnoita, Silicato de Bário e para tempos menores de tratamento térmico (2 h) rutilo e quartzo, fases comprovadas através da investigação pelo método de Rietveld. Na literatura, tem-se pouca informação sobre valores de dureza de vidros/vitrocerâmicas da família $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ ou $Bao\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ (sistemas usados para comparação). O sistema $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ é utilizado em aplicações que exijam boas propriedades ópticas não lineares ou dielétricas (KEDING; RÜSSEL, 2000; CABRAL *et al*., 2003; TOYOHARA *et al*., 2006; MARUYAMA *et al*., 2009). Esses sistemas vitrocerâmicos não precisam ter ou não requerem avançadas propriedades tribológicas ou de dureza. Assim, tem-se poucas informações na literatura sobre estas propriedades mecânicas. Já o sistema $Bao\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, é utilizado para aplicações nas quais são necessárias alta estabilidade química, manutenção da estanqueidade em altas temperaturas, redução de tensões durante ciclo térmico, alta resistência a radiação ionizante e baixo coeficiente de dilatação térmica (SUNG, 1996; EICHLER *et al*., 1999; YANG; STEVENSON; MEINHARDT, 2003; ARORA; SINGH; PANDEY, 2011; TULYAGANOV *et al*., 2013). Assim, muitas vezes, prefere-se realizar outros ensaios mecânicos ao invés do ensaio de dureza, pois conhecer o valor de dureza pode não ser tão essencial como saber os valores relacionados à resistência à compressão ou impacto.

A fase de Titanato de Bário é reportada na literatura como uma dureza de 713 HV (7,1 GPa) até 1122 HV (11,3 GPa) (ERTUG *et al*., 2013) e sua dureza é influenciada, diretamente, pela temperatura de processamento e o tempo de tratamento térmico. A fase de Silicato de Bário possui dureza em torno de 407 HV (4 Gpa) (HERMANSEN *et al*., 2013) e a fase fresnoita, outra fase presente, possui uma dureza que varia de 407 HV (4,97 GPa) até 600 HV (5,95) (SHINOZAKI *et al*.,2011). O rutilo possui dureza na faixa de 815 HV (8,5 GPa) (DUBOVIK *et al*.,1992) e a dureza do quartzo varia entra 815 HV (8,2 GPa) até 1224 HV (12,1 GPa) (WESTBROOK, 1958; MASUDA *et al*., 2000).

4.2.12.1 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 960ºC

A Tabela 15 apresenta a dureza das amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 960ºC. A dureza vickers da amostra sem tratamento térmico é de 486,5 HV. Esse valor é comparável a dureza de vidros comuns de soda lima (HUSSAIN, 2010). O valor baixo de dureza é devido o material possuir uma microestrutura totalmente amorfa, como mostrado no DRX.

Após o tratamento térmico por 30 minutos ocorre o aumento da dureza para o valor de 510,12 HV. Pela análise de DRX, foi possível observar que a amostra apresenta um processo inicial de cristalização, sendo possível a identificação da fase Titanato de Bário. Porém, essa amostra se apresenta parcialmente cristalizada, possuindo uma matriz parcialmente amorfa. Assim, sua dureza possui valores mais próximos com a amostra tratada termicamente por 30 minutos do que a tratada por 2h.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 2h, o valor de dureza aumenta para 632,1 HV. Essa amostra ainda possui fase amorfa, como visto na identificação estrutural pelo método de Rietveld. Porém, é possível identificar as fases presentes como o Titanato de Bário, fresnoita, rutilo, quartzo e Silicato de Bário. Assim, como a dureza depende da microestrutura, tais fases contribuíram para o aumento da dureza da amostra, por meio do aumento da cristalização na amostra.

A partir do tratamento térmico de 4h, já é possível identificar, pela análise de MR, as fases presentes. Para essa amostra, obteve-se uma dureza vickers de 702,32 HV. Embora se tenha uma maior presença da fase fresnoita (59,41%) e de Silicato de Bário (26,41%), esse valor de dureza alto é devido principalmente à fase Titanato de

Bário (14,18%), já que é a fase com maior dureza no sistema. Além disso, como foi observado na Figura 71(b), as microestruturas aciculares começam um processo de dissolução na matriz da amostra. Essa transformação é consequência da formação de uma maior quantidade de Titanato de Bário e fresnoita, que são fases mais estáveis. Assim, para que isso ocorra é necessário quebrar ligações Al-O e Si-O do *Hexacelsian* (DRUMMOND *et al*., 1989), além de rearranjar os sítios do Ba (GHOSH *et al.*, 2007). Isso, também, faz com que a tensão interna da vitrocerâmica aumente e, diretamente, faz com que a sua dureza aumente. Assim, também existe uma contribuição da tensão interna do material para o aumento da dureza. Outro fator que pode estar auxiliando no aumento da dureza, é a boa distribuição na amostra da microestrutura acicular ainda presente. Como essa microestrutura é uma fase metaestável (ou aparenta ser), ela pode estar absorvendo parte da energia do indentador (RAMADASS *et al*., 1983), assim aumentando a dureza da amostra.

Para as amostras tratadas termicamente por 6 horas, foi obtido uma dureza de 725,3 HV. Essa amostra foi a que apresentou a maior quantidade de Titanato de Bário (22,86%), sendo que a fase fresnoita diminuiu (36,7%) e a fase de Silicato de Bário aumentou (40,44%). Embora tenha-se uma maior presença da fase de Silicato de Bário, a fase Titanato de Bário, por ter uma alta dureza, contribuiu para o valor mais alto de dureza da amostra.

Para uma comparação desses valores de dureza, podemos usar o trabalho de Shinozaki *et al*. (2011). Shinozaki investigou propriedades elásticas e de dureza para vitrocerâmicas transparentes ($40BaO–20TiO_2–40SiO_2$ (mol%)). Em seu trabalho, as amostras foram tratadas termicamente por 1h em diferentes patamares de temperatura. Para a amostra sem tratamento térmico, foi obtido uma dureza de 407,9 HV e para a vitrocerâmica tratada termicamente na temperatura de patamar de 780ºC (1h) foi obtida uma dureza de 509,8 HV. Valores próximos aos conseguidos neste trabalho.

Tabela 17 - Variação da dureza Vickers no vidro Ba-Si tratado termicamente com diferentes tempos no patamar de 960ºC.

Vidro Ba-Si	**Dureza Média (HV)**	**Mpa**	**Gpa**
Sem Tratamento Térmico	486,50 ± 25,56	4771,10	4,77
30 min/960 ºC	510,12 ± 30,40	5002,74	5,00
2 horas/960 ºC	632,10 ± 54,27	6199,00	6,19
4 horas/960 ºC	702,32 ± 40,30	6887,65	6,88
6 horas/960 ºC	725,30± 46,20	7113,01	7,11

Assim, para as amostras tratadas termicamente no patamar de 960º, Tabela 15, é possível observar que com aumento do tempo de tratamento térmico ocorreu o aumento na dureza das amostras investigadas. O que está correlacionado ao aumento da cristalização da fase de Titanato de Bário.

4.2.12.2 Vidro Ba-Si com tratamento térmico a 1120ºC

A Tabela 16 apresenta a dureza das amostras tratadas termicamente na temperatura de patamar de 1120ºC. Para o tratamento de 30 minutos, tem-se uma dureza de 564,23 HV. Essa amostra não se cristalizou totalmente, possuindo ainda em sua matriz fases amorfas, como a amostra tratada termicamente no patamar de 960ºC por 30min. É possível identificar a presença da fase de Titanato de Bário pelo DRX, porém não é possível a identificação estrutural das fases presentes pelo método Rietveld. Pela microscopia óptica, foi possível observar (Figura 74) que as fases aciculares estão mais bem distribuídas na amostra, o que pode ter auxiliado no aumento da dureza.

Com o aumento para 2h de tratamento térmico, tem-se um crescimento na dureza da amostra, a qual se apresenta com 731,2 HV. Esse aumento está relacionado a presença da fase Titanato de Bário (40,63%) e rutilo (16,62), as duas fases que possuem a maior dureza entre as identificadas na amostra. Rickers e Humenel (op. cit.) relataram que encontraram a fase rutilo em alguns dos seus vidros pesquisados. Outros pesquisadores, como DeCapitani (1998) e Kirschen (1999), reportaram em seus trabalhos terem encontrado fases terminais de rutilo na matriz de SiO_2. Porém, até o momento não se tem um consenso no motivo do aparecimento do rutilo na matriz vítrea.

Na amostra tratada termicamente por 4h, é observado que a dureza diminuiu moderadamente para um valor de 723,83 HV, ainda que a fase Titanato de Bário tenha aumentado (59,65%). Isto é consequência do desaparecimento da fase rutilo da microestrutura da amostra. A fase rutilo foi consumida para a formação do Titanato de Bário e fresnoita (31,34%). Além do mais, essa amostra apresenta porosidade, que foi observada na microscopia óptica e que fez com que a dureza da amostra diminuísse.

As amostras com 6h de tratamento térmico possuem o maior valor de dureza para a vitrocerâmica Ba-Si, sendo este valor de 796,5 HV. Para essa amostra ocorreu

a diminuição da fase fresnoita (19,82%) e um aumento da cristalização do Titanato de Bário. Assim, com uma maior presença do Titanato de Bário (68,07%) conseguiu-se aumentar a dureza da amostra.

Como comparação, Khater e Maher (2014) estudaram as propriedades de vidros do sistema Li_2O-BaO-Al_2O_3-SiO e obteve uma dureza de 953 HV para uma vitrocerâmica que foi submetida a 1h de tratamento térmico na temperatura de patamar de 950ºC, embora esse valor máximo de 796 HV obtido pareça pouco comparado com o vidro estudado por Khater. Podemos comparar com a dureza da vitrocerâmica *gorila glass* (CORNING INC., 2008), que possui um valor de 701 HV, logo, essa dureza de 796 HV pode ser considerada boa para uma vasta gama de aplicações.

Tabela 18 - Variação da dureza Vickers no vidro Ba-Si tratado termicamente com diferentes tempos no patamar de 1120ºC.

Vidro Ba-Si	Dureza Média (HV)	Mpa	Gpa
Sem Tratamento Térmico	486,50 ± 25,56	4771,10	4,77
30 min/1120ºC	564,23 ± 44,50	5533,40	5,53
2 horas/1120ºC	731,20 ± 36,90	7170,87	7,17
4 horas/1120ºC	723,83 ± 42,30	7098,63	7,09
6 horas/1120ºC	796,50 ± 30,20	7811,27	7,81

Comparando a dureza das amostras tratadas nos dois patamares de temperatura (960ºC e 1120ºC), podemos observar que as amostras tratadas no patamar de 960ºC tem sua dureza correlacionada com o tempo de tratamento térmico. E que este valor é menor se compararmos com os valores para os mesmos tempos de tratamento térmico, das amostras tratadas termicamente no patamar de 1120ºC. Isso ocorre, pois nas fases tratadas termicamente no patamar de 960ºC, temos uma menor presença da fase de Titanato de Bário. Assim, com o aumento da cristalização dessa fase, que aumenta para maiores tempos de tratamento térmico, a dureza da amostra se eleva. Para as amostras tratadas termicamente no patamar de 1120ºC, podemos dizer que a dureza, para os mesmos tempos de tratamento térmico, se apresenta maior, pois, majoritariamente, essas amostras apresentam uma maior proporção da fase Titanato de Bário cristalizada. Para essas amostras tratadas no segundo patamar de temperatura, o rutilo também influenciou sua dureza, pois foi possível ver que a presença dele aumentou a dureza da amostra tratada termicamente por 2h. E quando essa fase não foi mais encontrada (4h), ocorreu uma diminuição da dureza da amostra tratada termicamente por 4h.

4.2.13 Comportamento elétrico do Vidro Ba-Si

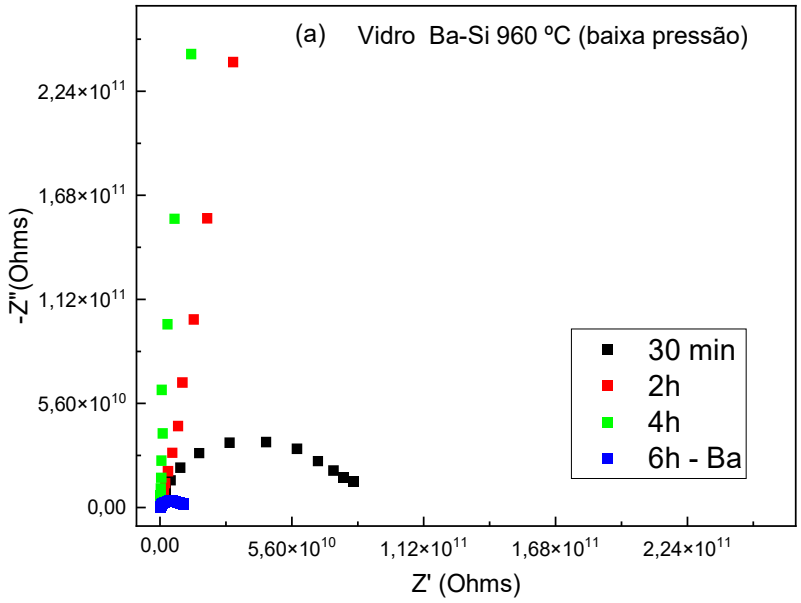
Para a realização dos ensaios de impedância foram preparadas pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro. Para os primeiros ensaios de impedância, foram produzidas pastilhas prensadas em uma prensa hidráulica uniaxial, a qual não permite um alto valor de pressão. Com o intuito de diminuir a porosidade dos corpos de prova, em um segundo momento, foram produzidas pastilhas em uma prensa isostática, na qual foi possível se obter corpos de prova com uma menor porosidade.

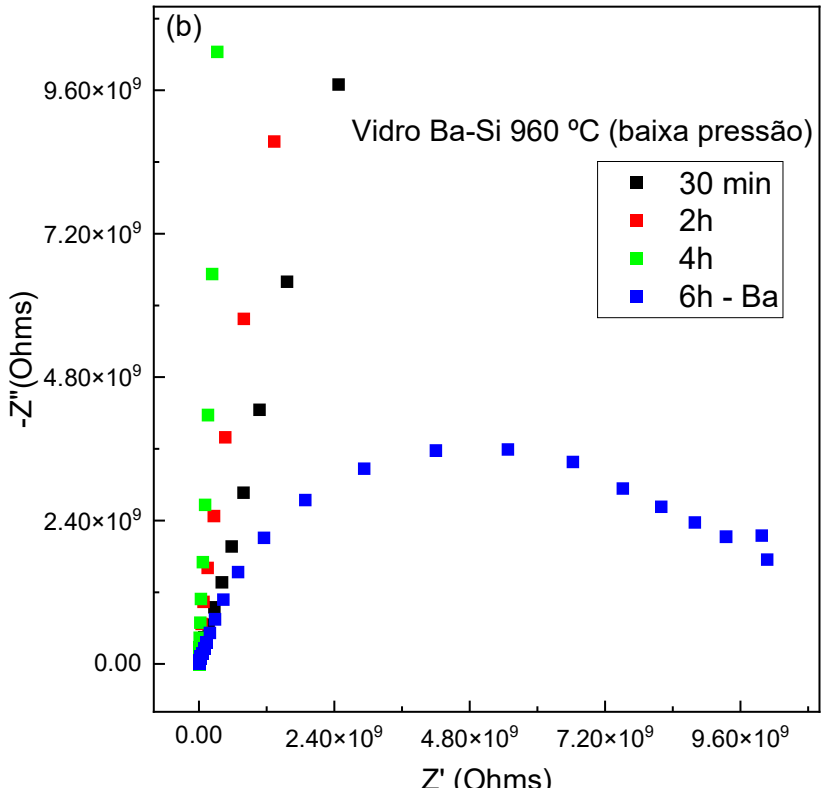
No Diagrama de Nyquist apresentado na Figura 90 (a), no qual temos as pastilhas preparadas com carregamento de 5,77 MPa (baixa pressão) e tratadas termicamente no patamar de 960ºC, em um primeiro momento, não é possível observar com clareza os processos que acontecem, portanto, são apresentadas amplificações da imagem para a melhor visualização e compreensão. Pode ser observado, para as amostras tratadas termicamente pelo tempo de 30 min e 6h, que as mesmas apresentam a tendência de formação de um semicírculo Figura 90 (b)). Essa tendência de formar um semicírculo está relacionada aos efeitos de resistência associado aos grãos (região de altas frequências) e contorno de grão (região de baixa frequências). Como pode descrito na literatura (AHN; KIM, 2013), quanto menor o semicírculo menor a impedância encontrada na amostra. Assim, tem-se entre a amostra tratada termicamente por 30 min e 6 h, uma menor impedância (Tabela 19) quando comparadas as outras amostras (2 e 4h). A amostra tratada por 6h possui uma microestrutura mais definida e com maior cristalização do que a tratada por 30 min, como pode ser observado na microscopia óptica e no MEV. Isso faz com que a amostra tratada por 30 min tenha maior resistividade e impedância, quando comparada com a amostra tratada termicamente por 6h, pois a região amorfa aumenta a dificuldade ao transporte de cargas. Já a amostra tratada termicamente por 6h, possui uma microestrutura mais refinada e cristalizada, o que facilita o transporte de cargas. Além disso, como as amostras são produzidas prensadas (pó), o aumento do tempo de tratamento térmico diminui a porosidade. Assim, a amostra tratada termicamente por 6h é a que apresenta a menor impedância.

Já para as amostras tratadas termicamente por 2 e 4h, é possível verificar uma tendência à formação do semicírculo maior, seguido por pontos dispersos, o que pode indicar o início de um novo semicírculo ou de um processo difusional acontecendo no sistema. Esse processo difusional pode estar correlacionado a dissolução/formação

de novas fases no sistema, haja vista que, para as amostras tratadas termicamente por 2h, temos a fase rutilo presente, a qual, em tempos maiores de tratamento térmico, irá formar a fase Silicato de Bário e Titanato de Bário. Isso explica a baixa resistência em 1kHz, pois esses processos de formação de fase podem estar contribuindo para o transporte de cargas.

Figura 90 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 960ºC (baixa pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse.





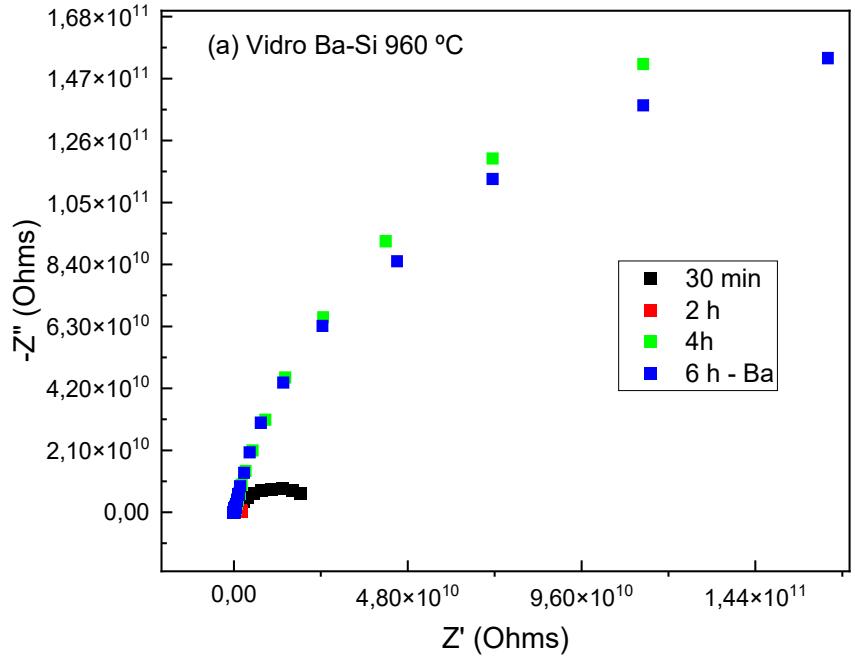
Com os valores de resistência (1000 Hz e 100 Hz) apresentados na tabela 19 para as pastilhas podemos verificar que para as amostras tratadas termicamente por 2 horas e 4 horas temos os menores valores de resistência para a frequência de 1 kHz. Já para o módulo de impedância os menores valores são encontrados para as amostras tratadas termicamente por 30 min e 6 horas. Com essa informação observamos que o tratamento térmico altera as propriedades elétricas, porém não a altera linearmente, o que acaba facilitando com que se tenha uma nova gama de possibilidades para a utilização dessas vitrocerâmicas. A escolha para sua utilização depende da modelagem do ambiente, a qual vai ser utilizada.

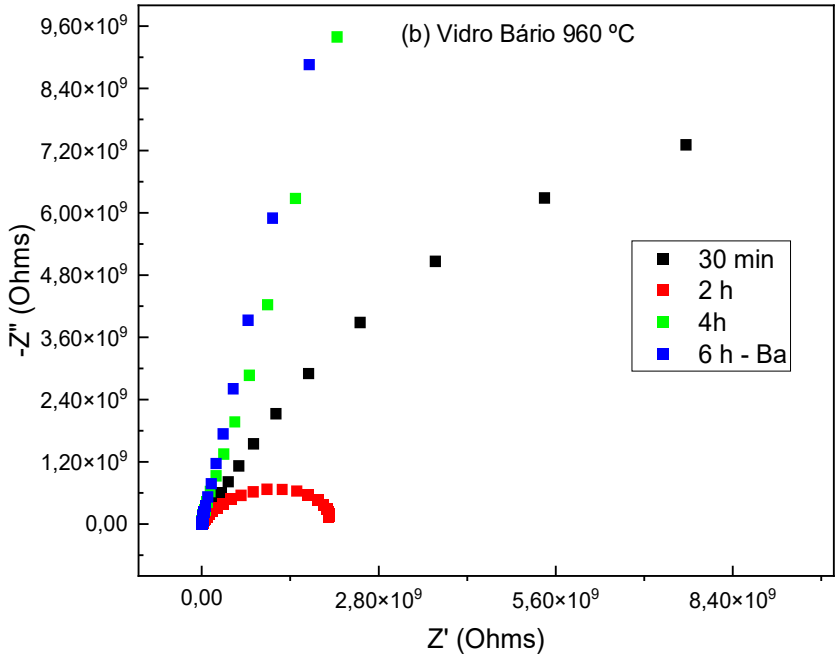
Tabela 19 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/960ºC	1,93 x10^{6}	3,70 x10^{7}	8,34 x10^{10}
2 h/960ºC	5,97 x10^{5}	1,36 x10^{7}	1,38 x10^{12}
4 h/960ºC	3,99 x10^{5}	7,50 x10^{6}	2,18 x10^{12}
6 h/960ºC	1,56 x10^{6}	2,32 x10^{7}	1,02 x10^{10}

O Diagrama de Nyquist apresentado na Figura 91 (a) apresenta os ensaios de impedância para as pastilhas preparadas com carregamento de 3,85 GPa (alta pressão) e tratadas termicamente no patamar de temperatura de 960ºC. Para um melhor entendimento do sistema são apresentadas ampliações da imagem (Figura 91 (b)). É possível observar que apenas para a amostra tratada termicamente por 30 min e 2h (960ºC) tem-se uma variação da resistência em relação ao tempo de tratamento térmico. Essas duas amostras apresentam a formação quase perfeita de um semicírculo, no qual se tem a resistência da amostra como sendo a contribuição do grão e do contorno de grão. Entre essas duas amostras, a que apresentou menor impedância é a tratada termicamente por 2h. Ou seja, no período de 30 min e 2h, houve uma maior movimentação eletrônica durante as medidas, enquanto para 4 e 6h, nota-se uma maior resistividade na transferência de carga. Isso pode ser explicado pela sua microestrutura. Como a amostra tratada termicamente por 30 minutos apresenta uma microestrutura mais amorfa, se comparada com a amostra tratada termicamente por 2 horas, esta se apresenta mais resistiva. Com o aumento do tempo de tratamento térmico a amostra tem uma maior cristalização e com essa microestrutura cristalizada presente na vitrocerâmica, tem-se menor resistência para a pastilha preparada com 2 horas de tratamento térmico.

Figura 91 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 960ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) e (c) ampliação da região de interesse.





Os valores de resistência e módulo da impedância apresentados na tabela 20 são das pastilhas produzidas em alta pressão. Espera-se que com maior pressão para sua fabricação as pastilhas não sofram tanta influência da porosidade, porém não é possível fazer uma relação entre os valores de resistência e o tratamento térmico. Possivelmente isso é devido a temperatura de tratamento térmico apresentar a fase metaestável *hexacelsian*, a qual está pode estar alterado as propriedades elétricas.

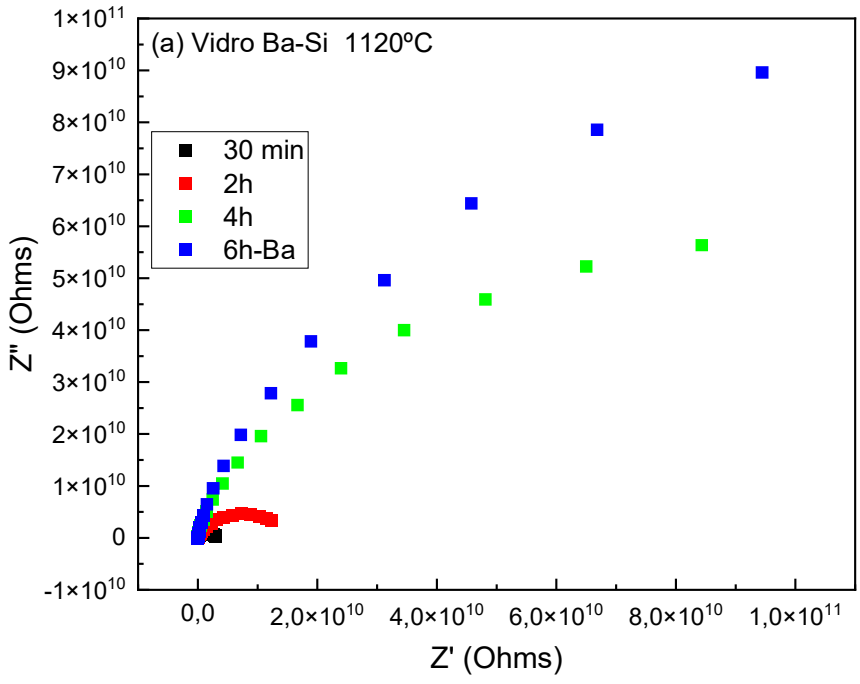
Tabela 20 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

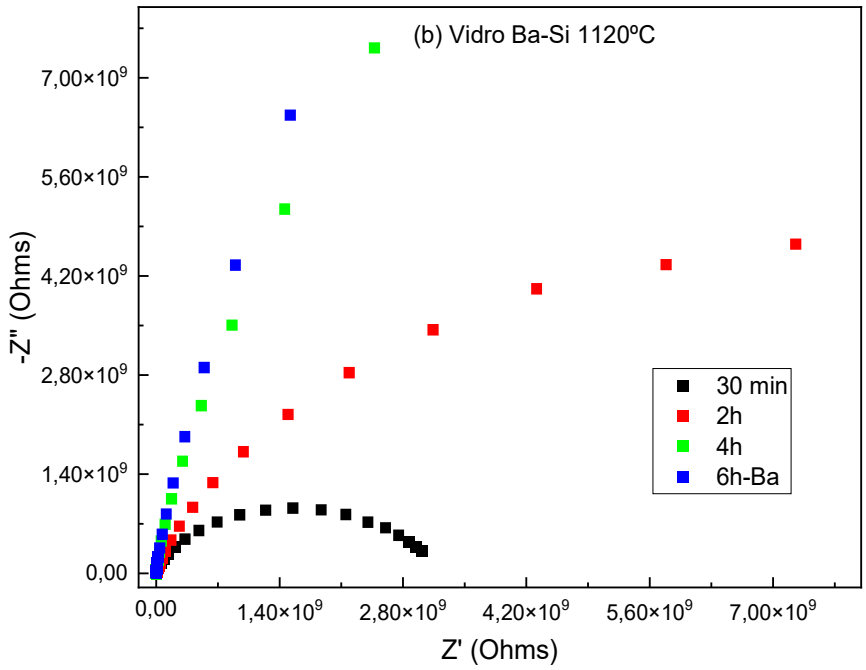
	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/960ºC	1,79 x10^6	2,21 x10^7	1,95 x10^{10}
2 h/960ºC	3,46 x10^6	3,43 x10^7	2,01 x10^9
4 h/960ºC	3,34 x10^5	1,13 x10^7	1,89 x10^{11}
6 h/960ºC	2,70 x10^6	2,39 x10^7	2,74 x10^{11}

Não foi possível preparar pastilhas a baixa pressão e tratadas termicamente no patamar de temperatura de 1120ºC, pois todas se mostraram extremamente frágeis e com trincas depois do tratamento térmico. Possivelmente, é uma interferência da fase *hexacelsian* que, devido a transformação para a fase mais estável *celsian*, facilitada pelo patamar de temperatura mais alto, gerou poros e trincas nas pastilhas. Assim, será apresentado apenas os resultados para as pastilhas preparadas em alta pressão tratadas termicamente no patamar de 1120ºC, o qual não apresentaram trincas.

Na Figura 92 (a) é apresentado o diagrama de Nyquist para as pastilhas preparadas em alta pressão e tratada termicamente no patamar de 1120ºC. Para essas amostras o tempo de tratamento térmico apresentou uma maior influência em suas propriedades elétricas. É possível observar que as pastilhas tratadas termicamente por 30 minutos apresentam o menor módulo de impedância pela formação de um semicírculo praticamente perfeito, seguido pela amostra preparada com 2 horas de tratamento térmico. Ou seja, no período de 30 minutos e 2 horas, houve maior movimentação eletrônica durante as medidas, enquanto para 4 e 6 horas, nota-se uma maior resistividade na transferência de carga, tendo sua resistividade aumentada com o aumento do tempo de tratamento térmico. Não foi observada grande variação das propriedades elétricas da pastilha tratada termicamente por 4 e 6h, o que pode ser explicado pelas fases cristalinas presentes nessas amostras. Observando a análise de MR feita é possível observar que as amostras tratadas termicamente por 4 e 6 h possuem as mesmas fases cristalinas e com valores de porcentagem de cristalização bem próximos. Assim, podemos dizer que existe uma relação entre o tempo de tratamento térmico no patamar de 1120ºC e o valor do módulo de impedância.

Figura 92 - Diagrama de Nyquist obtido para o material Ba-Si preparado a 1120ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse.





Na Tabela 21 podemos ver que a resistência para a frequência de 1000 Hz diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O que está relacionado com o aumento da fase de Titanato de Cálcio identificado pelo MR. Para a frequência de 100 Hz todas as amostras apresentam uma tendência de diminuição do valor de resistência, com exceção da amostra tratada termicamente pelo tempo de 2h. Existe uma tendência de que a resistência da amostra diminua com o aumento do tempo de tratamento térmico, porém, para a amostra tratada termicamente por 2 horas, temos a presença de SiO_2, identificado pelo MR, o que pode ter contribuído com o aumento da resistência da amostra.

Tabela 21 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras Ba-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/1120ºC	7,62 x10^5	1,14 x10^7	3,03 x10^9
2 h/1120ºC	6,52 x10^5	1,31 x10^7	1,27 x10^{10}
4 h/1120ºC	4,67 x10^5	6,04 x10^6	1,01 x10^{11}
6 h/1120ºC	2,50 x10^5	4,53 x10^6	1,30 x10^{11}

É importante mencionar que, segundo os dados obtidos pela investigação estrutural pelo Método de Rietveld, a proporção de Titanato de Bário aumentou com o tempo de preparação para ambos os patamares de tratamento térmico. E, quando comparados os materiais tratados termicamente no patamar de 960ºC e 1120ºC, a

fração do Titanato de Bário aumentou consideravelmente, passando de 22,86% (6h – 960ºC) para 68,07% (6h – 1120ºC). A fração de fresnoita diminuiu passando de 36,70% (6h – 960ºC) para 19,82% (6h – 1120ºC). E a fração Silicato de Bário diminuiu passando 40,44% (6h – 960ºC) para 12,19% (6h – 1120ºC). Assim, podemos dizer que uma modificação na porcentagem das fases cristalizadas que pode ser conseguida com diferentes tempos de tratamentos térmicos e patamares ou ainda na pressão na qual é fabricada (no caso para pastilhas) confere alterações nas propriedades elétricas do material. Propriedades que podem ser escolhidas conforme o requerimento para aplicação industrial/tecnológica.

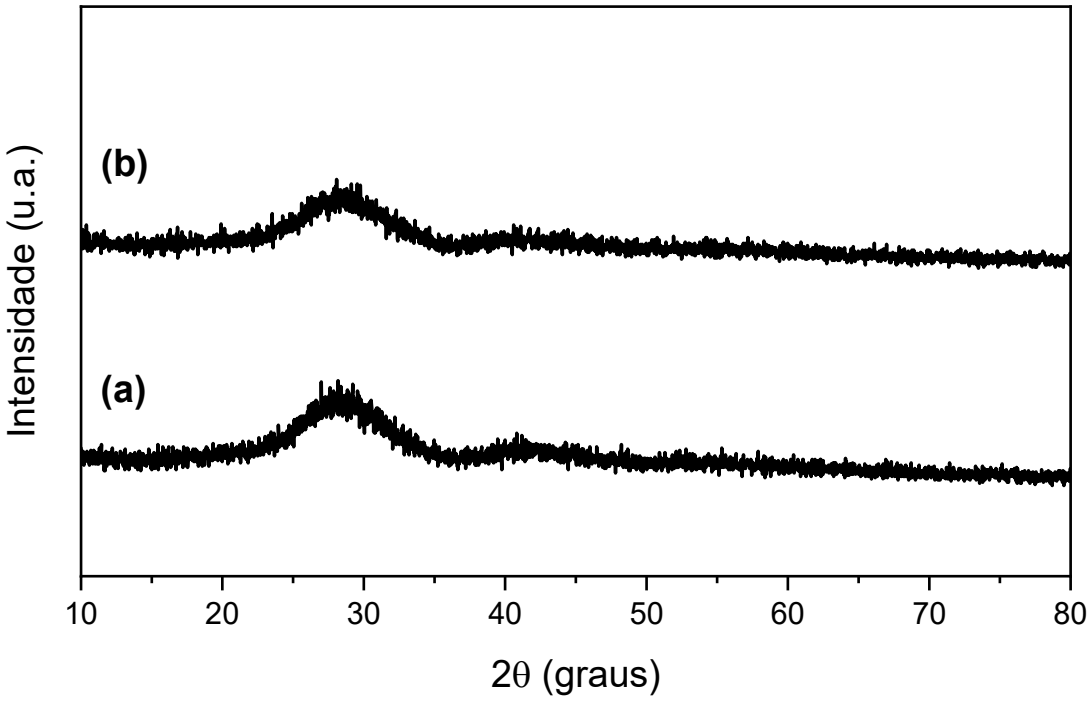
4.3 Vidro BaCa-Si

O vidro BaCa-Si foi produzido para verificar a possibilidade de se obter o Titanato de Bário e Cálcio em uma mesma matriz de SiO_2. Assim, muitos dos ensaios e investigações são parecidas com as obtidas para as vitrocerâmicas Ba-Si e Ca-Si. Dessa forma, optou-se por discutir apenas as informações mais importantes e colocar nos anexos as demais caracterizações, a fim de não tornar o processo de leitura prologado.

4.3.1 Identificação estrutural das fases (DRX) do Vidro BaCa-Si

O Vidro BaCa-Si se apresenta amorfo, como pode ser comprovado pelo difratograma Figura 93, confirmando a possibilidade de produção desse material em sua fase vítrea. Entre os vidros processados neste trabalho, apenas o vidro Ca-Si não se apresentou totalmente amorfo, algo esperado pela sua característica de rápida cristalização.

Figura 93 - Difratograma da amostra frita (a) e da amostra depositado no molde metálico do vidro BaCa-Si (b).



4.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para confirmar a formulação do vidro produzido, a Tabela 22 apresenta a análise química semiquantitativa do vidro BaCa-Si via espectrometria de FRX. Como para os outros vidros produzidos, foi encontrada uma composição química próxima da proposta. Como comentado para os outros vidros produzidos, o aumento da quantidade de Al e a diminuição de Ba, Ca, Si e Ti em relação à formulação, provavelmente, estão relacionadas ao já mencionado processo de corrosão entre o cadinho de Al_2O_3 de alta densidade e os precursores fundidos. Para esse vidro foi encontrado mais alumina em sua composição, o motivo é que a presença de BaO e CaO aumentam a basicidade da formulação, corroendo mais o cadinho de alumina (LICCI *et al*., 1991; VELEZ; SMITH; MOORE, 1997).

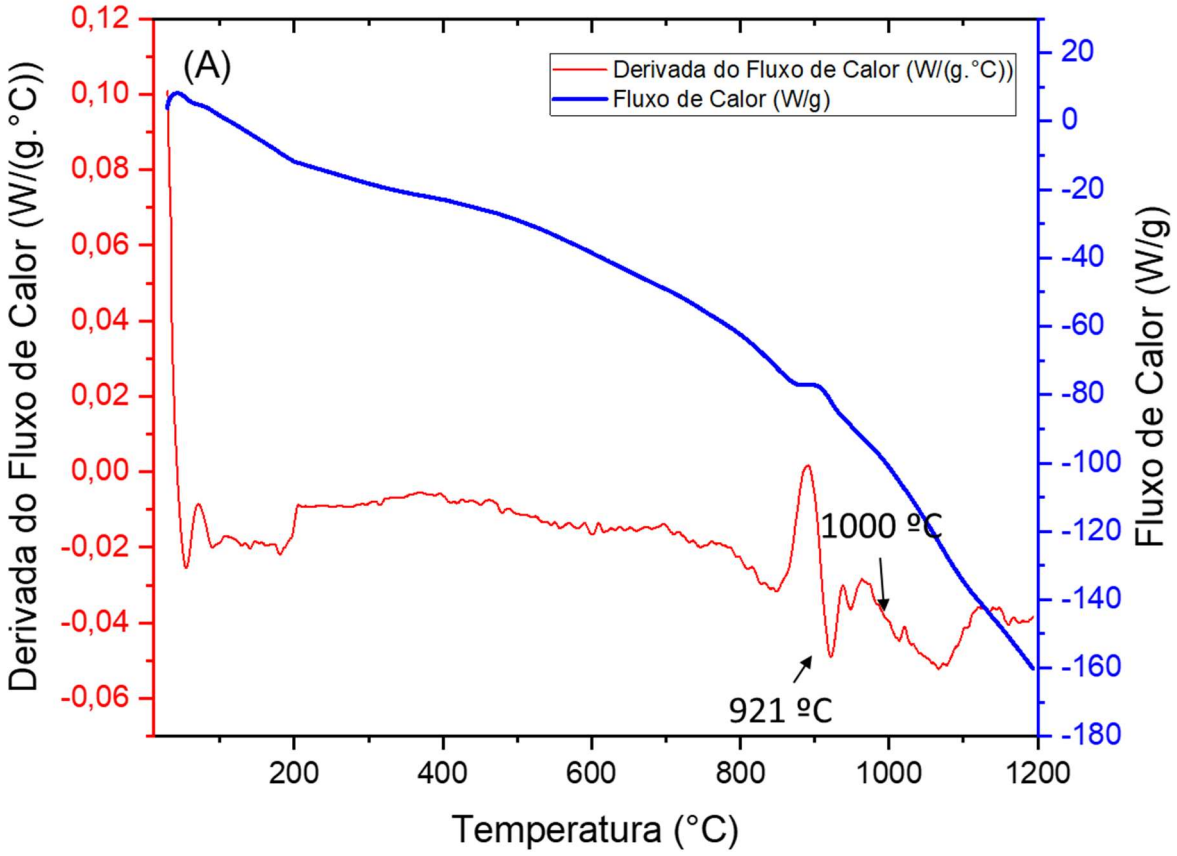
Tabela 22 - Comparação da formulação definida incialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro BaCa-Si depositado no molde metálico e frita.

	Composição Proposta (%P)	**Composição encontrada no vidro resfriado molde (%P)**	**Composição encontrada na Frita (%P)**
BaO (%)	23,75	23,10	23,20
CaO(%)	23,75	21,42	21,124
SiO_2i(%)	23,75	23,20	23,52
TiO_2 (%)	23,75	22,82	22,76
Al_2O_3 (%)	5,00	9,434	9,63
SO_3 (%)		0,214	0,28
Co_2O_3 (%)		0,044	0,034
Fe_2O_3 (%)		0,042	0,037
ZnO (%)		0,002	0,002

4.3.2 Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do vidro BaCa-Si

O Vidro BaCa-Si (amostra resfriado no molde metálico) foi submetido à análise térmica até 1200 ºC em uma razão de aquecimento de 10ºC/min (Figura 94) para determinar em que temperatura ocorriam os picos de cristalização. É possível observar apenas duas variações consideráveis no fluxo de calor, uma referente à reação endotérmica em torno de 40ºC, relacionada à dessorção de água na superfície do material vítreo, e uma outra reação exotérmica em 896ºC, relacionada à cristalização do vidro (T_p). Desta forma, foi fixada a temperatura arbitrária para o tratamento de cristalização logo acima do pico de cristalização observado na análise térmica. O Vidro BaCa-Si foi posteriormente tratado termicamente em 1000ºC para a produção das vitrocerâmicas.

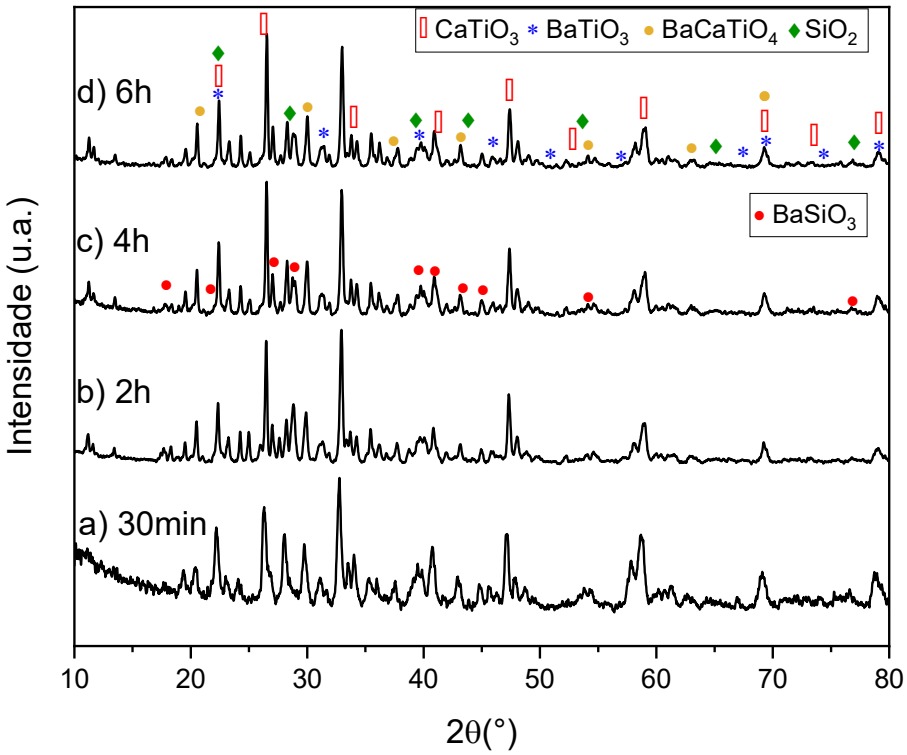
Figura 94 - Termogramas da amostra Vidro Ba-Si com razão de aquecimento 10°C/min.



4.3.3 Investigação estrutural das fases por Difração de Raio X (DRX)

A Figura 95 mostra o difratograma do Vidro BaCa-Si (que foi tratado termicamente à temperatura de 1000°C durante o tempo de: (a) 30 min., (b) 2 horas, (c) 4 horas, e (d) 6 horas. A temperatura de 1000ºC foi determinada para a realização do procedimento, pois foi observado o primeiro pico de cristalização nessa faixa de temperatura, como mencionado no tópico 4.3.2. Na Figura 95 (a) – tratamento térmico de 30 minutos – os picos das etapas presentes não estão bem definidos, sendo que o que tem melhor definição foi a fase $CaTiO_3$ ortorrômbico (PDF 22-153).

Figura 95 - Difratograma da frita do Vidro BaCa-Si tratado termicamente a 1000ºC. Durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d).



Com o aumento do tempo de tratamento térmico nota-se que a amostra diminui sua fase amorfa, sendo que seus picos de cristalização ficam mais evidentes. Sendo as fases identificadas como sendo o $BaTiO_3$ cúbico (PDF 89-2475), SiO_2 hexagonal (PDF 83-542), $CaTiO_3$, $BaSiO_3$ ortorrômbico (PDF 21-83), e $BaCaTiO_4$ (PDF 13-323).

4.3.4 Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld

Não foi possível realizar o refinamento de estrutura para a amostra do Vidro BaCa-Si pela inexistência da ficha de controle (CIF) da fase $BaCaTiO_4$. A Tabela 24 apresenta um resumo das fases presentes nas amostras do Vidro BaCa-Si tratadas durante 2, 4 e 6 horas, para todas elas, de acordo com os difratogramas, as fases $BaTiO_3$, SiO_2, $CaTiO_3$, $BaSiO_3$ e $BaCaTiO_4$, as duas últimas apenas estão presentes para na vitrocerâmica BaCa-Si.

Tabela 23 - Atribuições das fases para o Vidro BaCa-Si tratado termicamente.

Amostra	**Fases Identificadas (%)**				
	$BaTiO_3$ (Titanato de Bário)	SiO_2 (Quartzo)	$CaTiO_3$ (Titanato de Cálcio)	$BaSiO_3$ (Silicato de Bário)	$BaCaTiO_4$ (Titanato de Bário e Cálcio)
BaCa 1000ºC 2h*	OK	OK	OK	OK	OK
BaCa 1000ºC 4h*	OK	OK	OK	OK	OK
BaCa 1000ºC 6h*	OK	OK	OK	OK	OK

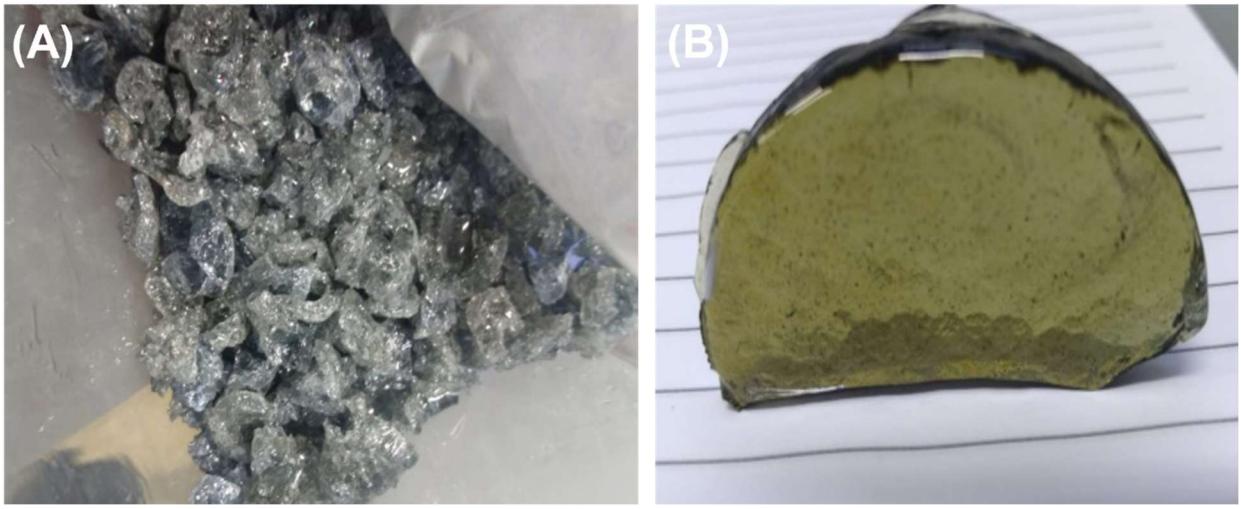
*Não foi possível realizar o refinamento destas amostras, pois a fase $BaCaTiO_4$ não possui arquivo CIF em nenhum banco de dados. Os três principais bancos de dados para o refinamento foram consultados (Crystallography Open Database, Cambridge Structural Database e American Mineralogist Crystal Structure Database), em nenhum deles os arquivos para esta fase foram encontrados. As fases identificadas estão marcadas com “OK”, sem haver atribuição das porcentagens das mesmas.

4.3.5 Análises por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (ME) do vidro BaCa-Si

4.3.5.1 Macroscopias do Vidro BaCa-Si

Na Figura 96 (a) pode-se ver o vidro BaCa-Si que foi resfriado rapidamente em água após sua fusão (frita) e o vidro BaCa-Si que foi vertido após sua fusão no molde metálico (alvo) e depois carimbado (Figura 96 (b)). A frita do vidro BaCa-Si possui uma cor azulada. Já o vidro que foi obtido pelo resfriamento no molde possui uma cor esverdeada, além de ser parcialmente translúcido. A amostra que foi obtida pelo resfriamento no alvo manteve sua integridade, sem a presença de trincas. Bem distribuído ao longo do vidro, foi observado o que parecia ser pequenos pontos, a olho nu não foi possível distinguir se seriam poros ou regiões no vidro que sofreram o processo de cristalização. Roy (1955) reportou que, em suas pesquisas de Titanato de Cálcio e bário, esse material possui problemas de retroespalhamento da luz (*backreflection*). Isso ocorre devido ao Ca^{2+} ter um raio iônico menor que do Ba^{2+}, o que causaria esse efeito de retroespalhamento da luz, o que pode estar relacionado aos pontos observados na amostra.

Figura 96 - Vidro BaCa-Si (a) Frita e (b) após ser resfriados no molde metálico



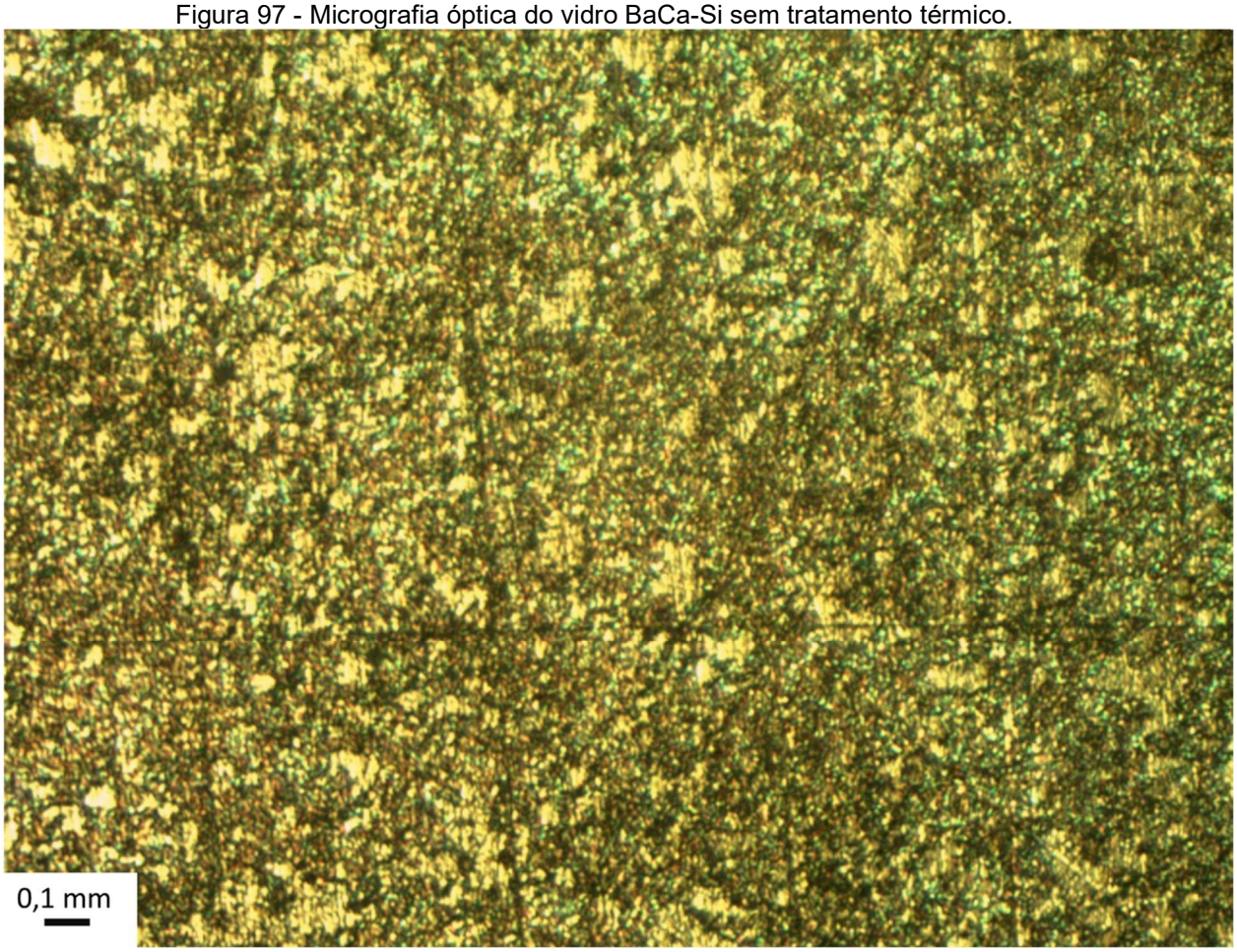
4.3.5.2 Microscopia da vitrocerâmica BaCa-Si

São apresentadas as micrografias da vitrocerâmica BaCa-Si obtidas por microscopia óptica e eletrônica. Todas as amostras foram submetidas ao ataque químico com 2% HF. Importante enfatizar que foi extremamente difícil o processo de ataque metalográfico, pois as amostras em contato com o ácido não revelavam a sua microestrutura, sendo muito difícil achar o tempo correto para o ataque químico. O processo de polimento também foi difícil, devido à resistência ao risco das amostras.

4.3.6 Vitrocerâmica BaCa-Si sem tratamento térmico

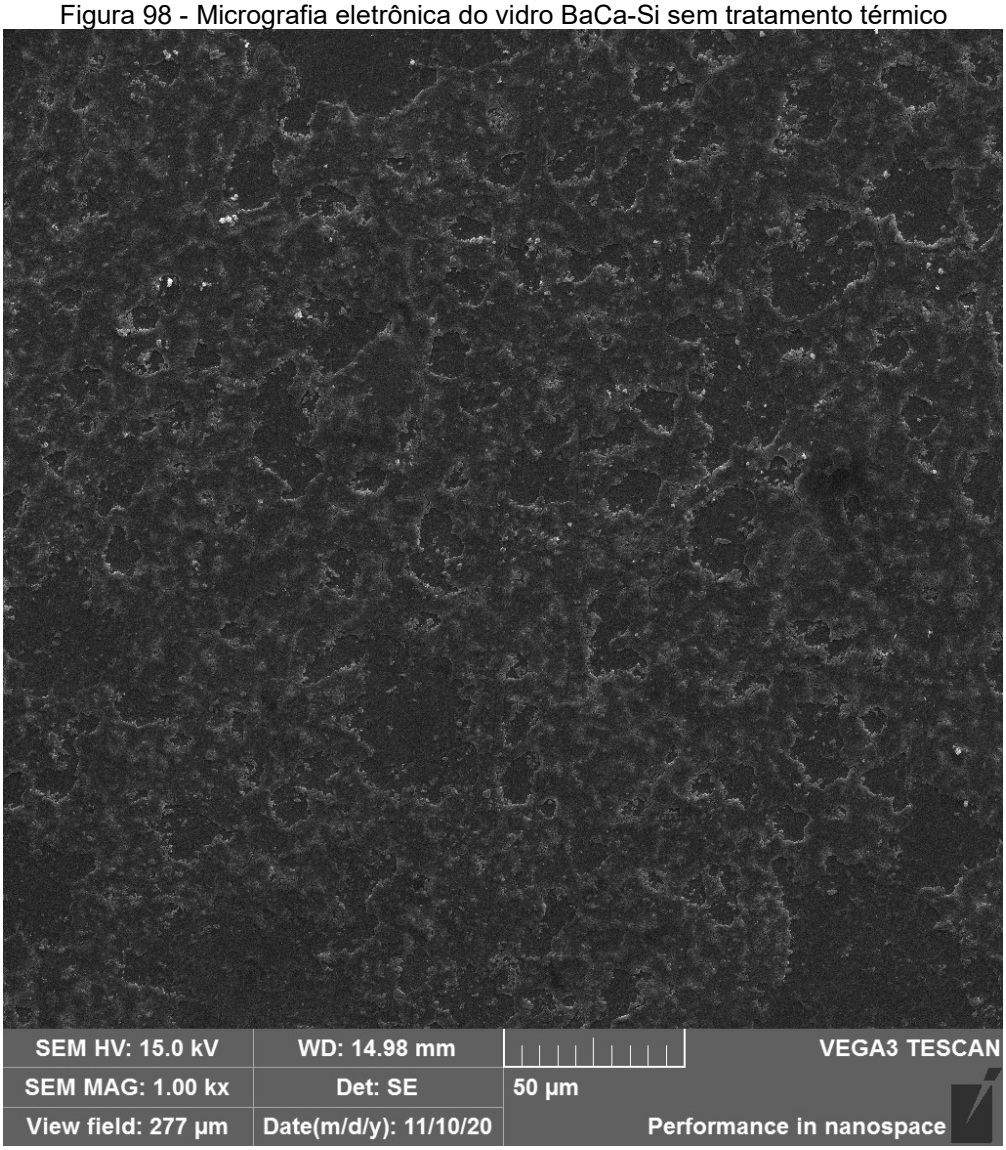
Na Figura 97 pode se ver a micrografia óptica do vidro BaCa-Si sem tratamento térmico. Sua microestrutura se apresenta amorfa, em concordância com o DRX. Também é possível observar uma pequena quantidade de poros, os quais estão presentes em todas as amostras.

Figura 97 - Micrografia óptica do vidro BaCa-Si sem tratamento térmico.



Na microscopia eletrônica de varredura, que pode ser vista na Figura 98, a amostra tem um aspecto erodido, parecido com o observado para o vidro Ba-Si (Figura 64). Possivelmente é devido a corrosão seletiva ou preferencial que ocorreu no ataque químico.

Figura 98 - Micrografia eletrônica do vidro BaCa-Si sem tratamento térmico



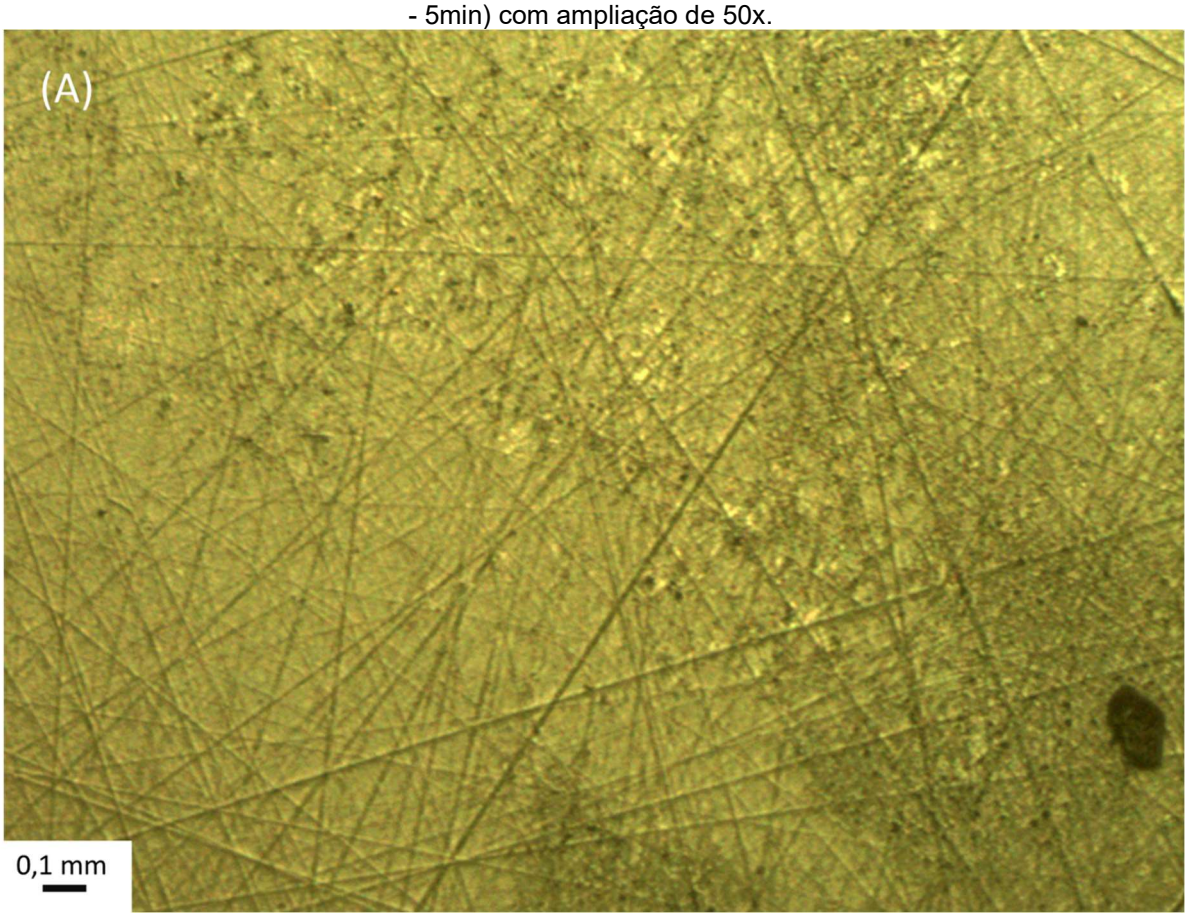
4.3.7 Vitrocerâmica BaCa-Si com tratamento térmico

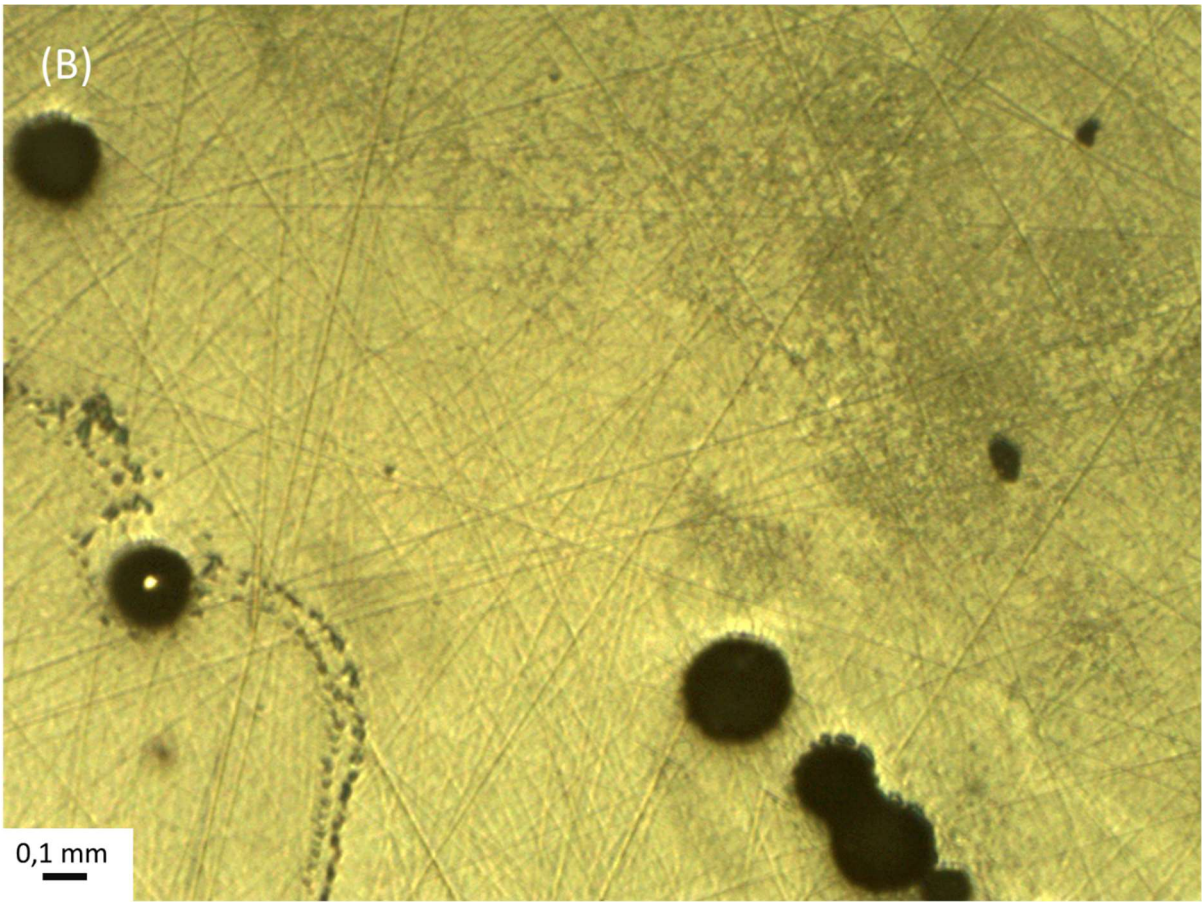
Para o estudo da cristalização da vitrocerâmica BaCa-Si, como mencionado anteriormente, foi proposto um patamar de tratamento térmico, que é de 1000ºC e diferentes tempos de permanência (2, 4 e 6 horas). Podemos dizer que, de maneira geral, para as vitrocerâmicas BaCa-Si, qualquer um dos tratamentos térmicos aplicados nas amostras torna o aspecto da matriz da vitrocerâmica BaCa-Si, quando visto na microscopia óptica, homogênea. Não sendo possível observar uma matriz policromática, como vista na Figura 97.

4.3.7.1 Vidro BaCa-Si com tratamento térmico a 1000°C (30 min)

A microestrutura da vitrocerâmica BaCa-Si pode ser vista na Figura 99. Não foi observado uma microestrutura dendrítica como na vitrocerâmica Ca-Si ou as estruturas aciculares vitrocerâmica Ba-Si. É possível observar regiões claras e escuras na amostra, evidenciando um ataque químico seletivo. A região clara corresponde à fase vítrea e a região escura à fase cristalina. Também é possível verificar a presença de poros (Figura 99 (b)).

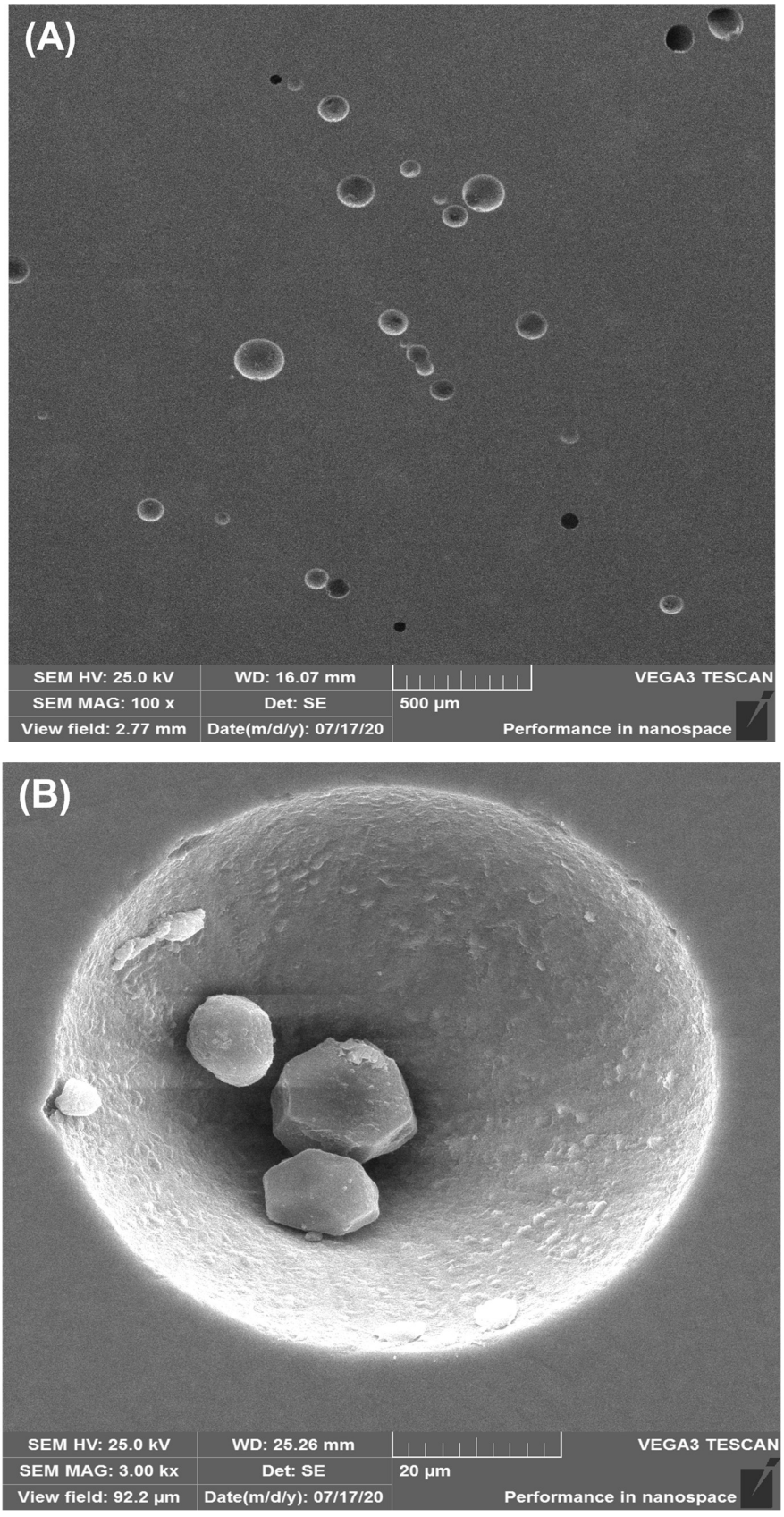
Figura 99 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min) com ampliação de 50x.





A microscopia eletrônica de varredura da Figura 100 mostra a porosidade distribuída na superfície da vitrocerâmica. Detalhes da porosidade pode ser vista na Figura 100 (b). Também é possível observar uma superfície mais lisa, aspecto observado para todas as amostras que sofreram tratamento térmico.

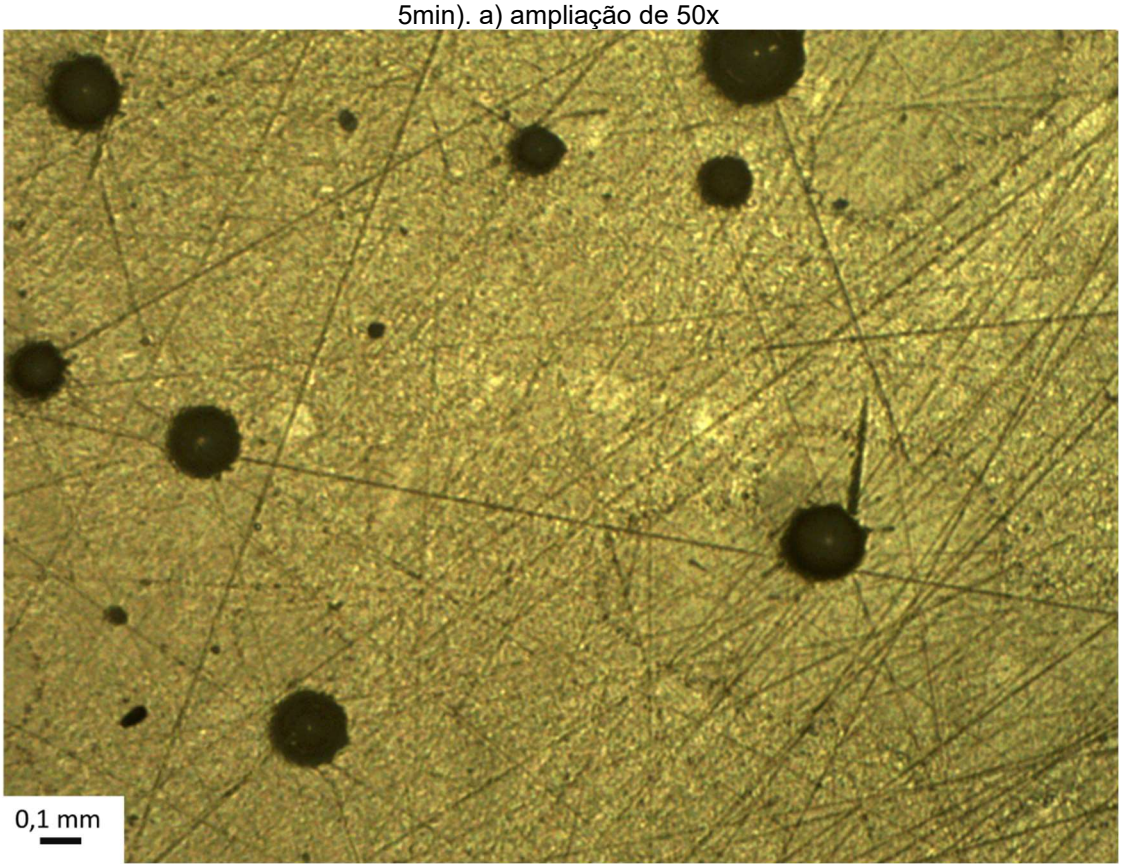
Figura 100 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BaCa-Si com 30min de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).



4.3.7.2 Vidro BaCa-Si com tratamento térmico a 1000°C (2h)

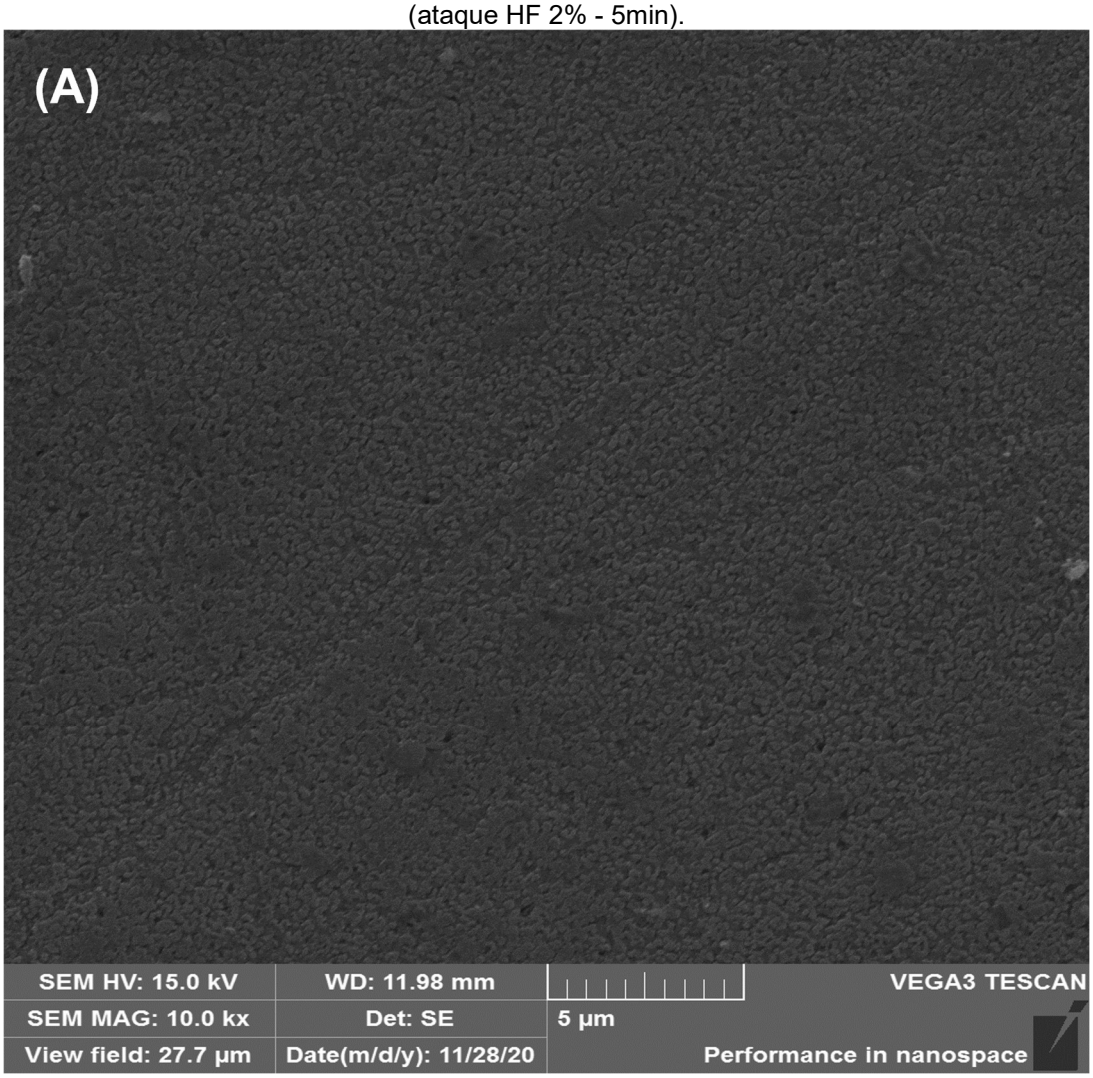
Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 2 horas, é possível notar que a superfície da amostra após o ataque metalográfico torna-se escuro. Com o aumento do tempo de cristalização da amostra, ocorre a diminuição da fase vítrea (cor clara), pois ele favorece o processo de cristalização da amostra. Além do mais, é possível observar a porosidade.

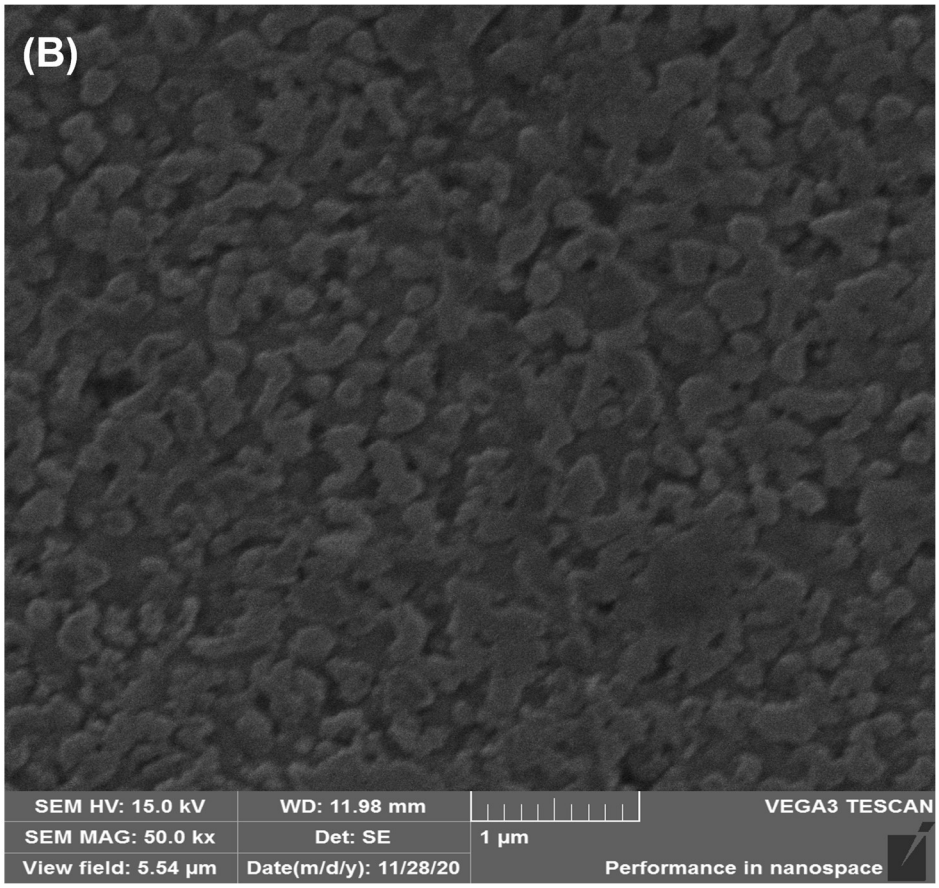
Figura 101 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com tratamento térmico 2h (ataque HF 2% - 5min). a) ampliação de 50x

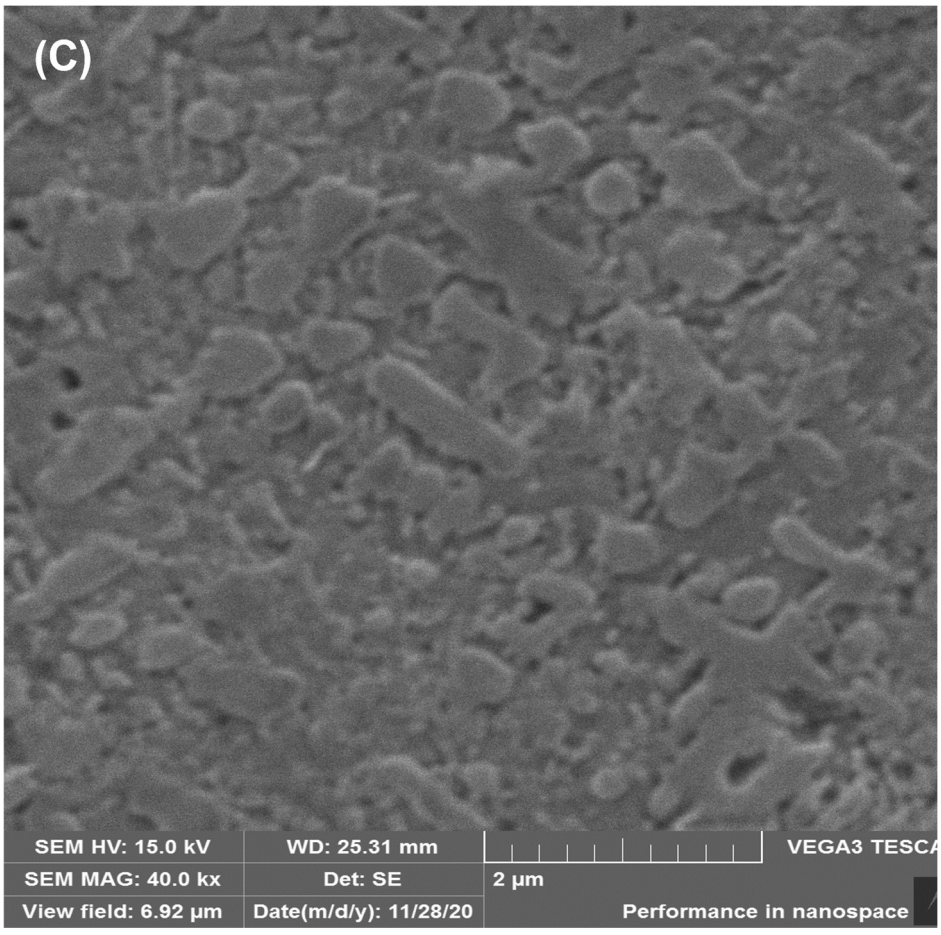


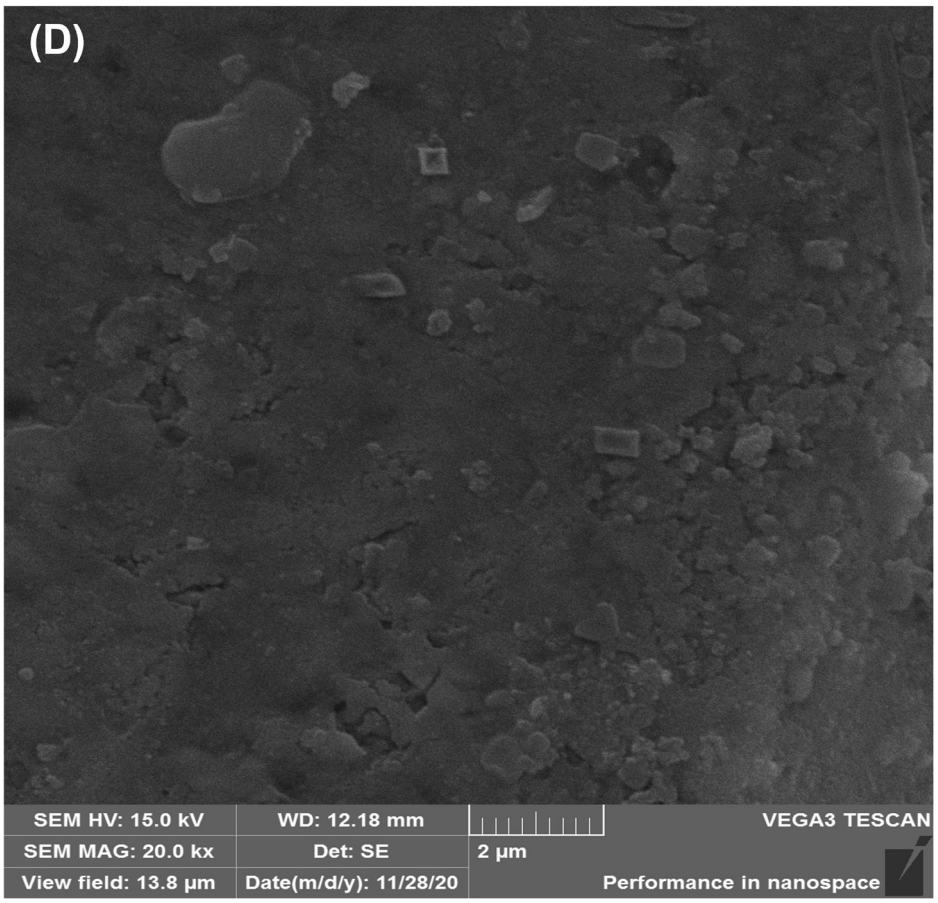
Com a microscopia eletrônica de varredura, Figura 102 (a), foi possível confirmar a mudança na microestrutura da amostra. É possível observar o aparecimento de uma fina microestrutura por toda superfície da amostra, o que é a causa do escurecimento da micrografia. Essas microestruturas, que podem ser melhor vistas na Figura 102 (b) e (c), são submicrométricas e, segundo a literatura, podem ser as fases de Titanato de Cálcio e Titanato de Bário. As microestruturas com forma de placas podem estar relacionadas com a presença da fase de Titanato de Bário, já as microestruturas cúbicas, ao Titanato de Cálcio. As fases que foram identificadas pelo DRX.

Figura 102 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 2h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).




(B)
SEM HV: 15.0 kV
WD: 11.98 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 50.0 kx
Det: SE
1 µm
View field: 5.54 µm
Date(m/d/y): 11/28/20
Performance in nanospace

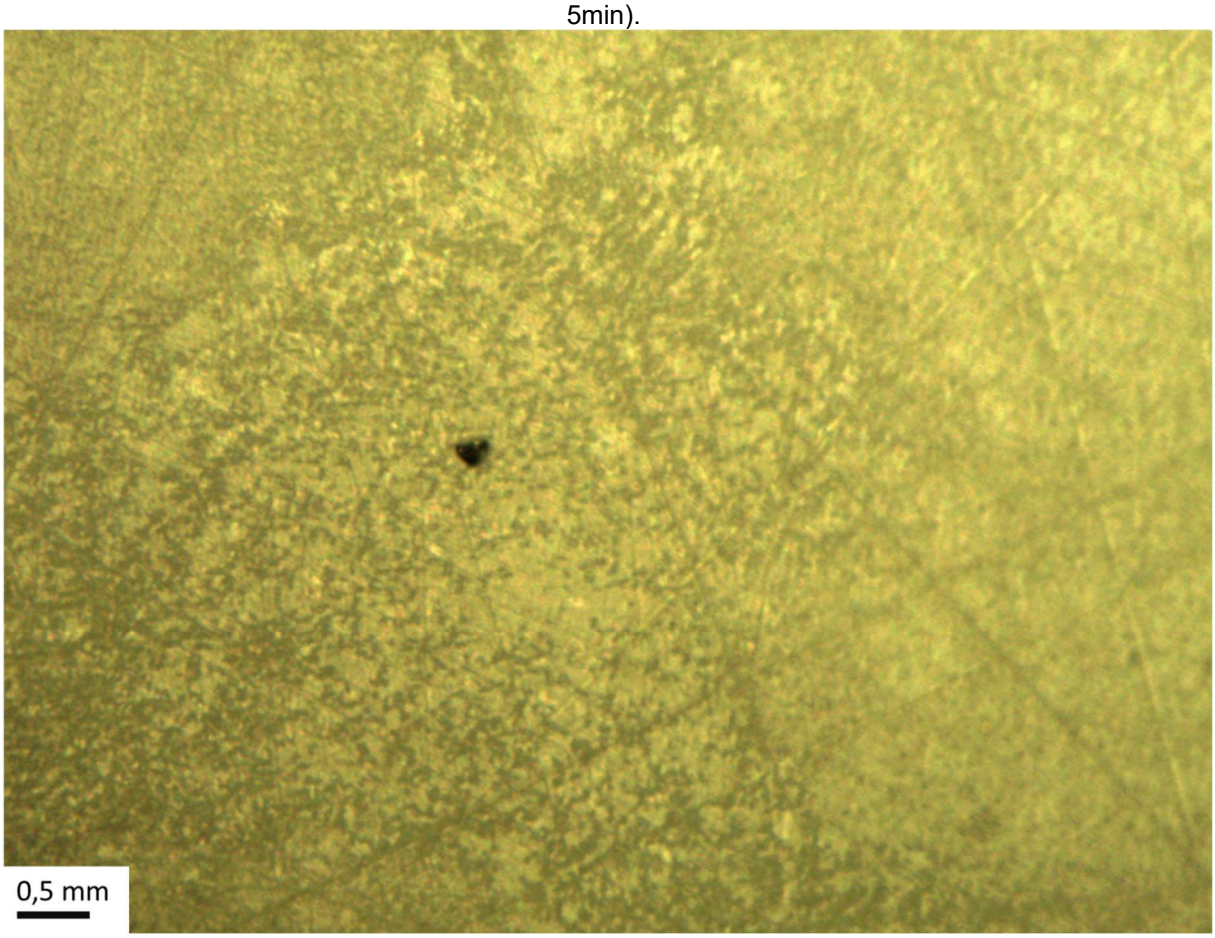

(C)
SEM HV: 15.0 kV
WD: 25.31 mm
VEGA3 TESCA
SEM MAG: 40.0 kx
Det: SE
2 µm
View field: 6.92 µm
Date(m/d/y): 11/28/20
Performance in nanospace



4.3.7.3 Vidro BaCa-Si com tratamento térmico a 1000°C (4h)

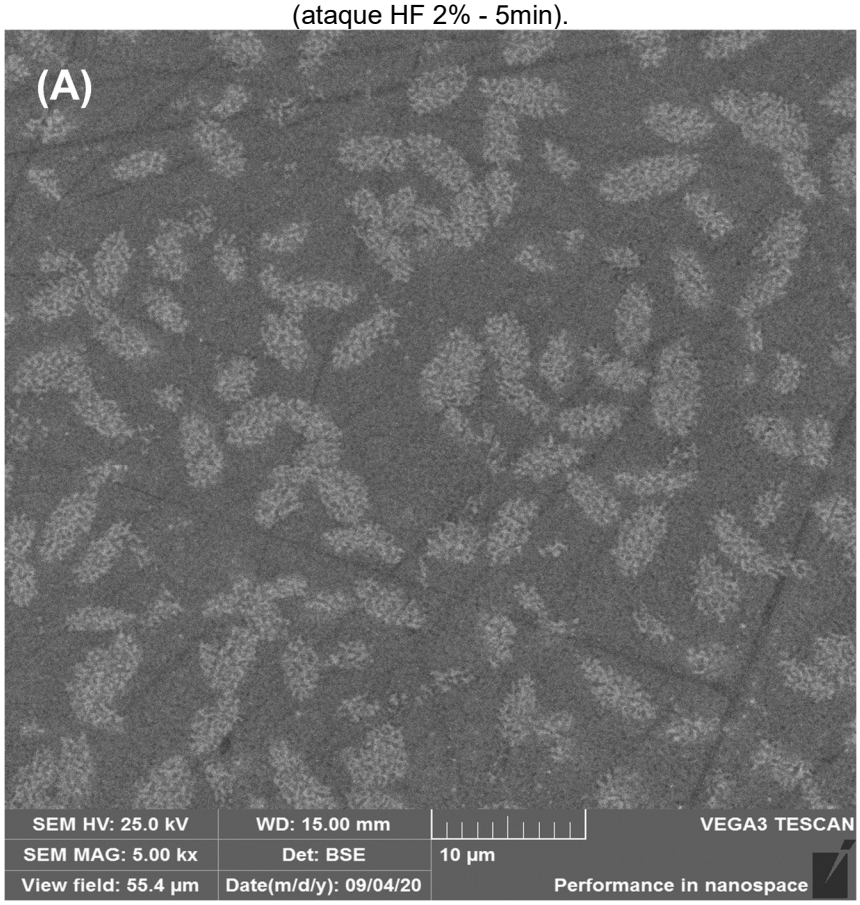
Com o aumento do tempo de tratamento térmico a matriz da amostra apresenta-se com um novo aspecto (Figura 103). Pode ser visto que determinadas regiões da amostra foram atacadas (cor escura) e outras regiões permanecem claras (vítrea). Não é possível observar na microestrutura óptica detalhes da microestrutura e sua morfologia.

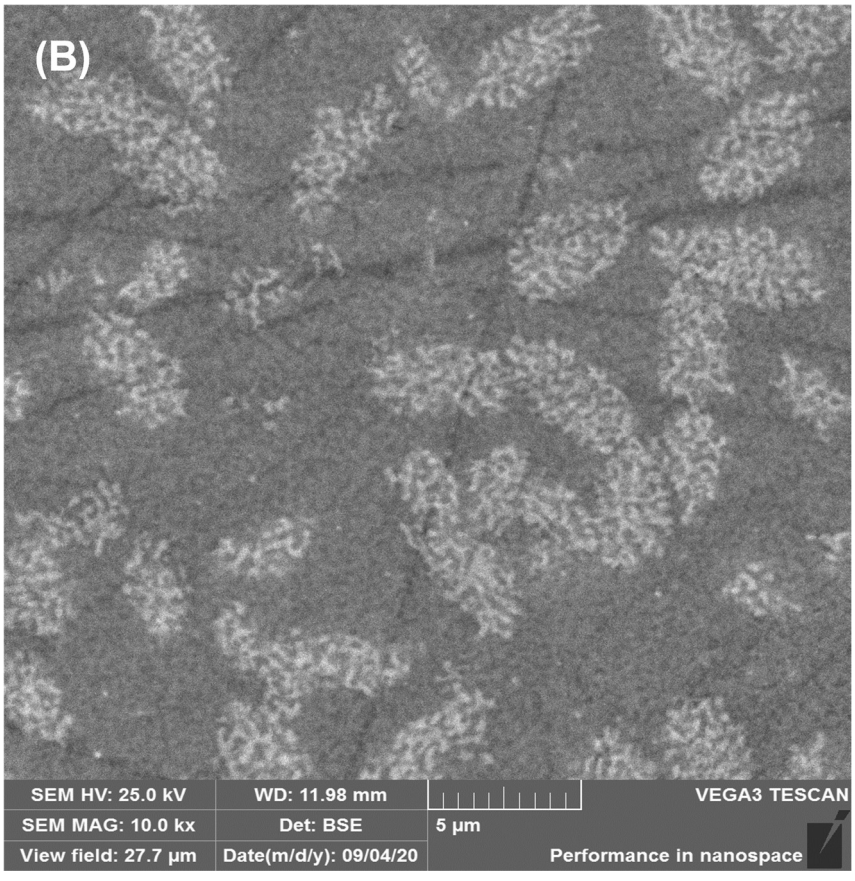
Figura 103 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).



Com a microscopia eletrônica de varredura de varredura foi possível observar melhor os detalhes da microestrutura (Figura 104 (a)). A amostra possui duas fases em destaque, uma matriz na cor escura e uma segunda fase clara. Essa região clara está bem distribuída na matriz e, como mostrado na Figura 8 b, essa estrutura clara não parece ser um grão, mas sim várias microestruturas menores (submicrométricas) que se cristalizaram. Possivelmente o Ca, como reportado por Čeh e Kolar (1994), está interrompendo o crescimento do grão. Assim, essa fase precisará de maiores tempos de tratamento térmico para que ocorra o coalescimento e crescimento do grão.

Figura 104 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ca-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).

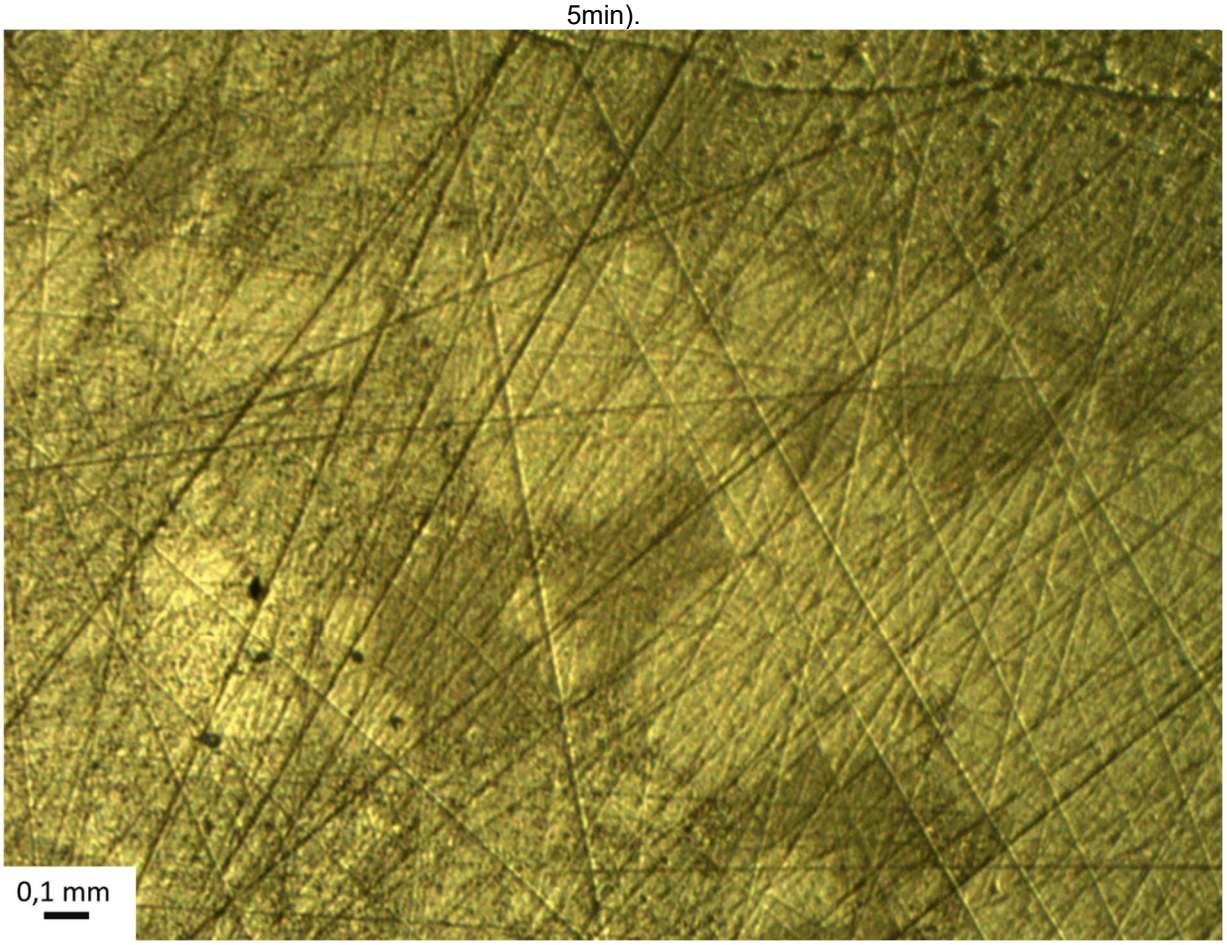




4.3.7.4 Vidro BaCa-Si com tratamento térmico a 1000°C (6h)

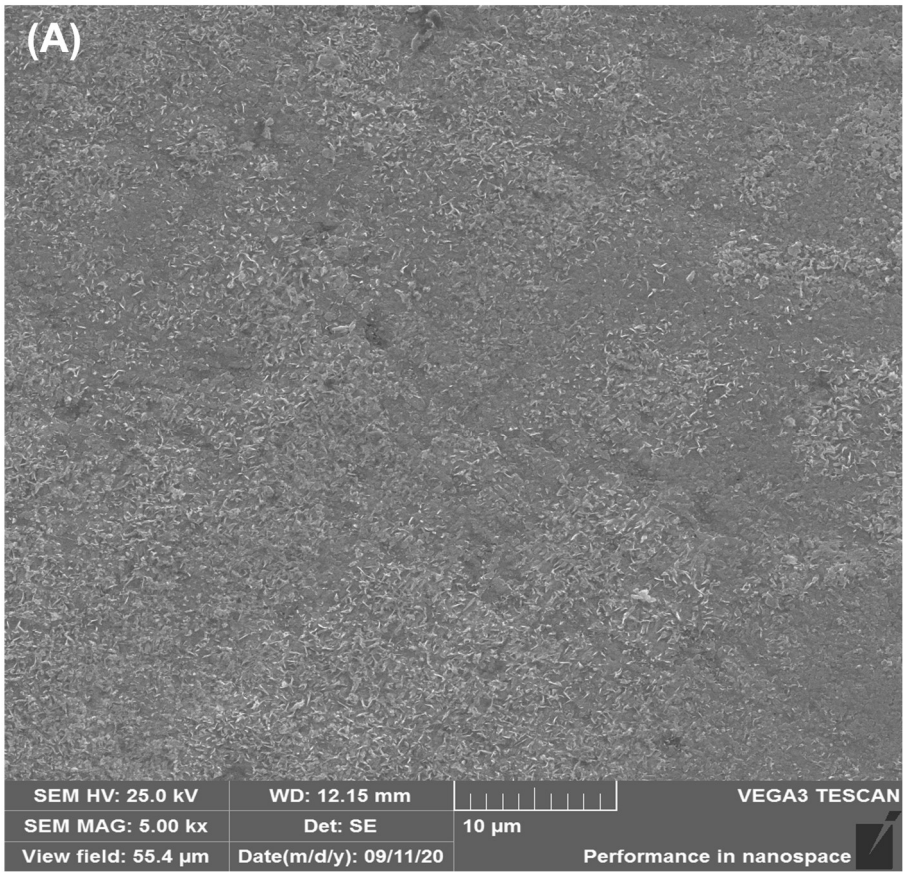
A microestrutura apresentada na Figura 105 não apresenta diferenças da microestrutura da amostra tratada termicamente por 4 horas. É possível apenas observar a presença de mais poros.

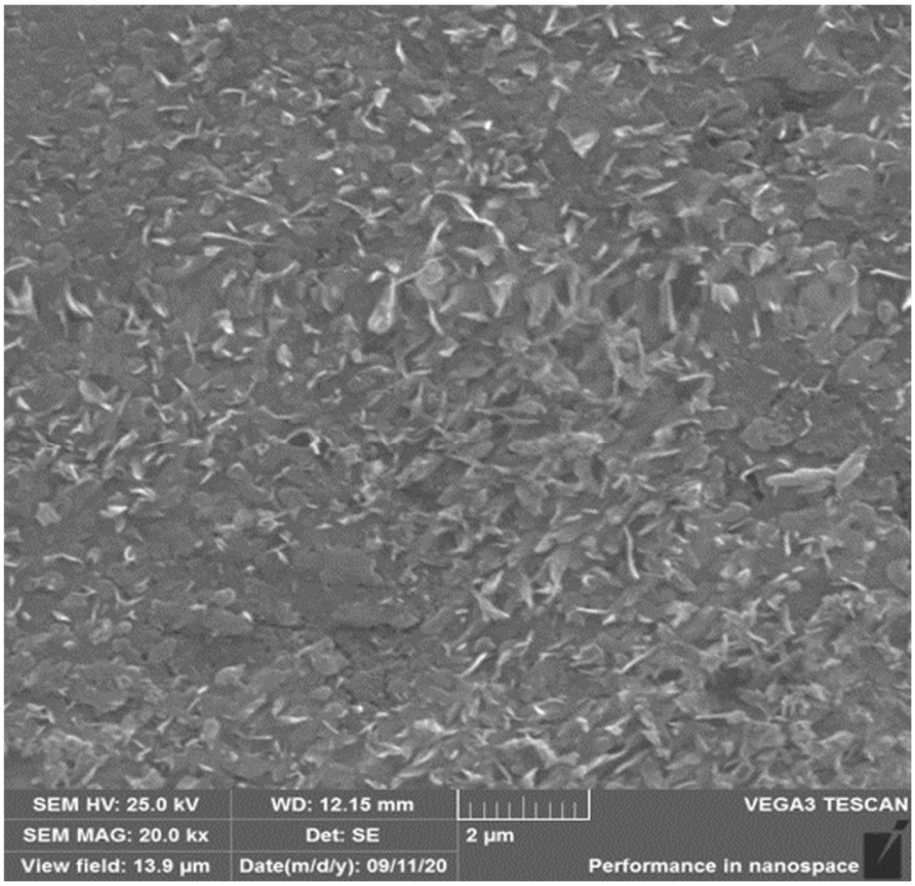
Figura 105 - Microscopia óptica da amostra BaCa-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).

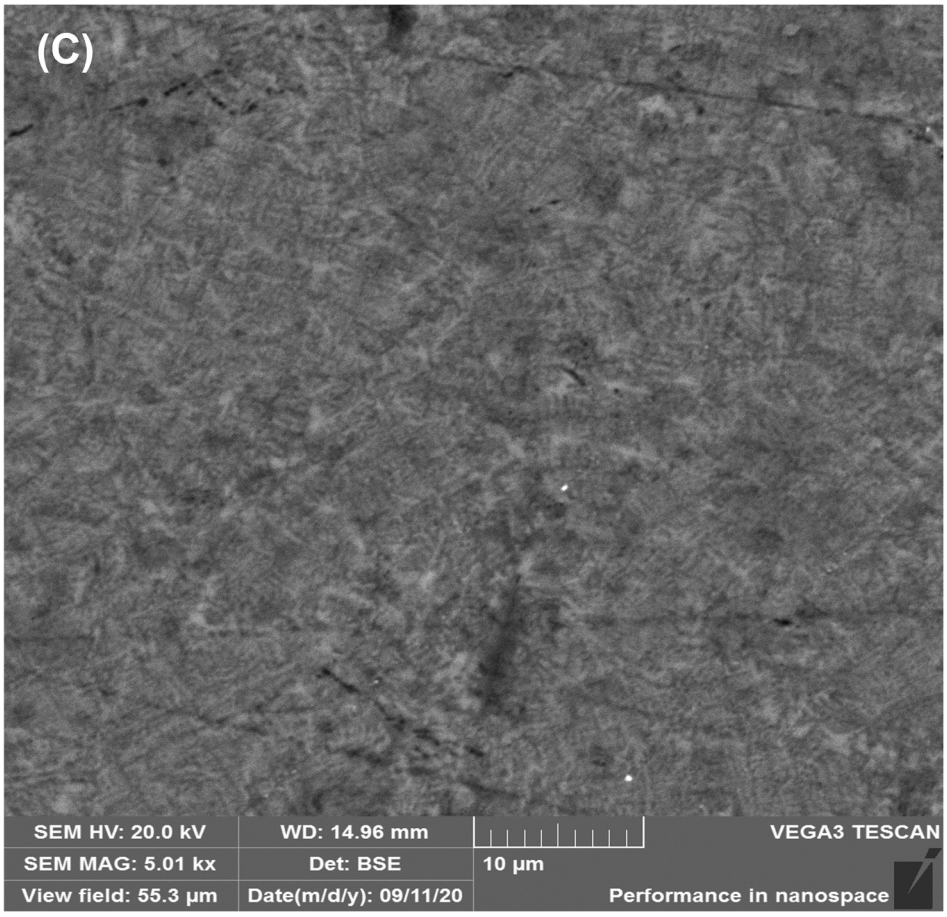


Com a microscopia eletrônica de varredura é possível observar melhor a modificação da microestrutura. Como pode ser visto na Figura 106 (a), não é possível identificar o coalescimento e crescimento na microestrutura com o aumento do tempo de tratamento térmico. É possível observar duas regiões distintas na amostra, uma região lisa e regiões que apresentam uma textura. Essa textura, vista na Figura 106 (b) e (c), mostra a região cristalizada da vitrocerâmica. Através dessas microestruturas, não é possível correlacioná-las com as fases identificadas pelo DRX.

Figura 106 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BaCa-Si com 6h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).







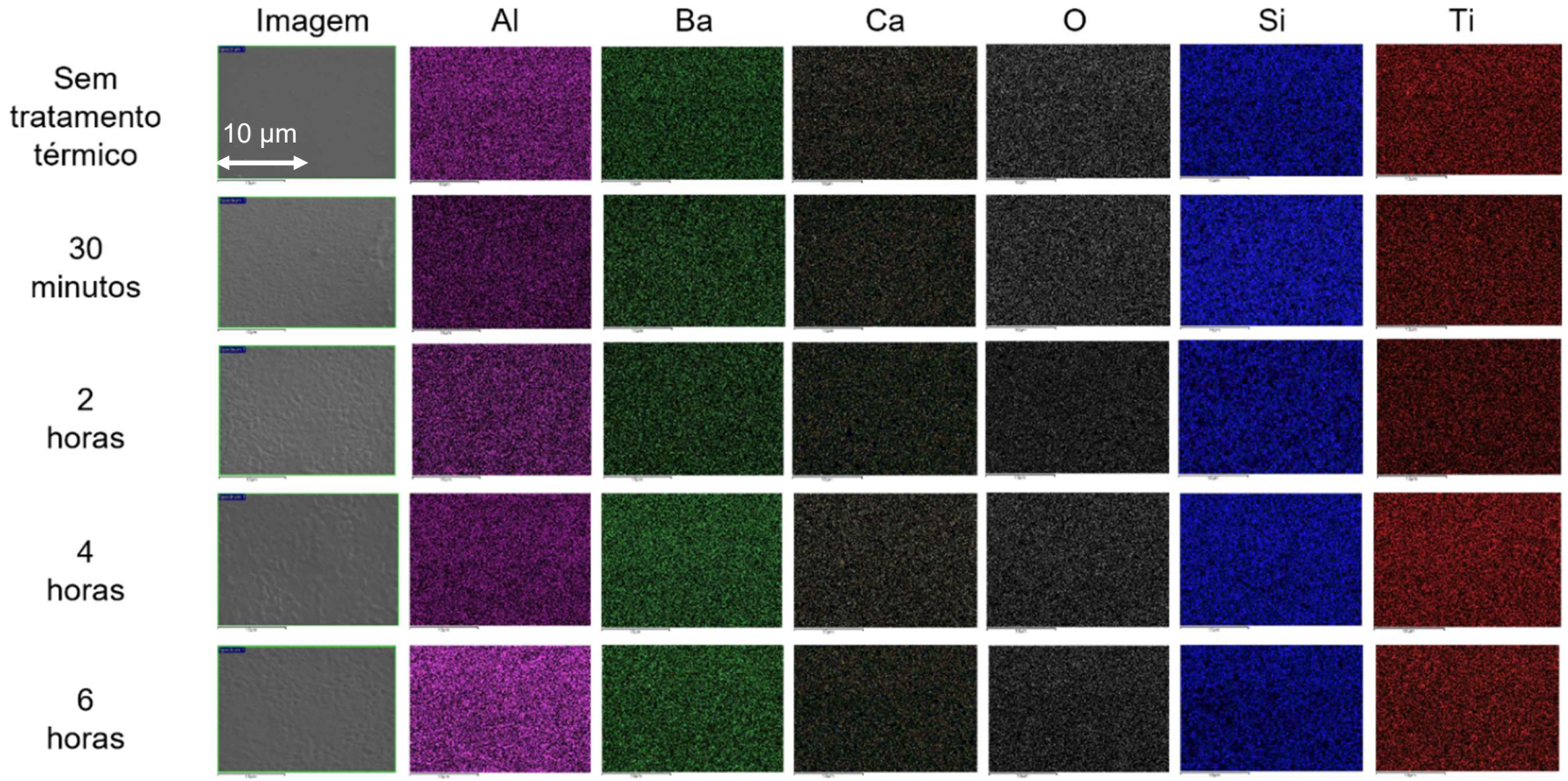
A microestrutura da vitrocerâmica BaCa-Si é completamente diferente da observada para a vitrocerâmica Ca-Si e Ba-Si, isso pode permitir aplicações diferentes para cada uma das vitrocerâmicas, pois as propriedades dos materiais dependem da sua microestrutura. Outro ponto importante observado na vitrocerâmica BaCa-Si é o tamanho de suas microestruturas. Como possui uma microestrutura fina, com a alteração de parâmetros de tratamento térmico essa microestrutura pode se modificar e apresentar outras propriedades, as quais podem ser utilizadas para outras aplicações.

4.3.8 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A Figura 107 apresenta o mapeamento elementar nas amostras por EDS da vitrocerâmicas BaCa-Si (temperatura de patamar 1000ºC) sem ataque em solução ácida e com uma maior ampliação. Como pode ser visto na Figura 107, existe uma distribuição homogênea dos elementos Ba, Ca, Si, Ti, Al e O, não sendo possível observar uma variação da homogeneidade da distribuição dos elementos nos diferentes tratamentos térmicos da amostra vitrocerâmica BaCa, o que confirma o que

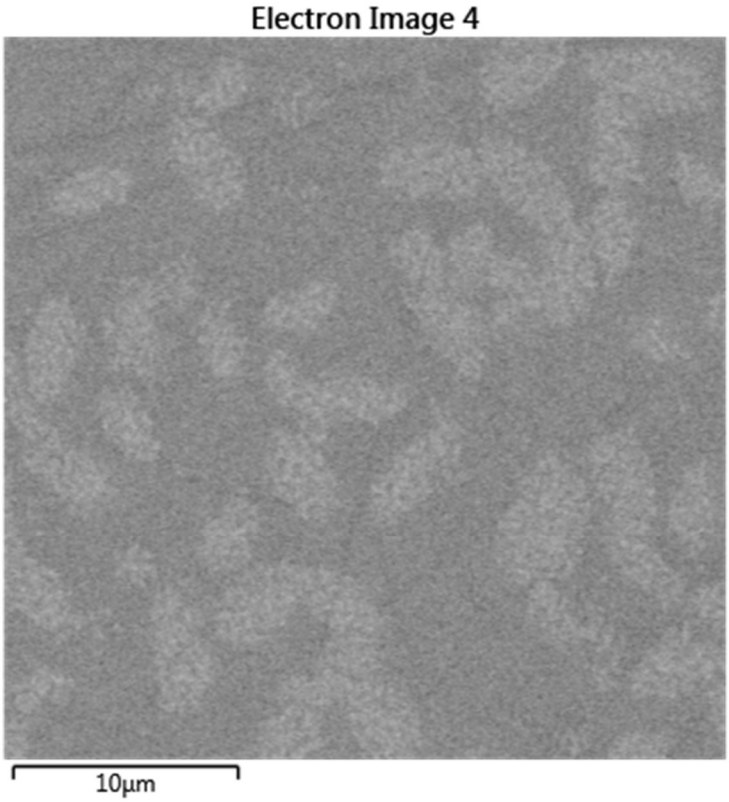
foi observado na Figura 106 (c). Sua microestrutura não apresenta o crescimento de grãos ou fases, as quais, devido a sua composição estequiométrica, podem causar heterogeneidade da composição química. Comportamento diferente do que foi observado para a vitrocerâmica Ba-Si e Ca-Si.

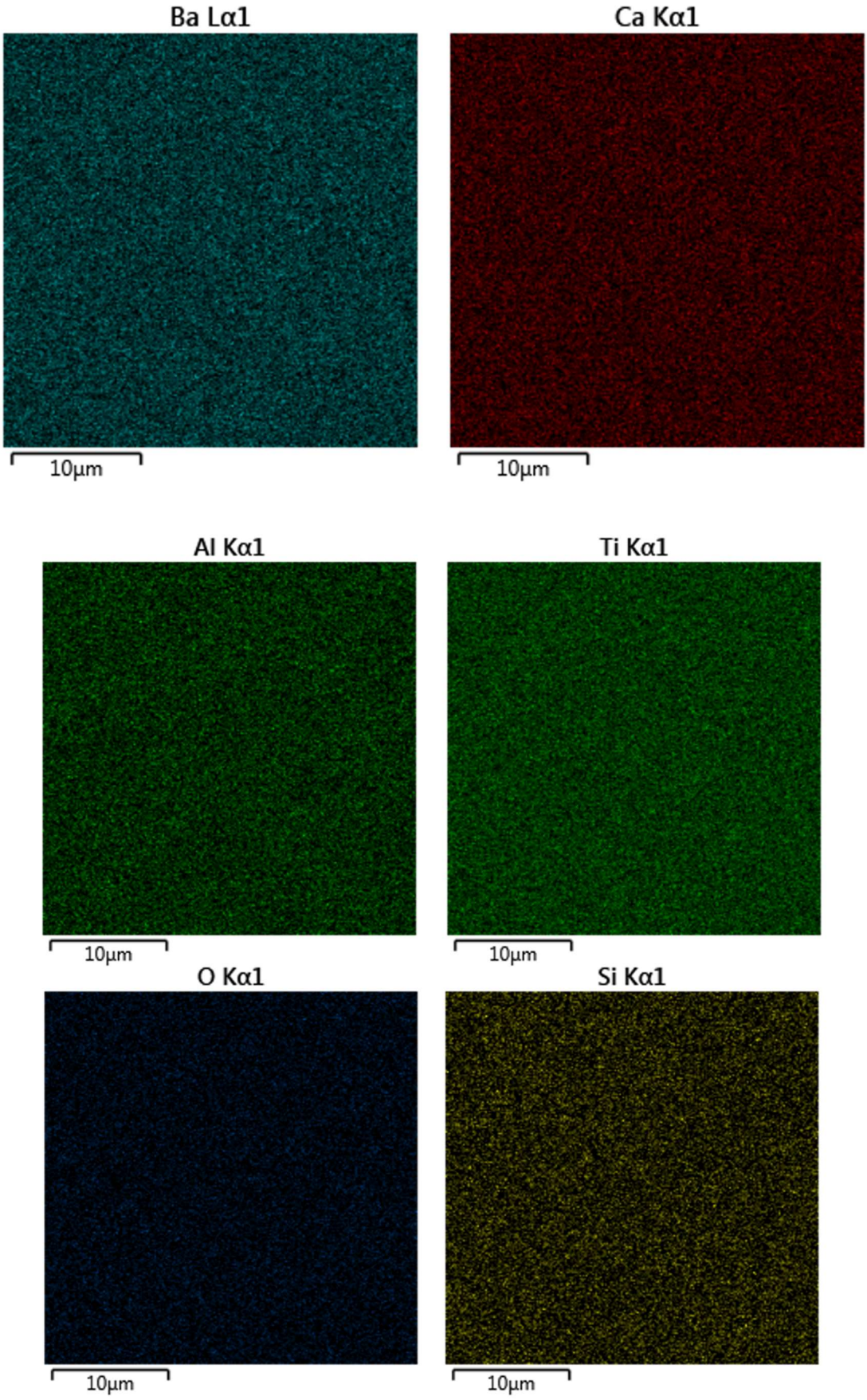
Figura 107 - Espectroscopia por dispersão de energia da vitrocerâmica BaCa submetida a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 1000ºC



Esse comportamento é corroborado na Figura 108, onde tem-se o mapeamento elementar por EDS para a amostra vitrocerâmica BaCa tratada termicamente durante 4 horas e atacada em solução de 2% HCl. Fica evidente que o mapeamento dos elementos químicos Ba, Ca, Si, Ti, Al e O, são bem homogêneos, não observando regiões nas quais temos, preferencialmente, uma concentração de elementos. Mesmo com a presença da microestrutura clara aglomerada, não foi observado, nessa região, a concentração dos elementos químicos mencionados.

Figura 108 - Microscopia eletrônica da amostra BaCa-Si com 4h de tratamento térmico (ataque HF 2% - 5min).




Ba Lα1
10μm
Ca Kα1
10μm
Al Kα1
10μm
Ti Kα1
10μm
O Kα1
10μm
Si Kα1
10μm

4.3.9 Ensaio de dureza Vickers no Vidro BaCa-Si

As propriedades mecânicas dos materiais estão intrinsecamente relacionadas com sua ligação atômica, porosidade, acabamento superficial e tratamentos térmicos dos quais foram submetidos. Outras características devem ser observadas, a saber: o tamanho e orientação dos grãos, bem como suas propriedades elétricas.

A dureza do material não é um parâmetro recorrentemente trabalhado, havendo a necessidade de valores de dureza de outros materiais para que sejam usados como referencial para obtenção de parâmetros de análises e comparações futuras. Para citar alguns exemplos, o aço AISI inoxidável 316L, possui uma dureza média de 195 HV (MUTHUKUMARAN *et al*., 2010), ligas de alumínio AISI 1080 (BBISHNUPRIYA, 2020) possuem dureza de 46 HV, vidros a base de soda-cal possuem cerca de 500 a 600 HV de dureza (KIEFER *et al*., 2019).

Em materiais cerâmicos há a dificuldade em comparar suas propriedades de dureza, dependendo do pesquisador, o material é apresentado de forma diferente, com ciclo térmico também distinto ou, durante sua produção, pode ser misturado a outras fases para se obter ou alterar alguma propriedade que se pretende estudar.

De acordo com Scholz (SCHOLZ *et al*., 2007), as propriedades mecânicas de materiais ferroelétricos, como o BT, são fortemente influenciadas pelos domínios ferroelétricos. Já Panteny (PANTENY; BOWEN; STEVENS, 2006) descreve que o BT possui dureza em torno de 37 HV, processado a 1300ºC, por 2 horas. Pakseresht *et al* (2015), em seu trabalho, depositou filmes de BT a diferentes temperaturas, variando de 547 HV, para filmes depositados à temperatura ambiente, para durezas de 635 HV (300ºC) e 770 HV (600ºC).

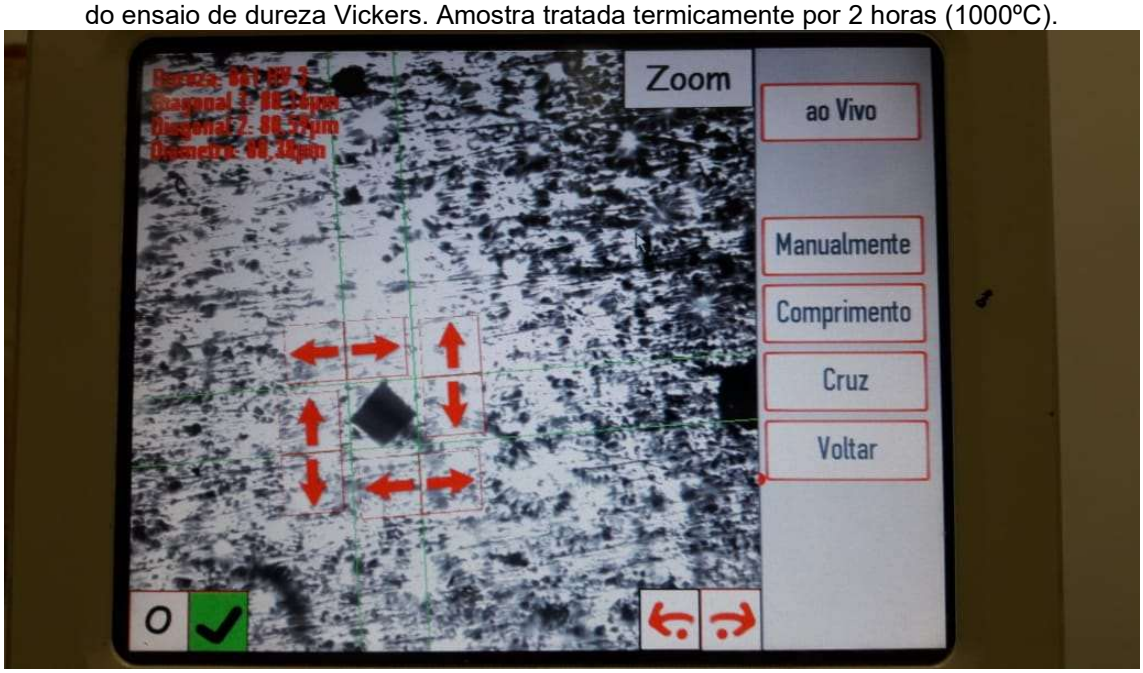
Já o CT, depositado na superfície de aço inoxidável e utilizado como biomaterial descrito por Esguerra (ESGUERRA, 2015), possui dureza de 630 HV. Segundo Stanishevsky (STANISHEVSKY; HOLLIDAY, 2007), o CT recoberto nas ligas de titânio apresenta dureza de, aproximadamente, 700 HV.

No caso dos três vidros analisados, a dureza relaciona-se com a estrutura cristalina das vitrocerâmicas resultantes. No caso, a menor dureza observada foi nos vidros sem tratamento térmico. Materiais amorfos não possuem estrutura bem definida e a energia de ligação atômica passa a ser menor. Com seus átomos desorganizados, torna-se fácil o rompimento ou penetração na estrutura, resultando em uma dureza menor. Já com o tratamento térmico foi possível observar que a dureza das amostras

estudadas é diferente e podem ser correlacionas com o tratamento térmico e fases formadas.

A Figura 109 mostra a tela do equipamento EMCO (TEST M4C 025 G3M) durante o seu uso. Na tela, tem-se a imagem que é gerada durante o uso do equipamento. É possível ver que a impressão Vickers na amostra de vitrocerâmica BaCa-Si tratada termicamente por 2 horas (1000ºC) não apresenta trincas ou defeitos. Todas as impressões realizadas nos testes com as demais amostras são semelhantes às da Figura 108, isentas de trincas, de faces e contornos irregulares que possam comprometer a precisão e exatidão da medida (SOUZA, 2014).

Figura 109 - Impressão típica na superfície da vitrocerâmica Ba-Si causada pelo penetrador piramidal do ensaio de dureza Vickers. Amostra tratada termicamente por 2 horas (1000ºC).



Na Tabela 25 é possível observar a distribuição dos valores da dureza, no qual o material que apresentou o valor mais elevado foi o tratado por 4 horas. A vitrocerâmica BaCa-Si é constituída das fases Titanato de Bário, Titanato de Cálcio, quartzo, Silicato de Bário e Titanato de Bário e Cálcio as quais foram identificadas pelo DRX. A fase Titanato de Cálcio é reportada na literatura como tendo a dureza vickers entre 713 HV (7 GPa) e 1530 HV (15 GPa) (GUPTA, 2005). A fase de Titanato de Bário é reportada na literatura com uma dureza de 713 HV (7,1 GPa) até 1122 HV (11,3 GPa) (ERTUG *et al*, 2013). A fase de Silicato de Bário possui dureza em torno de 407 HV (4 Gpa) (HERMANSEN *et al*., 2013) e a dureza do SiO_2 varia 815 HV (8,2

GPa) até 1224 HV (12,1 GPa) (WESTBROOK,1958; MASUDA *et al*., 2000). Não foi possível descobrir a dureza do Titanato de Bário e Cálcio.

A dureza que se apresenta na Tabela 24 está condizente com a dureza das fases que foram encontradas pelo DRX. Para a amostra amorfa a dureza encontrada é de 652,3 HV, esse valor é maior que a encontrada para o vidro Ba-Si e menor que para o vidro Ca-Si. Com o tratamento térmico realizado por 30 minutos ocorre o aumento da dureza para 780,3 HV, o que está relacionado ao processo de cristalização da amostra. Com duas horas de tratamento térmico aumenta para 815,5HV e com 4 horas de tratamento térmico temos 831,6 HV. Para o tratamento térmico feito por 6 horas, a dureza diminuiu para 815,5Hv.

Não é possível correlacionar a evolução da dureza com as fases presentes, pois não se obteve, pelo MR, uma relação do percentual das fases cristalizadas. Porém, é possível observar pela microestrutura obtida pelo MEV que até o tempo de 4 horas temos uma matriz predominante com núcleos aglomerados de uma fase cristalina, no qual temos a cristalização de uma fase clara. Com o tratamento térmico de 6 horas, a microestrutura muda, pode ser observado que temos uma outra microestrutura no formato de placas bem disperso pelo material. Com essa mudança de microestrutura, ocorre uma diminuição de dureza para a amostra tratada por 6 horas. Como não foi possível quantificar as fases presentes não se pode afirmar qual a fase predominante que contribuiu para o valor de dureza.

Tabela 24 - Variação da dureza Vickers no vidro/vitrocerâmica BaCa-Si.

Vidro/vitrocerâmica BaCa-Si	Dureza Média (HV)	Mpa	Gpa
Sem Tratamento Térmico	652,30 ± 30,43	6397,10	6,39
30 min/1000ºC	780,3 ± 55,1	7652,40	7,65
2 horas/1000ºC	815,5 ± 44,5	7997,60	7,99
4 horas/1000ºC	831,66 ± 47,73	8156,15	8,15
6 horas/1000ºC	815,5 ± 49,5	7997,60	7,99

Para todos os tratamentos térmicos do vidro/vitrocerâmica BaCa-Si, as durezas foram superiores à do vidro/vitrocerâmica Ba-Si e inferiores ao do vidro/vitrocerâmica BaCa-Si e isso abre uma possibilidade de aplicação. Dependendo da dureza e propriedades necessárias, abre-se um leque de possibilidades entre as 3 vitrocerâmicas estudas. É importante mencionar que vidros/vitrocerâmicas normalmente, quando submetidos ao ensaio Vickers, apresentam trincas que se

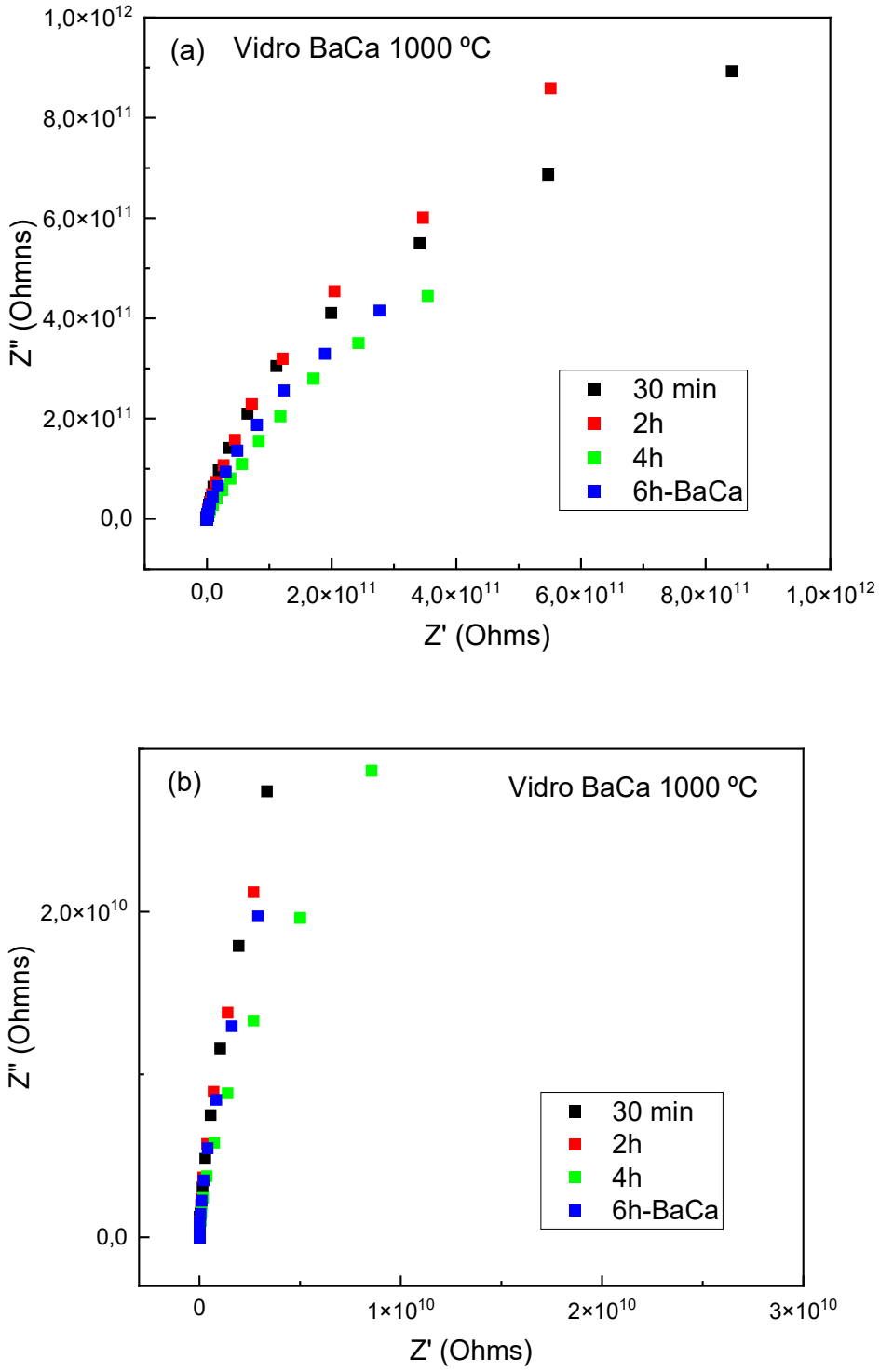
desenvolvem ao longo da indentação, o que está correlacionado a natureza frágil de vidros/vitrocerâmicas. Para os três vidros/vitrocerâmicas estudados, nenhuma amostra ensaiada apresentou esse defeito durante o ensaio. Embora não se tenha feito análises quanto a resistência à tenacidade à fratura, com as informações disponíveis, esses vidros/vitrocerâmicas se apresentam promissores quanto à resistência à fratura frágil.

4.3.10 Comportamento elétrico do Vidro BaCa-Si

Como para os ensaios anteriores, foram preparadas pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro (vidro resfriado no molde metálico). Para os primeiros ensaios de impedância, foram produzidas pastilhas prensadas em uma prensa hidráulica uniaxial, a qual não permite um alto valor de pressão. Com o intuito de diminuir a porosidade dos corpos de prova, em um segundo momento, foram produzidas pastilhas em uma prensa isostática, na qual foi possível se obter corpos de prova com uma menor porosidade.

No Diagrama de Nyquist apresentado na Figura 110 (a), no qual temos as pastilhas preparadas com o carregamento de 5,77 MPa (baixa pressão) e tratadas termicamente no patamar de 1000ºC. Pela Figura 110 (a) podemos ver que as amostras possuem um comportamento muito parecido. Com uma ampliação (Figura 110 (b)) não podemos observar com assertividade os processos que estão acontecendo nas amostras. Existe uma indicação que nas pastilhas tratadas termicamente por 4 e 6 horas, o semicírculo deve ser formado, o que indicaria um menor módulo de impedância.

Figura 110 - Diagrama de Nyquist obtido para o material BaCa-Si preparado a 1000ºC (baixa pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse.



Na Tabela 25 podemos observar que as amostras tratadas por 30 min e 2 horas possuem os maiores valores de resistência (1000 Hz e 100 Hz), devido a não possibilidade de se obter a porcentagem das fases cristalizadas, não é possível correlacionar as fases presentes com o valor de resistência. Porém, pela microscopia

eletrônica de varredura observamos que, com o aumento do tempo de tratamento térmico (4h), temos o aparecimento de uma microestrutura que se encontra agrupada. Possivelmente, essa microestrutura está diminuindo a resistência da pastilha tratada termicamente por 4 h. E novamente, para a pastilha tratada termicamente por 6 horas tem-se uma nova microestrutura, sendo possível observar fases no formato de placas, a qual pode indicar a presença de Titanato de Bário e Cálcio (HASANUZZAMAN *et al*., 2016). Assim, com a mudança de microestrutura, ocorre uma diminuição do modulo de impedância da pastilha.

Tabela 25 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras BaCa-Si (pastilhas) produzidas em baixa pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/1000ºC	6,23 x10^5	1,77 x10^7	1,31 x10^{12}
2 h/1000ºC	5,22 x10^5	1,26 x10^7	5,22 x10^{11}
4 h/1000ºC	1,63 x10^5	3,24 x10^7	8,89 x10^9
6 h/1000ºC	1,21 x10^6	2,58 x10^7	2,16 x10^{10}

O Diagrama de Nyquist apresentado na Figura 111 (a), no qual temos as pastilhas preparadas com carregamento de 3,85 GPa (alta pressão) e tratadas termicamente no patamar de 1000ºC, não apresenta uma correlação entre temperatura e condutividade. Podemos notar que com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre uma alternância no aumento da resistividade.

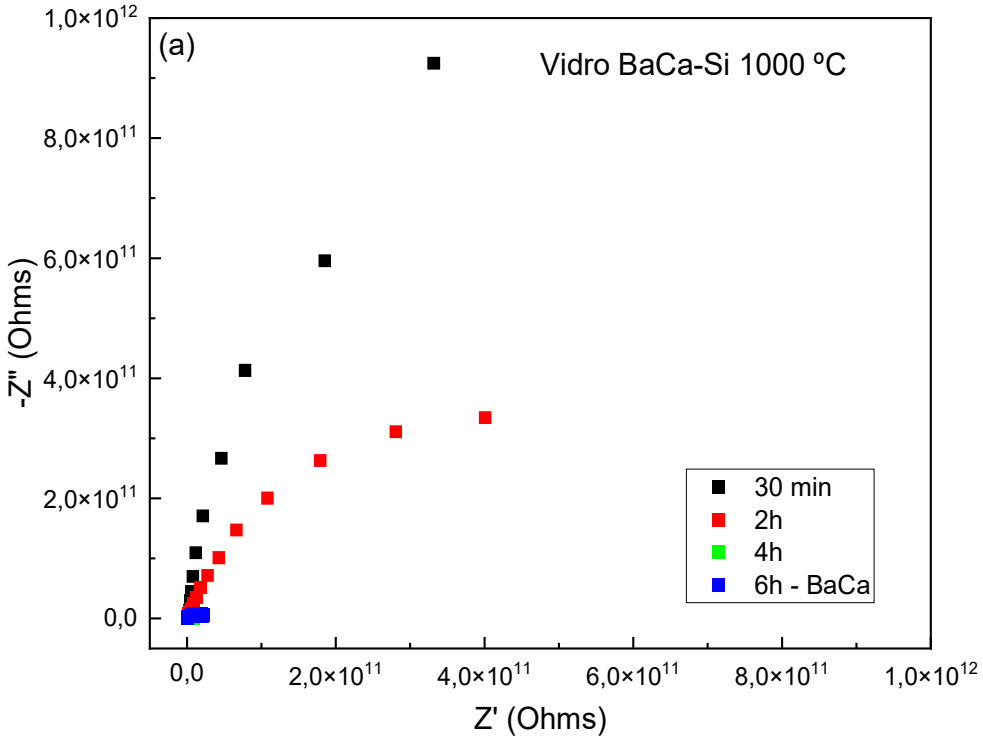
Com a aproximação obtida na Figura 111 (b), podemos observar que a pastilha tratada termicamente por 4 horas possui a tendência de formar dois semicírculos. O primeiro em altas frequências e o segundo em baixas frequências. Isso é a indicação que temos uma contribuição das propriedades elétricas, tanto da fase cristalina como da fase amorfa (RANGARAJAN, 2010), com diferenças da região cristalina e amorfa. O que pode ser correlacionado com a microestrutura encontrada na Figura 104, na qual é possível observar a cristalização da microestrutura com a formação de fases cristalinas.

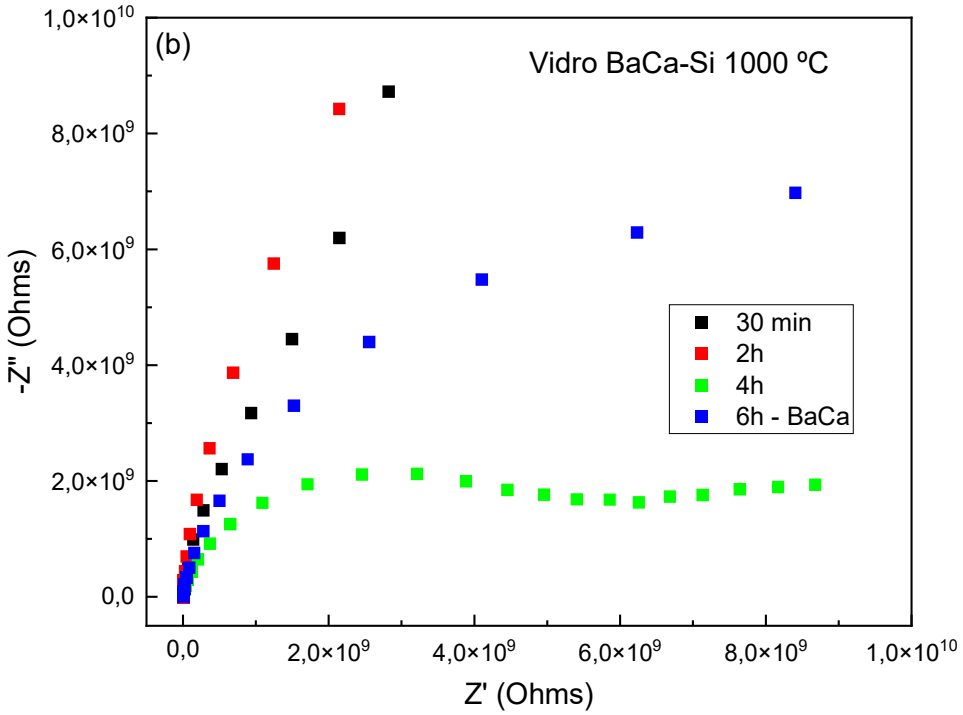
Na Tabela 26 podemos observar que as amostras tratadas termicamente por 2 horas e 6 horas apresentam os menores valores de resistência (1000 Hz e 100 Hz). E, de maneira geral, as amostras preparadas em alta pressão possuem um menor valor de resistência, o que é esperado pela existência menor de poros.

Tabela 26 - Resistência em 1 kHz e 100 Hz e módulo da Impedância para as amostras BaCa-Si (pastilhas) produzidas em alta pressão e tratadas termicamente em diferentes tempos.

	Resistência Ω		**Módulo da Impedância Ω**
	1000 Hz	**100 Hz**	
30 min/1000ºC	2,10 x10^5	5,29 x10^6	3,02 x 10^9
2 h/1000ºC	9,13 x10^4	3,02 x10^6	6,45 x 10^{11}
4 h/1000ºC	2,09 x10^5	5,71 x10^6	5,66 x 10^{11}
6 h/1000ºC	7,39 x10^4	1,95 x10^6	9,37 x 10^{11}

Figura 111 - Diagrama de Nyquist obtido para o material BaCa-Si preparado a 1000ºC (alta pressão) (a) Diagrama de Nyquist para todo o intervalo de investigação. Em (b) ampliação da região de interesse.

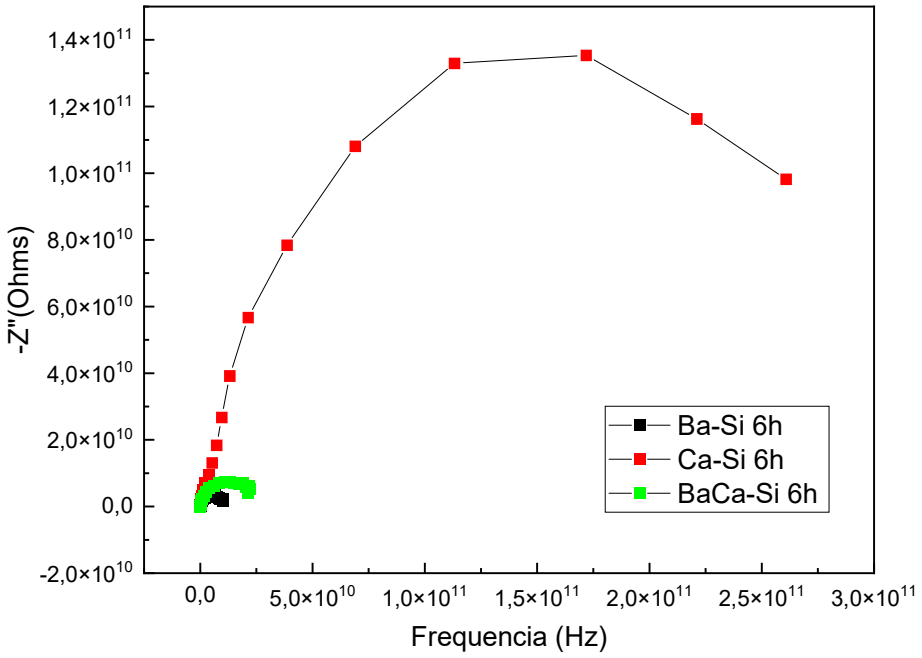


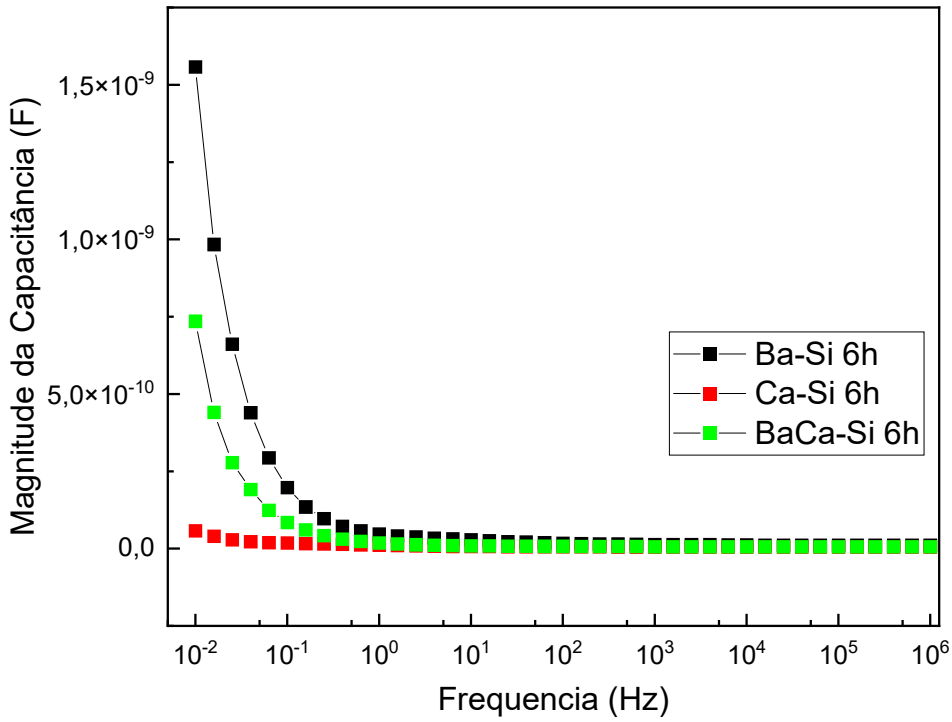


Quando comparamos os vidros/vitrocerâmicas Ba-Si, Ba-Si e a mistura BaCa-Si, observa-se que cada vidro/vitrocerâmica demonstra um comportamento elétrico diferente. O Vidro Ba-Si possui alta propriedade capacitiva e baixa resistência de transferência de elétrons.

Quando comparamos os vidros/vitrocerâmicas Ba-Si, Ba-Si e a mistura BaCa-Si, observa-se que cada vidro/vitrocerâmica demonstra um comportamento elétrico diferente. O Vidro Ba-Si possui alta propriedade capacitiva e baixa resistência de transferência de elétrons (Figura 112 (a)) e o Vidro Ca-Si, um vidro com baixa propriedade capacitiva (Figura 112 (b)) e alta resistividade, confere um material intermediário, com propriedades elétricas intermediárias. Este resultado é esperado devido à contribuição eletrônica, tanto do Titanato de Cálcio quanto do Titanato de Bário.

Figura 112 - Diagrama de Nyquist para os Vidros Ba-Si, Ca-Si e BaCa-Si com 6 horas de tratamento térmico (a). Capacitância versus frequência para os Vidros Ba-Si, Ca-Si e BaCa-Si com 6 horas de tratamento térmico (b).





5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi aceito o desafio de se preparar vidros e vitrocerâmicas nas quais fossem possíveis nuclear predominantemente as fases Titanato de Cálcio (CT) Titanato de Bário (BT) e Titanato de Bário e Cálcio (BCT) em uma matriz a base de SiO_2. Como processo de fabricação foi pensado e escolhido o método de fusão tradicional, pois pela fácil reprodutibilidade, baixo custo, versatilidade de fabricação e possibilidade de produção em uma escala comercial. O conhecimento criado nesta pesquisa poderia ser transferido facilmente para o setor industrial. Foram produzidos três diferentes vidros/vitrocerâmicas no qual se deseja nuclear uma fase perovskita predominante: Vitrocerâmica Ca-Si (Titanato de Cálcio (CT)), Vidro Ba-Si (Titanato de Bário (BT)) e Vidro BaCa-Si (Titanato de Bário e Cálcio (BCT)). Embora a literatura confirme a dificuldade de se obter vidros para esses sistemas, foi possível obter os vidros Ba-Si e BaCa-Si. Devido a rápida nucleação do CT, foi obtido uma vitrocerâmica Ca-Si, com a presença de uma matriz majoritariamente vítrea e uma fase cristalina em formação. Por meio da análise térmica foi possível identificar a temperatura de cristalização para os vidros e vitrocerâmicas estudadas e assim foi proposto diferentes tratamentos térmicos para verificar a evolução da cristalização desses materiais. Mediante a investigação estrutural por DRX e refinamento de estrutura pelo método Rietveld foi possível constatar a evolução/cristalização das fases cristalinas nos vidros/vitrocerâmica estudados. Não foi possível obter as vitrocerâmicas apenas com uma fase cristalina, porém com 6 horas de tratamento térmico obteve-se para a vitrocerâmica Ca-Si 79,21% de fase cristalina CT e para a vitrocerâmica Ba-Si 68,07% de fase cristalina BT. Não foi possível quantificar as fases cristalinas na vitrocerâmica BaCa-Si, contudo foi observado que sua estrutura cristalina é composta de CT, BT e BCT. Concomitante com os tratamentos térmicos foi feito o estudo de cinética de cristalização, para as vitrocerâmica Ca-Si foi possível calcular a energia de ativação das fases que se formam durante o processo de cristalização ($CaTiO_3$, $CaSiO_3$, $CaTiSiO_5$). Para o vidro Ba-Si foi possível identificar a energia de ativação da fase Titanato de Cálcio (para 960 e 1120ºC), e da fase Fresnoita e Silicato de Bário (1120ºC). E devido as elevadas energias de ativação e valores próximos, não foi possível identificar as energias de ativação para as fases presentes no vidro BaCa-Si. Foi possível verificar que a microestrutura influencia na dureza dos vidros/vitrocerâmica. O que pode ser interessante pois conforme uma aplicação futura

pode-se escolher o melhor conjunto de propriedades mecânicas e elétricas. Ao compararmos as propriedades elétricas cada vidro/vitrocerâmica possui um comportamento diferente. O vidro Ba-Si possui alta propriedade capacitiva e baixa resistividade, a vitrocerâmica Ca-Si, possui baixa propriedade capacitiva e alta resistividade, já o vidro BaCa-Si se apresenta um material extremamente capacitivo, abrindo novas possibilidades de aplicações. Embora esse processo se mostre promissor e de fácil aplicação industrial, é necessário mais estudo para compreender a relação entre microestrutura e propriedades elétricas. Também é importante tentar produzir os vidros/vitrocerâmicas em cadinhos de platina para se evitar a contaminação e alteração da composição química inicial.

REFERÊNCIAS

AAMIR, M.; BUTT, A. F.; KHAN, M. D.; IQBAL, M. S. A.; MALIK, M. A.; JABEEN, U.; AKHTAR, J. Green emitter and thermally stable layered tetraethyl ammonium lead bromoiodide perovskite. **Optik**, 207, 163828, 2020.

ABO-MOSALLAM, H.A.; MAHDY, E. The influence of MgO on the crystallization behaviour and properties of SrO-rich phosphosilicate glasses. **Ceramics International**, 46, 2020.

ABYZOV, A.S.; FOKIN, V.M.; YURITSYN, N.S.; RODRIGUES, A.M.; SCHMELZER, J.W.P. The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 462, p. 32-40, 2017.

ABYZOV, A. S.; FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Predicting homogeneous nucleation rates in silicate glass-formers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 500, p. 231-234, 2018.

ADNAN, M. A. B.; ARIFIN, K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. B. Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43, p. 23209-23220, 2018.

AGAMAWI, Y.; WHITE, J. The system Al_2O_3–TiO_2–SiO_2. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, 51, p.293-325, 1952.

AHMED, M.; BUTLER, D. P.; RANA, M. M.; MELIKECHI, N. Pyroelectric modified lead titanate thin films for uncooled infrared detection. **2012 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics**, p. 99-100, 2012.

AHMED, T.; WALIA, S.; KIM, J.; NILI, H.; RAMANATHAN, R.; MAYES, E. L. H.; LAU, D. W. M.; KAVEHEI, O.; BANSAL, V.; BHASKARAN, M.; SRIRAM, S. Transparent amorphous strontium titanate resistive memories with transient photo-response. **Nanoscale**, 9, 38, p. 14690-14702, 2017.

AHN, A.A.; KIM C.W. Enhancement of piezoelectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics by aluminum doping. **Ceramics International**, 39, 6, p. 6623-6629, 2013.

ALEXANDER, C.K.; SADIKU, M.N.O. **Fundamentos de circuitos elétricos**. AMGH Editora, Quinta Edição, 2013.

ALFORS, J.T.; STINSON, M.C.; MATTHEWS, R.A.; PABST, A. Seven new barium minerals from eastern fresno county. **California. American Mineralogist**, 50, p. 314-340, 1965.

ALMASRI, K.A.; SIDEK, H.A.A.; MATORI, K.A.; ZAID, M.H.M. Effect of sintering temperature on physical, structural and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste soda lime silica glasses. **Results in Physics**, 7, p. 2242-2247, 2017.

AMALBERTI, J.; SARDA, P.; LOSQ, C.L. et al. Raman spectroscopy to determine CO_2 solubility in mafic silicate melts at high pressure: Haplobasaltic, haploandesitic and approach of basaltic compositions. **Chemical Geology**, 582, 120413, 2021.

ANDRADA, D. **EDS Introdução**. UNIFEI, 2013. disponível em: <https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/eds-introdu/eds>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2021.

ANGELL, C.A.; RICHARDS, B.E.; VELIKOV, V. Simple glass-forming liquids: their definition, fragilities, and landscape excitation profiles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 11, p. 75–94, 1999.

ANIMITSA, I.E.; NEIMAN, A.Y.; SHARAFUTDINOV, A.R.; KAZAKOVA, M.G. Strontium tantalates with a perovskite structure: their conductivity and high-temperature interaction with water. **Russian Journal of Electrochemistry**, 37, p. 266-272, 2001.

ARAVINDAN, V.; LEE, Y.S., YAZAMI, R.; MADHAVI, S. TiO_2 polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries. **Materials Today**, 18, p. 345-351, 2015.

ARIANE, K.; TAMAYO, A.; CHOTFA, A.; RUBIO, F.; RUBIO, J. Effect of P_2O_5 and Al_2O_3 on crystallization, structure, microstructure and properties of Li_2O–MgO–Al_2O_3–SiO_2–TiO_2–ZrO_2 glass ceramics. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, In Press, 2020.

ARORA, A.; SINGH, K.; PANDEY, O.P. Thermal, structural and crystallization kinetics of SiO_2–BaO–ZnO–B_2O_3–Al_2O_3 glass samples as a sealant for SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p.14948-14955,2011.

ARLT, G.; ROBELS, U. Aging and fatigue in bulk ferroelectric perovskite ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, 3, p. 343-349, 1993.

ASAMIA, K.; UEDAA, J.; YASUDAA, K.; HONGOB, K.; MAEZONOC, R.; BRIKD, M. G.; TANABE, S. Development of persistent phosphor of Eu2+ doped Ba_2SiO_4 by Er3+ codoping based on vacuum referred binding energy diagram. **Optical Materials**, 84, p. 436-441, 2018.

ASSIREY, E.A.R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 27, p. 817-829, 2019.

AUGIS, J. K., BENNET, J. E. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solids State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, pp. 283-292, 1978.

AVRAMOV, I.; KEDING, R.; RÜSSEL, C. Crystallization kinetics and rigidity percolation in glass-forming melts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 272, p. 147-153, 2000.

AWIN, W.; MATOVIC, E.; MALETASKIC, B.; URBANOVICH, J.; RAVI, K. Mechanical properties of ultra-high pressure sintered sphene ($CaTiSiO_5$). **Processing and Application of Ceramics**, 10, p. 295-298, 2016.

BALACHANDRAN, U.; EROR, N. Laser-induced raman scattering in calcium titanate. **Solid State Communications**, 44, p. 815-818, 1982.

BALITSKY, V.S.; MACHINA, I.B.; MAR'IN, A.A.; SHIGLEY, J E.; ROSSMAN, G.R.; LU, T. Industrial growth, morphology and some properties of Bi-colored amethyst–citrine quartz (ametrine). **Journal of Crystal Growth**, 212, p. 255-260, 2000.

BANDYOPADHYAY, A.; ASWATH, P.B.; PORTER, W.D.; CAVIN, O.B. The low temperature hexagonal to orthorhombic transformation in Si_3N_4 reinforced BAS matrix composites. **Materials Research**, 10, 5, p.1256-1263, 1995.

BANSAL, N.P. **SiC fiber-reinforced celsian composites.** In: BANSAL, N.P (Ed.), Handbook of Ceramic Composites. Boston: Springer, p.227-249, 2005.

BARANY, R.; KING, E.; TODD, S. Heats of formation of crystalline silicates of strontium and barium. **Journal of the American Ceramic Society**., 79, p. 3639–3641, 1957.

BARBOSA, M.I.M.; PORPHÍRIO, N.H. Caracterização tecnológica de lascas de quartzo. **Série Tecnologia Mineral**, 69, p. 1-53, 1995.

BARRÈS, T.; TRIBOLLET, B.; STEPHAN, O.; MONTIGAUD, H.; BOINET, M.; COHIN, Y. Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 227, p. 1-6, 2017.

BARRY, T.L. Fluorescence of Eu2+-activated phases in binary alkaline earth orthosilicate systems. **Journal of the Electrochemical Society**, 115, p. 1181-1184, 1968.

BARZ, A.; HAASE, T.; MEYER, K.; STACHEL, D. Corrosion of crucible materials and their influence on structure of phsophate glasses. **Phosphorus Research Bulletin**, v. 6, p. 331-335, 1996.

BATEMAN, P.; CHAPPELL, B. Crystallization, fractionation, and solidification of the Intrusive Series, Yosemite National Park, California. **Geological Society of America Bulletin**, 90, p. 465-482, 1979.

BEALL, G.H. Design and properties of glass-ceramics. **Annual Reviews**, 22, p. 91-119, 1992.

BERA, J.; ROUT, S.K. On the formation mechanism of $BaTiO_3$–$BaZrO_3$ solid solution through solid-oxide reaction. **Materials Letters**, 59, 1, p. 135-138, 2005.

BINHAYEENIYI, N.; SUKVISUT, P.; THANACHAYANONT, C.; MUENSIT, S. Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. **Materials Letters**, 64, p. 305-308, 2010.

BISKRI, Z.E.; RACHED, H.; BOUCHEAR, M.; RACHED, D. Computational study of structural, elastic and electronic properties of lithium disilicate ($Li_2Si_2O_5$) glass-ceramic. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 32, p. 345-350, 2014.

BLANDO, E.; TENTARDINI, E.K.; HÜBLER, R. Microhardness characterization of multilayers modified by ion beam mixing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 175-177, p. 620-625, 2001.

BLASSE, G.; BRIL, A.; VRIES, J. Luminescence of alkaline-earth borate-phosphates activated with divalent europium. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 31, p. 568-570, 1979.

BOCCACCINI, A.R.; CHEN, Q.; LEFEBVRE, L.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J. Sintering, crystallisation and behaviour of Bioglass-derived glass-ceramics. **Faraday Discuss**, v. 136, p.27-44, 2007.

BOULAY, E.; RAGOEN, C.; IDRISSI, H.; SCHRYVERS, D.; GODET, S. Influence of amorphous phase separation on the crystallization behavior of glass-ceramics in the $BaO–TiO_2–SiO_2$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 384, p. 61-72, 2014.

BRADTMÜLLER, H.; VILLAS-BOAS, M.C.; ZANOTTO, E.D.; ECKERT, H. Structural aspects of the glass-to-crystal transition in sodium-calcium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 535, 2020.

BRIAN, T.R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough. **Powder Diffraction**, v. 21, p.67-70, 2006.

BRISTOL. **Mineralogy**. 2021. disponível em: <http://www.gly.bris.ac.uk/www/teach/L2/mineralogy>. Acesso em: 15 de janeiro de 2021.

BRÜCKNER, R. Properties and structure of vitreous silica. I. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 5, p. 123-175, 1970.

BRYDEN, R.; KONSZTOWICZ, K.J.; CALEY, W.F.; KINGSTON, P.W. Co-dispersion of mullite and wollastonite in aqueous suspensions. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, 13, p. 1058-1065, 1992.

BUEHLER. **History of hardness.** 2021. disponível em: <https://www.buehler.com/history-of-hardness.php>. Acesso em: 20 de março de 2021.

BUESSEM, W.R.; CROSS, L.E.; GOSWAMI, A.K. Phenomenological theory of high permittivity infine-grained barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, 49, p.33-36,1966.

BURTFOOT, J.C. **Ferroelectrics:** An Introduction to the Physical Principles. Van Nostrand-Reinbold: London, 1967.

CABRAL, A.A.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; CHINAGLIA, C.R. Nanocrystallization of fresnoite glass. I. Nucleation and growth kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 330, p. 174-186, 2003.

CABRAL, A.A.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; CHINAGLIA, C.R. Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 343, p. 85-90, 2004.

CALLISTER, W.D.J. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Livros Técnicos e Científicos Ltda. (LTC), Sétima Edição, Capítulo 1, 2011.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. 8ª ed, Rio de Janeiro, LTC, 2013.

CAMBRIDGE. **Polarised light**. 2002. disponível em <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/optical-microscopy/polarisation.php>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2021.

CAO, S.; JIANG, B.; ZHENG, Y.; TU, X.; XIONG, K.; GAO, P.; SHI, E. The growth and thermal, electrical properties characterization of $Ba_2TiSi_2O_8$ piezoelectric crystal. **Journal of Crystal Growth**, 451, p. 207-213, 2016.

CAO, Z.; CHEN, S.; WANG, Z.; MAO, X.; ZHANG, H.; YANG, M.; YIN, Y.; YANG, S. Biomass derivative-based fibrous perovskite electrocatalysts with a hierarchical porous structure for oxygen reduction in alkaline media**. International Journal of Hydrogen Energy**, 44, p. 18019-18027, 2019.

CAPOBIANCO, J.A.; BELLIVEAU, T.F.; LORD, G.; SIMKIN, D.J.; TAIT, J.; HAYWARD, P.J. Laser-excited site-selective spectroscopy of Eu3+ in sphene ($CaTiSiO_5$) and glasses and glass ceramics of the sodium-calcium-aluminum titanosilicate system. **Physical Review B**, 34, p. 4204-4212, 1986.

CARNEIRO, G.N. et al. Caracterização da formação do titanato de bário com análise térmica e difração de raios-X. **XVII Encontro de Modelagem Computacional e V Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais**, Petrópolis, RJ, 2014.

CATHERINE, G.; ROBERT, H. Heat-pressed ionomer glass-ceramics. Part II. Mechanical property evaluation. **Dental materials**, 20, p. 252-61, 2004.

CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A. et al. Synthesis, structural refinement and optical behavior of $CaTiO_3$ powders: a comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, 143, 1-3, p.299-307, 2008.

CEH, M.; KOLAR, D. Solubility of CaO in $CaTiO_3$. **Journal of Material Science**, v. 29, p. 62950-6300, 1994.

CHAGAS, C.A.; TONIOLO, F.S.; MAGALHÃES, R.N.S.H.; SCHMAL, M. Alumina-supported $LaCoO_3$ perovskite for selective co-oxidation(selox). **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, p. 5022-5031, 2012.

CHAN, J.X.; WONG, J.F.; HASSAN, A.; SHRIVASTAVA, N.K.; MOHAMAD, Z.; OTHMAN, N. Green hydrothermal synthesis of high aspect ratio wollastonite

nanofibers: effects of reaction medium, temperature and time. **Ceramics International**, 46, p. 22624-22634, 2020.

CHANDRA S.; DELBERT, R.; DAY, E. Crystallization of baria-titania-silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 81, n. 1–2, p.173-183, 1986.

CHEBIL, W.; BOUKADHABA, M.; FOUZRI, A. Epitaxial growth of ZnO on quartz sub strate by sol-gel spin-coating method. **Super lattices and Microstructures**, 95, p. 48-55, 2016.

CHEN, G.; KANG, J.; LAN, B.; GAO, P.; LU, X.; LI, C. Evaluation of Ca-doped $BaZrO_3$ as the crucible refractory for melting tial alloys. **Ceramics International**, 44, p. 12627-12633, 2018.

CHEN, S.; ZHANG, X.; ZHOU, J.; ZHANG, H.; ZHUANG, J.; XIA, Z.; LIU, Y.; MOLOKEEV, M.S.; XIE, G.; LEI, B. Glass-ceramics with thermally stable blue-red emission for high-power horticultural LED applications. **Journal of Materials Chemistry C**, 12, p. 3996-4002, 2020.

CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the melting temperatures of silicate glasses. **Glass Technology**, 24, 5, p. 278-282, 1983.

CHERNIAK, D.J. Zr diffusion in titanite. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 152, p. 639-647, 2006.

CHISTYAKOV, Z. **Prospects for the use of Wollastonite.** Nauka, Moscow. Lithos, p. 15-18, 1982.

CHO, I.S.; KIM, D.W. Glass-frit size dependence of densification behavior and mechanical properties of zinc aluminum calcium borosilicate glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 686, p. 95-100, 2016.

CHOW, T.S. Molecular kinetic theory of the glass transition. **Polymer Engineering & Science**, 24, p. 1079-1086,1984.

CHU, M.W.; SHINGAYA, Y.; NAKAYAMA, T. Effect of 90° ferroelastic twin walls on lattice dynamics of nanocrystalline tetragonal ferroelectric perovskites. **Applied Physics A**, 86, p. 101-106, 2007.

CORNING INC. **Corning Gorilla Glass.** Technical Materials, 2008. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20140529230251/http://www.corning.com//docs//specialtymaterials//pisheets//PI2317.pdf>. Acesso em: 25 de Setembro de 2021.

COX, G.; TREDGOLD, R. On the electrical conductivity of calcium titanate crystals. **British Journal of Applied Physics**, 18, 37, 2002.

CROATE, L.W. Wollastonite, handbook of fillers and reinforcements for plastics. **Van Nostrand Reinhold Corporation**, p. 405-414,1978.

DANEK, V.; NERÁD, I. Phase diagram and structure of melts of the system CaO-TiO_2-SiO_2. **Chemical Papers**, 56, p. 241-246, 2002.

DAS, S. **Statistical physics of liquids at freezing and beyond**. Cambridge University Press, 2011.

DA SILVA, M.J.; BARTOLOMÉ, J.F.; DE AZA, A.H.; MELLO-CASTANHO, S. Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO–$Al2O_3$–SiO_2) ternary system modified with B2O3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue. **Journal of the European Ceramic Society**, 36, 3, p.631-644, 2016.

DECAPITANI, C.; KIRSCHEN, M. A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO–SiO_2–TiO_2. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 62, 23-24, p. 3753-3763, 1998.

DENRY, I.L.; HOLLOWAY, J.A. Effect of magnesium content on the microstructure and crystalline phases of fluoramphibole glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, 53, 4, p. 289-96, 2000.

DEUBENER, J.; ALLIXX, M.; DAVIS, M. J.; DURAN, A.; HÖCHE, T.; HONMA, T.; KOMATSU, T.; KRÜGER, S.; MITRA, I.; MÜLLER, R.; NAKANE, S.; PASCUAL, M. J.; SCHMELZER, J.W.P.; ZANOTTO, E.D.; ZHOU, S. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 501, p. 3-10, 2018.

DEVRIES, R.; ROY, R.; OSBORN, E. The system TiO_2–SiO_2. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, 53, p.525-540, 1954

DEVRIES, R. C.; ROY, R.; OSBORN, E. F. Phase equilibria in the system CaO-TiO_2-SiO2. **Journal of the American Ceramic Society**, 38, p. 158-171, 1955.

DIBA, M.; BOCCACCINI, A.R. Chapter 9 - Silver-containing bioactive glasses for tissue engineering applications. **Precious Metals for Biomedical Applications**, p. 177-211, 2014.

DORN, C. et al. Trimis, A Systematic LCA-enhanced KPI Evaluation towards Sustainable Manufacturing in Industrial Decision-making Processes. A Case Study in Glass and Ceramic Frits Production. **Procedia CIRP**, 48, p. 158-163, 2016.

DOWEIDAR, H. Considerations on the structure and physical properties of B_2O_3–SiO_2 and GeO_2–SiO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, p.1665-1670, 2011.

DOWEIDAR, H. Structural considerations on Al_2O_3–SiO_2 and derived glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 479, p. 90-96, 2018.

DOWEIDAR, H.; EGILI, K. E.; RAMADAN, R.; KHALIL, E. Structural studies and properties of CdF_2–B_2O_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 481, p. 494-502, 2018.

DRUMMOND, C.H.; LEE, W.E.; BANSAL, N.P.; HYATT; M.J. Crystallization of barium–aluminosilicate glass. **Ceramic Engineering and Science Proceeding**, v. 10, n. 9–10, p.1485-1502, 1989.

DU, X.; HE, D.; MEI, H.; ZHONG, Y.; CHENG, N. Insights on electronic structures, elastic features and optical properties of mixed-valence double perovskites Cs2Au2X6 (X = F, Cl, Br, I). **Physics Letters A**, 384, 126169, 2020.

DU, X.; PU, Y.; LI, X.; PENG, X.; SUN, Z.; ZHANG, J.; JI, J.; LI, R.; ZHANG, Q.; CHEN, M. Optimizing the energy storage performance of K_2O-Nb_2O_5-SiO_2 based glass-ceramics with excellent temperature stability. **Ceramics International**, 47, p. 8987-8995, 2020.

DUAN, F. Effects of CaO on crystallization properties in BaO–SrO–TiO_2–SiO_2 glass–ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, 5, p. 1494-1497, 2011.

DUBOVIK, V.N.; RAIKHEL', A.M.; IVCHENKO, L.G. et al. Microhardness and microbrittleness of several crystalline glass ceramic phases. **Strength Mater,** 24, 598–600, 1992.

EICHLER, K.; SOLOW, G.; OTSCHIK, P.; SCHAFFRATH, W. BAS ($BaO.Al_2O_3.SiO_2$)-glasses for high temperature applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 19, p.1101-1104, 1999.

EPA, Environmental Protection Agency. **Handbook - Advanced photochemical oxidation processes.** Cincinnati, EUA, 1998.

ERTUG, B.; ÇETINER, B.N.; SADULLAHOGLU, G.; GÖKÇE, H.; ERKMEN, Z.E.; ÖVEÇOGLU, M.L. The Effect of Mechanical Alloying on the Microhardness and Fracture Toughness of $BaTiO_3$. **Acta Physica Polonica A**, 123, 2013.

ESFAHANI, M.H.; AHMADIAN, M.; ESFAHANI A.H.N. Fabrication and characterization of porous biomedical Vitallium alloy with 58S bioglass coating prepared by sol-gel method. **Applied Surface Science**, 506, 144959, 2020.

FANG, B.; WANG, X.; HUANG, B.; JING, X. Splitting resonance phenomenon of electromagnetic coupling effect for barium strontium titanate dielectric micro-spheres. **Optik**, 179, p. 787-795, 2019.

FERNANDES, R.G. **Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de diopsídeo detectada por DSC**. 2017. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

FILIPOVIĆ, S.; ANĐELKOVIĆ, L.J.; JEREMIĆ, D.; VULIĆ, P.; NIKOLIĆ, A.S.; MARKOVIĆ, S.; PAUNOVIĆ, V.; LEVIĆ, S.; PAVLOVIĆ, V.B. Structure and Properties of Nanocrystalline Tetragonal $BaTiO_3$ Prepared by Combustion Solid State Synthesis. **Science of Sintering**, 52, p.1-12, 2020.

FLUGEL, A.; DOLAN, M.D.; VARSHNEYA, A.K. Development of an improved devitrifiable fuel cell sealing glass I. Bulk properties. **Journal of The Electrochemical Society**, 154, p.601-608, 2007.

FOSTER, W.R. Studies in the system BaO – Al_2O_3 – SiO_2: the binary system celsian – silica. **American Journal of Science**, 267A, p.134–143, 1969.

FRANCIS, A.A.; RAHMAN, M.K.A. Manufacturing of wollastonite-based glass from cement dust: physical and mechanical properties. **Cogent Engineering**, 3, 1170750, 2016.

FU, N.X.; ZHANG, Y.W.; SUI, Z.T. Effect of cooling rate on precipitation of perovskite phase in titanium-bearing blast furnace slag. **Mineral Resources**, 1, 4, p.16, 1997.

FUNK, H. Chemische untersuchungen von silicaten. Die produkte der wassereinwirkung auf β-Ca_2SiO_4 bis 120°. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, 291, p. 276-293, 1957.

GABELICA-ROBERT, M.; TARTE, P. Vibrational spectrum of fresnoite ($Ba_2TiOSi_2O_7$) and isostructural compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, 7, 1, p.26-30, 1981.

GAJEK, M.; LEŚNIAK, M.; SITARZ, M.; STODOLAK-ZYCH, E.; RAPACZ-KMITA, A. The crystallization and structure features of glass within the K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3SiO(BaO) system. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, 2020.

GALUSKIN, E.V.; GFELLER, F.; SAVELYEVA, V.B.; ARMBRUSTER, T.; LAZIC, B.; GALUSKINA, I.O.; TÖBBENS, D.M; ZADOV, A. E.; DZIERZANOWSK, P.; PERTSEV, N.N.; GAZEEV, V.M. Pavlovskyite $Ca_8(SiO_4)2(Si_3O_{10})$: a new mineral of altered silicate-carbonate xenoliths from the two Russian type localities, Birkhin massif, Baikal Lake area and Upper Chegem caldera, North Caucasus. **American Mineralogist**, 97, p. 503-512, 2012.

GAMBOGI, J. **Mineral commodity summaries**. U.S. Geological Survey, p. 174-175, 2011.

GANGQIANG, F.; DANG, J.; LV, X.; HU, M. Effect of basicity on the crystallization behavior of TiO_2-CaO-SiO_2 ternary system slag. **CrystEngComm**, 20, 2018.

GAO, J.; ZHONG, Y.; GUO, Z. Selective Precipitation and Concentrating of Perovskite Crystals from Titanium-Bearing Slag Melt in Supergravity Field**. Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, p.2459–2467, 2016.

GARBA, Z.N.; ZHOU, W.; ZHANG, M.; YUAN, Z. A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. **Chemosphere**, 244, 125474, 2020.

GAUTAM, C.R.; DAS, S.; GAUTAM, S.S.; MADHESHIYA, A.; SINGH, A.K. Processing and optical characterization of lead calcium titanate borosilicate glass doped with germanium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 115, p. 180-186, 2018.

GEOLOGISTS'. The Geologists' Association & The Geological Society of London. Sphene (titanite), Minerals Explained 56. **Geolgy Today**, 35, p. 196-200, 2019.

GERMAN, E.; FACCIO, R.; MOMBRÚ, A.W. Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO_2 polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application. **Applied Surface Science**, 428, p. 118-123, 2018.

GHOSH, S.; KUNDU, P.; DAS SHARMA, A.; BASU, R.N.; MAITI, H.S. Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass–ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, 1, p.69-76, 2008.

GIORGI, G.; YAMASHITA, K. **Theoretical modelling of organohalide perovskites for photovoltaic applications**. CRC Press, 2017.

GOBBO, L.A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

GONZALEZ, D.L.; LOPEZ-CUEVAS, J.; GUTIERREZ-CHAVARRÍA, C.A.; PENA, P.; BAUDIN, C.; TURRILLAS, X. Synthesis of monoclinic Celsian from Coal Fly Ash by using a one-step solid-state reaction process. **Ceramics International**, 36, 661e671, 2010.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties – a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 186, p. 97-126, 2016.

GROMET, L.P.; SILVER, L.T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 47, p. 925-939, 1983.

GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S.P.; SWAIN, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dental Material**, 20, 5, p. 449-56, 2004.

GUPTA, V.; BAMZAI, K.K.; KOTRU, P.N.; WANKLYN, B.M. Mechanical characteristics of flux-grown calcium titanate and nickel titanate crystals. **Materials Chemistry and Physics**, 89, 1, p. 64-71, 2005.

HA, P.S.; YOUN, H.J.; JUNG, H.S.; KONG, K.S., PARK, Y.H.; KO, K.H. Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rinsing. **Journal of Colloid International Science**, 223, p. 16-20, 2000.

HAFTBARADARAN-ESFAHANI, M.; AHMADIAN, M.; NASSAJPOUR-ESFAHANI, A. Fabrication and characterization of porous biomedical Vitallium alloy with 58S bioglass coating prepared by sol-gel method. **Applied Surface Science**, 506, p. 144959, 2020.

HALLIYAL, A.; BHALLA, A.; NEWNHAM, R.; CROSS, L. $Ba_2TiGe_2O_8$ and $Ba_2TiSi_2O_8$ pyroelectric glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 16, p.1023-1028, 1981.

HANE, Y.; KOMATSU, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T. Transparent nonlinear optical crystallized glass fibers with highly oriented $Ba_2TiGe_2O_8$ crystals. **Journal of Applied Physics**, 103, p. 063512, 2008.

HAIBO, Y.; YAN, F.; ZHANG, G.; LIN, Y.; WANG, F. Dielectric behavior and impedance spectroscopy of lead-free Ba0.85Ca0.15Zr0.1Ti0.9O3 ceramics with B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics addition for enhanced energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, 720, p. 116-125, 2017.

HAO, J.; SI, W.; XI, X.X. Dielectric properties of pulsed-laser-deposited calcium titanate thin films. **Applied Physics Letters**, 76, p. 3100-3102, 2000.

HARABI, A.; CHEHLATT, S. Preparation Process of a Highly Resistant Wollastonite Bioceramics Using Local Raw Materials: Effect of B_2O_3 additions on Sintering and Mechanical Properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 111, 1, 2013.

HASANUZZAMAN, M.; RAFFERTY, A.; SAJJIA, M.; OLABI, A.G. Properties of Glass Materials. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, Elsevier, 2016.

HAYASHI, H.; NAKAMURA, T.; EBINA, T. In-situ Raman spectroscopy of $BaTiO_3$ particles for tetragonal–cubic transformation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 7, p. 957-962, 2013.

HAYDEN, L.A.; WATSON, E.B.; WARK, D.A. A thermobarometer for sphene (titanite). Contributions to Mineralogy and Petrology, 155, p. 529-540, 2008.

HERAEUS. **Quartz glass for optics**. Data and properties, 2019. disponível em: <https://www.heraeus.com/media/media/hca/doc_hca/products_and_solutions_8/optics/Data_and_Properties_Optics_fused_silica_EN.pdf>. Acesso em: 18 de Janeiro de 2021.

HERCZOG, A. Microcrystalline $BaTiO_3$ by crystallization from glass. **Journal of the American Ceramic Society**, 47, p. 107-115, 1964.

HERMANSEN, C.; MATSUOKA, J.; YOSHIDA, S.; YAMAZAKI, H.; KATO, Y.; YUE, Y.Z. Densification and plastic deformation under microindentation in silicate glasses and the relation to hardness and crack resistance. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 364, p. 40-43, 2013.

HIGASHINO Y.; YAMAUCHI, M.; GOTO, T.; NAGASAWA, T. Evaluation of brittleness of porcelain fused to pure titanium by fracture toughness, hardness and fracture energy. **Dental Materials Journal**, 22, 4, p. 532-42, 2003.

HOJAMBERDIEV, M.; KAWASHIMA, K. Exploring flux-grown transition metal oxynitride perovskites for photocatalytic water oxidation: a mini review. **Energy Reports**, 6, p. 13-24, 2020.

HONG, W.L.; HUANG, Y.C.; CHANG, C.Y.; ZHANG, Z.C.; TSAI, H.R.; CHANG, N.Y.; CHAO, Y.C. Efficient low-temperature solution-processed lead-free perovskite infrared light-emitting diodes. **Advanced Materials**, 28, p. 8029-8036, 2016.

HOSSAIN, S.K.S.; YADAV, S.; MAJUMDAR, S.; KRISHNAMURTHY, S.; PYARE, R.; ROY, P.K.A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes. **Ceramics International**, 46, p. 833-843, 2020.

HRDINA, K.E.; ACKERMAN, B.G.; FANNING, A.W.; HECKLE, C.E.; JENNE, D.C.; NAVAN, W.D. Measuring and tailoring CTE within ULE glass. **SPIE Proc**., 5037, p. 227-235, 2003.

HU, M.L.; LIU, L.; LV, X. et al. Crystallization Behavior of Perovskite in the Synthesized High-Titanium-Bearing Blast Furnace Slag Using Confocal Scanning Laser Microscope. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 45, p.76–85, 2014.

HU, M.L.; LIU, L.; LV, X.; BAI, C.; ZHANG, S. Metallurgical and Materials Transactions: Process. **Metallurgy and Materials Processing Science B**, v. 45, p.76-85, 2014.

HU, M.L.; WEI, R.R.; GAO, L.Z.; LIU, L.; BAI, C.G. Effect of the Basicity on the Crystallization Behavior of Titanium Bearing Blast Furnace Slag. High Temp. **Material Processes**, v. 37, p.193–200, 2018.

HUANG, B.; MALZBENDER, J. The effect of an oxygen partial pressure gradient on the mechanical behaviour of perovskite membrane materials. **Journal of the European Ceramic Society**, 34, p. 1777-1782, 2014.

HUANG, Y.; YUAN, L.; FENG, S. Crystal facet tailoring art in perovskite oxides. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2, p. 965-981, 2015.

HUANG, Y.; WU, D.; ZHAO, D.; NIU, F.; ZHANG, H.; YAN, S.; GUANGYI, M.A. Process optimization of melt growth alumina/aluminum titanate composites directed energy deposition: Effects of scanning speed. **Additive Manufacturing**, 35, 101210, 2020.

HUSSAIN, F. Elastic and plastic properties of soda lime glass by micro-indentation. **Key Engineering Materials**, 2010.

JACKSON, K.A.; HUNT, J.D. Lamellar and rod eutectic growth. **Transactions Metallurgical Society AIME**, 236, p.1129-1142, 1966.

JAGAN MOHINI, G. et al. Influence of strontium on structure, bioactivity and corrosion behaviour of B_2O_3–SiO_2–Na_2O–CaO glasses-investigation by spectroscopic methods. **Optical Materials**, 84, n. April, p. 292–300, 2018.

JIANG, Z.; HAN, J.; LIU, X. Immobilization of radioactive wastes into $CaTiO_3$ synroc by the SHS method. **Advanced Materials Research**, 152-153, p. 315-319, 2010.

JIANGLING, L.; QIFENG, S.; XINMEI H.; KUOCHIH, C. Effect of TiO_2 Addition on Crystallization Characteristics of CaO-Al_2O_3-based Mould Fluxes for High Al Steel Casting. **ISIJ International**, 55, 4, p. 830-836, 2015.

JIN, J.; ZHANG, Y.; LI, G.; CHU, Z.; LI, G. Synthesis and enhanced gas sensing properties of iron titanate and copper titanate nanomaterials. **Materials Chemistry and Physics**, 249, 123016, 2020.

JING L.; ZUOTAI, ZHANG, L.L.; WANLIN, W.; XIDONG, W. Influence of Basicity and TiO_2 Content on the Precipitation Behavior of the Ti-bearing Blast Furnace Slags. **ISIJ International**, 53, 10, p. 1696-1703, 2013.

JOHANNA, E.A.; YESID, A.C.; WILLIAM, A.C.; LEONID, I.C.; GILBERTO, B.P.; ALBERTO, R.L.C. Tribological behavior of bone against calcium titanate coating in simulated body fluid. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, 16, p. 279-286, 2015.

JUNCHEN, L.; ZHAN-CHENG, G.; JIN-TAO, GAO. Isothermal Enriching Perovskite Phase from CaO–TiO_2–SiO_2–Al_2O_3–MgO Melt by Super Gravity. **Isij International**, 54, p. 743-749, 2014.

JUNG, S.K.; LEE, D.S.; ANN, M.H.; IM, S.H.; KIM, J.H.; KWON, O.P. Non-fullerene organic electron-transporting materials for perovskite solar cells. **Chemistry-Sustainability-Energy-Materials**, 11, p. 3835, 2018.

KAGATA, H.; KATO, J. Dielectric properties of Ca-based complex perovskite at microwave frequencies. **Japanese Journal of Applied Physics**, 33, p. 5463-5465, 1994.

KARLSSON, S.; BÄCK, L.G.; KIDKHUNTHOD, P.; LUNDSTEDT, K.; WONDRACZEK, L. Effect of TiO_2 on optical properties of glasses in the soda-lime-silicate system. **Optical Materials Express**, 6, p. 1198-1216, 2016.

KARMAKAR, B. Chapter 1 - Fundamentals of glass and glass nanocomposites. Glass Nanocomposites. **Synthesis, Properties and Applications**, p. 3-53, 2016.

KASAPIS, S. Definition and applications of the network glass transition temperature. **Food Hydrocolloids**, 20, p. 218-228, 2006.

KASAPIS, S.; MITCHELL, J.R. Definition of the rheological glass transition temperature in association with the concept of iso-free-volume. **International Journal of Biological Macromolecules**, 29, p. 315-321, 2001.

KASHIF, I.; SOLIMAN, A.A.; FAROUK, H.; SANAD, A.M. **Effect of titanium addition on crystallization kinetics**. 2009.

KAVOURAS, P.; KOMNINOU, P.H., KARAKOSTAS, T.H. Effect of composition and annealing temperature on the mechanical properties of a vitrified waste. **Journal of the European Ceramic Society**, 24, 7, p.2095-2102, 2004.

KEARNS, K.L.; SWALLEN, S.F.; EDIGER, M.D.; WU, T.; SUN, Y.; YU, L. Hiking down the energy landscape: progress toward the Kauzmann temperature via vapor deposition. **Journal of Physical Chemistry B**, 112, p. 4934-4942, 2008.

KEDING, R.; RÜSSEL, C. The influence of bridging oxygen on the nucleation of glass melts in the system $BaO/TiO_2/Ti_2O_3/SiO_2$. Glastech B. **Glass Science and Technology**, 71C, p. 137-142, 1998.

KEDING, R.; RÜSSEL, C. Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 219, p. 136-141, 1997.

KEDING, R.; RÜSSEL, C. Oriented glass-ceramic containing fresnoite prepared by electrochemical nucleation of a $BAO–TIO_2–SIO_2–B2O_3$ melt. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 278, 1-3, p. 7-12, 2000.

KEDING, R.; RÜSSEL, C. The mechanism of electrochemically induced nucleation in glass melts with the composition $2BaO·TiO_2·2.75SiO_2$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351, p. 1441-1446, 2005.

KELL, R.; GREENHAM, A.; OLDS, G. High-permittivity temperature-stable ceramic dielectrics with low microwave loss. **Journal of the American Ceramic Society**, 56, p. 352-354,1973.

KENDALL, K. Influence of powder structure on processing and properties of advanced ceramics. **Powder Technology**, 58, p. 151-161, 1989.

KESE, K.O.; LI, Z.C.; BERGMAN, B. Influence of residual stress on elastic modulus and hardness of soda-lime glass measured by nanoindentation. **Journal of Materials Research**, 19, p. 3109-19, 2004.

KHATER, G.A.; MAHER, I. Preparation and properties of Li_2O-BaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramic materials. **Processing and Application of Ceramics**, 8, p.203-210, 2014.

KHURSHID, Z.; HUSAIN, S.; ALOTAIBI, H.; REHMAN, R.; ZAFAR, M. S.; FAROOQ, I.; KHAN, A. S. Chapter 18 - Novel techniques of scaffold fabrication for bioactive glasses. Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses. **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**, p. 497-519, 2019.

KIEFER, P. et al. Density, elastic constants and indentation hardness of hydrous soda-lime-silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 521, 2019.

KIM, J.; KIM, D.; NOH, T.; AHN, B.; LEE, H. Microstructure and thermal properties of dysprosium and thulium co-doped barium titanate ceramics for high performance multilayer ceramic capacitors. **Materials Science and Engineering B**, 176, 15, p.1227-1231, 2011.

KIM, T.H.; KIM, Y.S.; JONG, Y.J.; NA, Y.A.; LIM, H.H.; CHA, M.S.; RYU, B.K. Optical properties and structure of $BaO–TiO_2–SiO_2$ glass ceramics. **Journal of Korean Ceramic Society**, 45, p.821-826, 2008.

KIM, S.S.; SANDERS, T. Phase-field simulation of spinodal phase separation in the Na_2O-SiO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 528, p. 119591, 2020.

KINAST, E.J. **Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.

KIRSCHEN, M.; DECAPITANI, C. Immiscible silicate liquids in the system SiO_2–TiO_2–Al_2O_3. **European Journal of Mineralogy**, v. 11, p.427-440, 1999.

KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, 29, p. 1702-1706, 1957.

KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 57, p. 217-221, 1956.

KLEEBUSCH, E.; PATZIG, C.; KRAUSE, M. et al. The effect of TiO_2 on nucleation and crystallization of a Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass investigated by XANES and STEM. **Scientific Reports,** 8, 2929, 2018.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. **Manual of mineralogy**. John Wiley & Sons, 21st Edition, p. 704, 1993.

KOKUBO, T. Preparation and properties of glass-ceramics containing ferroelectric crystals. **Bulletin of the Institute for Chemical Research**, Kyoto University, 47, p. 553-571, 1969.

KOKUBO, T.; KUNG, C.; TASHIRO, M. Crystallization process of a $BaO•TiO_2$-A_2O_3-SiO_2 glass. **Yogyo Kyokaishi**, 77, p. 367-371, 1969.

KRESSE, R.; BAUDIS, U.; JÄGER, P.; RIECHERS, H.H.; WAGNER, H.; WINKLER, J.; WOLF, H. U. **Barium and barium compounds**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2007.

KUBO, A.; SUZUKI, T.; AKAOGI, M. High pressure phase equilibria in the system $CaTiO_3$-$CaSiO_3$: stability of perovskite solid solutions. **Physics and Chemistry of Minerals**, 24, p. 488-494, 1997.

KULLBERG, A.; LOPES, A.; MONTEIRO, R. Effect of ZnF_2 addition on the crystallization behaviour of a zinc borosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 468, p. 100-104, 2017.

KUO-TONG L.; PRANESH, B.; ASWATH, B. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. **Materials Science and Engineering: A**, 352, 1–2, p. 1-7, 2003.

LAFOUNTAINE, J.S.; MCGINITY, J.W.; WILLIAMS, R.O. Challenges and Strategies in Thermal Processing of Amorphous Solid Dispersions: A Review. **AAPS PharmSciTech**, 17, 1, p. 43–55, 2016.

LAHL, N.; BAHADUR, D.; SINGH, K.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K. Chemical interactions between aluminosilicate base sealants and the components on the anode side of solid oxide fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, 149, 5, 2002.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General structure analysis system (GSAS) program**. Los Alamos, NM, Rep. Nº. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, University of California, 2004.

LEI, X.; XU, B.; YANG, G.; SHI, T.; LIU, D.; YANG, B. Direct calciothermic reduction of porous calcium titanate to porous titanium. **Materials Science and Engineering: C**, 91, p. 125-134, 2018.

LEI, H.; TAN, C.; FAN, G.; HUANG, D.; DING, X.; DANG, J. The Crystallization Behavior of TiO_2-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO Pentabasic Slag with a Basicity of 1.1–1.4. **Crystals**, 11, 583, 2021.

LEO, A.; MONTEDURO, A.G.; RIZZATO, S.; AMEER, Z.; LEKSHMI, I.C.; HAZARIKA, A.; CHOUDHURY, D.; SARMA, D.D.; MARUCCIO, G. RF and microwave dielectric response investigation of high-k yttrium copper titanate ceramic for electronic applications. **Microelectronic Engineering**, 194, p.15-18, 2018.

LEWIS, M. **Glasses and Glass-Ceramics**. Springer, 2013.

LI, Z.; LI, J.; SUN, Y. et al. Effect of Al_2O_3 Addition on the Precipitated Phase Transformation in Ti-Bearing Blast Furnace Slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, p.1390–1399, 2016.

LI, Z.; ZHANG, W.; WANG, H.; YANG, B. Two-dimensional perovskite $LaNiO_3$ nanosheets with hierarchical porous structure for high-rate capacitive energy storage. **Electrochimica Acta**, 258, p. 561-570, 2017.

LIAO, J.L.; LI, J.; WANG, X.D.; ZHANG, Z.T. Influence of TiO_2 and basicity on viscosity of Ti bearing slag. **Ironmak Steelmak**, 39, p.133–139, 2012.

LICCI, F.; FRIGERI, C.; SCHEEL, H.J. Effect of flux composition on crucible corrosion and aluminum distribution coefficient in YBCO single crystals. **Journal of Crystal Growth**, 112, 2–3, p.606-610, 1991.

LIMA, C.H.S.; LIMA, S.S.S.; GOMES, M.A.; NOVAES, S.M.V.; MACEDO, Z.S. Produção de nanopartículas de $BaTiO_3$ através da rota sol-gel utilizando substâncias húmicas provenientes da água de rio. **22º CBECimat** – Natal, RN, p. 102-112, 2016.

LIMBACH, R.; KARLSSON, S.; SCANNELL, G.; MATHEW, R.; EDÉN, M.; WONDRACZEK, L. The effect of TiO_2 on the structure of Na_2O-CaO-SiO_2 glasses and its implications for thermal and mechanical properties. **Journal of Non-Crystalline Solid**s, 471, p. 6-18, 2017.

LIN, H.C.; FOSTER, W.R. Studies in the system BaO – $Al2O_3$ – SiO_2: the ternary system sanbornite, celsian – silica. **Journal of the American Ceramic Society**, 53, 10, p.549–551, 1970.

LISO, M.J.; GUIXÁ, J. Estudio geológico y mineralógico de la wolastonita de Mérida (Badajoz). **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía**, 2, p. 35-42, 1980.

LIU, J.; LUO, Z.; LIN, C.; HAN, L.; GUI, H.; SONG, J.; LIU, T.; LU, A. Influence of Y2O3 substitution for B_2O_3 on the structure and properties of alkali-free B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 glasses containing alkaline-earth metal oxides. P**hysica B: Condensed Matter**, 553, p. 47-52, 2019.

LIU, K.C; CHAN, L; LIU, S.F. Guo, Bioactive calcium titanate coatings on a Zr-based bulk metallic glass by laser cladding. **Materials Letters**, 82, p.67-70, 2012.

LIU, L.; FAN, H. K.; CHEN, S. X. Effect of sintering temperature on the structure and properties of cerium-doped Ce0.94(Bi0.5Na0.5)TiO_3-0.06$BaTiO_3$ piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 458, p. 504-508, 2008.

LIU, L.; HU, M.L.; XU, Y.Z; BAI, C.G.; GAO, Y.H. Structure, Growth process, and growth mechanism of perovskite in high-titanium-bearing blast furnace slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 46, 5, p.1751, 2015.

LIU, M.; HAO, H.; CHEN, W.; ZHOU, D.; APPIAH, M.; LIU, B.; CAO, M.; YAO, Z.; LIU, H.; ZHANG, Z. Preparation and dielectric properties of X9R core–shell $BaTiO_3$ ceramics coated by $BiAlO_3$–$BaTiO_3$. **Ceramics International**, 42, p. 379-387, 2016.

LU, X.; LI, Q.; YANG, D. Dielectric properties and sintering characteristics of $CaTiO_3$-(Li½Nd½)TiO_3 ceramics. **Journal of Electroceramics**, 14, p. 59-65, 2005.

LUO, Y.; HUANG, Y.; ZANG, G.; REN, X.; DUAN, X.; CAI, S.; ZHANG, X.; WANG, Q.; WANG, J. Dual channels hybrid integrated receiver with high-speed InGaAs photodetector array integrated on glass-ceramic. OSA Publishing, Conference Papers, **Computational Optical Sensing and Imaging**, JTu5A.6, 2014.

LUO, Z. et al. Effects of nitrogen on phase formation, microstructure and mechanical properties of Y–Ca–Si–Al–O–N oxynitride glass–ceramics, **Journal of Non-Crystalline Solids,** 368, p.79–85, 2013.

LUQUE, G. L.; FERREYRA, N. F.; LEYVA, A. G.; RIVAS, G. A. Characterization of carbon paste electrodes modified with manganese based perovskites-type oxides from the amperometric determination of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 142, p. 331-336, 2009.

MACDONALD, J.R.; KENAN, W. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. Wiley–Blackwell, First Edition, p. 346, 1987.

MACÊDO JR, W.C. **Hidrotermalização assistida por micro-ondas seguida de tratamento térmico: uma nova rota para obtenção do $CaZrO_3$**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, SP, 2020.

MACEDO, M. C.; GOMES, I. R. B.; SOUZA, L. G. M. Caracterização de amostras por microscopia óptica e por microdureza de materiais metálicos ferrosos e não ferrosos.

Revista de Educação, Ciência e Tecnologia do IFRS - Campus Porto Alegre, 2, p. 48-61, 2015.

MAHAPATRA, M.K.; LU, K. Thermochemical compatibility of a seal glass with different solid oxide cell components. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 7, p.10-21, 2010.

MALISKA, A.M. **Apostila - Microscopia Eletrônica de Varredura**. 2004. disponível em <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 22 de Fevereiro de 2021.

MANDAL, T.K.; GOPALAKRISHNAN, J. From rocksalt to perovskite: a metathesis route for the synthesis of perovskite oxides of current interest. **Journal of Materials Chemistry**, 14, p. 1273-1280, 2004.

MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos materiais - uma introdução**. Editora e-papers, Primeira Edição, 2002.

MARANGONI, M.; NAIT-ALI, B.; SMITH, D. S.; BINHUSSAIN, M.; COLOMBO, P.; BERNARDO, E. White sintered glass-ceramic tiles with improved thermal insulation properties for building applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 37, p. 1117-1125, 2017.

MARGHUSSIAN, V.K. **Nano-glass ceramics: processing, properties and application**. Elsevier, First Edition, 2015.

MARKGRAF, S.A.; SHARMA, S.K.; BHALLA, A.S. Raman study of fresnoite-type materials: polarized single crystal, crystalline powders, and glasses. **Journal of Materials Researc**h, 8, p. 635-648, 1993.

MARUYAMA, N.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Electronic polarizability and Judd–Ofelt parameters of Nd3+ and Er3+ ions in transparent crystallized glasses with nonlinear optical Ba2TiSi2O8 nanocrystals. **The Journal of Chemical Physics**, 128, p. 184706, 2008.

MARUYAMA, N.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Enhanced quantum yield of yellow photoluminescence of Dy3+ ions in nonlinear optical $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals formed in glass. **Journal of Solid-State Chemistry**, 182, p. 246-252, 2009.

MARUYAMA, N.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Morphology design of highly oriented nonlinear optical $BA_2TISI_2O_8$ crystals at the glass surface by crystallization in reduced atmosphere. **Optical Materials**, 32, 1, p. 35-41, 2009.

MASAI, H.; OKADA, G.; KAWAGUCHI, N.; YANAGIDA, T. Photoluminescence and x-ray-induced scintillation of $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ glasses and the glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 501, p. 131-135, 2018.

MASAI, H.; TSUJI, S.; FUJIWARA, T.; BENINO, Y.; KOMATSU, T. Structure and non-linear optical properties of $BaO–TiO_2–SiO_2$ glass containing Ba2TiSi2O8 crystal. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353, p. 2258-2262, 2007.

MASTELARO, V. R.; KEDING, R. X-ray absorption spectroscopy investigation of $Ba_2TiSi_2O_8$+xSiO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 282, p. 181-187, 2001.

MASUDA, T.; HIRAGA, T.; IKEIK H.; KANDAK H.; KUGIMIYA, Y.; AKIZUKI, M. Plastic deformation of quartz at room temperature: a Vickers nano-indentation test. **Geophysical Research Letters**, 27, p. 2773-6, 2000.

MASUNO, A.; INOUE, H.; ARAI, Y.; YU, J.; MORIYOSHI, C.; KUROIWA, Y.; WATANABE, Y. Giant dielectric response with metastable phase crystallization from Ba1-xCaxTi_2O_5 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, 24, p.3505-3509, 2012.

MATOS, J.R.; MIYANO, M.H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M.F.V.; LUIZ, J.M. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. **Química Nova**, 23, p.113-5, 2000.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two centuries of glass research: historical trends, current status, and grand challenges for the future. **International Journal of Applied Glass Science**, 5, p. 313-327, 2014.

MAURY, N.; CAMBIER, F.; GONON, M. Bulk crystallisation of (00l) oriented fresnoite $Sr_2TiSi_2O_8$ in glass-ceramics of the Sr–Ti–Si–K–B–O system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, p. 1079-1084, 2011.

MAYERHÖFER, T.H.G; DUNKEN, H.H. Single-crystal IR spectroscopic investigation on fresnoite, Sr-fresnoite and Ge-fresnoite. **Vibrational Spectroscopy**, 25, 2, p.185-195, 2001.

MAZURIN, O.V.; LEKO, V.K.; KOMAROVA, L.A. Crystallization of silica and titanium oxide-silica corning glasses (codes 7940 and 7971). **Journal of Non-Crystalline Solids**, 18, p. 1-9, 1975.

MAZZO, T.M.; MOREIRA, M.L.; PINATTI, I.M.; PICON, F.C.; LEITE, E.R.; ROSA, I.L.V.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A.; LONGO, E. CaTiO3:Eu3+ obtained by micro wave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, 32, p. 990-997, 2010.

MCCAULEY, D.; NEWNHAM, R.E.; RANDALL, C.A. Intrinsic size effects in a $BaTiO_3$ glass ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, 81, p. 979-987, 1998.

MCCAULEY, R. Polymorphism and Dielectric Electric Properties of Ba- and Sr-Containing Feldspars. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3939-3942, 2000.

MCCLOY, J.S.; RILEY, B.J.; CRUM, J.; MARCIAL, J.; REISER, J. T.; KRUSKA, K.; PETERSON, J.A.; NEUVILLE, D.R.; PATIL, D.S.; SALEH, M.; BARNSLEY, K.E.; HANNA, J.V. Crystallization study of rare earth and molybdenum containing nuclear waste glass ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 102, p. 5149-5163, 2019.

MCDONALD, J.R. Impendance spectroscopy. **Annals of Biomedial Engineering**, 20, p. 289-305, 1992.

MEDEIROS, R.A. **Produção de filmes finos de VOx por pulverização catódica reativa.** Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MEINHARDT, K.D.; KIM, D.S.; CHOU, Y.S.; WEIL, K.S. Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass–ceramic sealant. **Journal of Power Sources,** 182, p.188–196, 2008.

MILMAN, V.; WINKLER, B. Ab initio modeling in crystallography. **International Journal of Inorganic Materials**, 1, 273, p. 3-4, 1999.

MOHAJERANI, A.; RUAN, Y.; DAO, M. Microstructural and Mechanical-Property Manipulation through Rapid Dendrite Growth and Undercooling in an Fe-based Multinary Alloy. **Scientific Reports,** 6, 31684, 2016.

MOHAMAD, S.F.S.; MOHAMAD, S.; JEEMAT, Z. Study of calcination condition on the composition of calcium carbonate in waste cockle shell to calcium oxide usingthermal gravimetric analysis. **Journal of Engineering and Applied Science**, 11, p. 9917-21, 2016.

MOHINI, G.J.; KRISHNAMACHARYULU, N.; BASKARAN, G.S.; RAO, C.S.; KUMAR, V.R.; VEERAIAH, N. Influence of strontium on structure, bioactivity and corrosion behaviour of B_2O_3–SiO_2–Na_2O–CaO glasses-investigation by spectroscopic methods. **Optical Materials**, 84, p. 292-300, 2018.

MOORE, P.B.; LOUISNATHAN, J.S. Fresnoite: unusal titanium coordination. **Science**, 156, p. 1361-1362, 1967.

MOORE, P.B.; LOUISNATHAN, J.S. The crystal structure of fresnoite, Ba2(TiO)Si2O7. **Zeitschrift für Kristallographie**, 130, p. 438-448, 1969.

MORTIER, M.; VIVIEN, D. Ceramic and glass-ceramic lasers. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, 23, 6, p. 21–33, 2003.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. Artliber, São Paulo, SP, 2009.

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, 43, 4, p. 123–148, 2015.

MOYNIHAN, C.T.; EASTEAL, A.J.; WILDER, J.; TUCKER, J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. **The Journal of Physical Chemistry**, 78, 26, p. 2673-2677, 1974.

MUCCILLO, R.; CARMO, J.R. Synthesis and characterization of strontium and calcium titanate polycrystalline powders by a modified polymeric precursor technique**.** **Materials Science Forum**, 727-728, p. 904-908, 2012.

MURUGAN, G.S.; VARMA, K.B.R.; TAKAHASHI, Y.; KOMATSU, T. Nonlinear-optic and ferroelectric behavior of lithium borate-strontium bismuth tantalate glass-ceramic composite. **Applied Physics Letters**, 78, 25, p. 4019-4021, 2001.

MUTHURAJA, P.; PRAKASH, S.; SHANMUGAM, V.M.; RADHAKRSIHNAN, S.; MANISANKAR, P. Novel perovskite structured calcium titanate-PBI composite membranes for high-temperature PEM fuel cells: Synthesis and characterizations. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43, p. 4763-4772, 2018.

MUTHUKUMARAN, V. et al. Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel. **Materials & Design**, 31, p. 2813-2817, 2010.

NAKANISH, T.; TANABE, S. Preparation of $BaSi_2O_5$:Eu2+ glass ceramic phosphors and luminescent properties. **Journal of Light & Visual Environment**, 32, p. 93-96, 2008.

NAKATA, M.; TOKO, K.; SUEMASU, T. Effects of Al grain size on metal-induced layer exchange growth of amorphous Ge thin film on glass substrate. **Thin Solid Films**, 626, p. 190-193, 2017.

NARSIMHAN, G. Thermal decomposition of calcium carbonate. **Chemical Engineering Science**, 16, 1-2, p.7-20, 1961.

NAZIR, A.; KHALID, F.; REHMAN, S.; SARWAR, M.; IQBAL, M.; YASEEN, M.; KHAN, M.; ABBAS, M. Structural, electric and dielectric propertiesof perovskite-based nanoparticles for energy applications. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Ahead of Print, 2020.

NGAI, K.L. Absence of difference between 11B nuclear spin relaxation and Li ion conductivity relaxation in $(LiCl)0.6–(Li_2O)0.7–(B_2O_3)1.0$ superionic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 162, p. 268-274, 1993.

NIEN, C.H.; HSIEH, C.Y.; HONG, J.Y.; LU, H.Y. Grain growth in $BaTiO_3$ ceramics assisted by an intergranular glass film. **Ceramics International**, 40, p. 1051-1058, 2014.

NIMASHA, S.; GANESHALINGAM, S.; KUGANATHAN, N.; DAVAZOGLOU, K.; CHRONEOS, A. Defects and Calcium Diffusion in Wollastonite. **Chemistry**, 2, p.937-946, 2020.

OCHI, Y.; MEGURO, T.; KAKEGAWA, K. Orientated crystallization of fresnoite glass-ceramics by using a thermal gradient. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 4–5, p.627-630, 2006.

ORLOVSKAYA, N.; LUGOVY, M.; VERBYLO, D.; REECE, M.J. Dual ferroelasticity of lanthanum chromium-based multicomponent solid solution perovskite. **Scripta Materialia**, 60, p. 783-786, 2009.

ORNES, S. Perovskites solar promise. **Physics World, IOP Publishing**, 28, p. 30-34, 2015.

OSADA, M.; SASAKI, T. Nanoarchitectonics in dielectric/ferroelectric layered perovskites: From bulk 3D systems to 2D nanosheets. **Dalton Transactions**, 47, 9, p. 2841–2851, 2018.

PABLICK, C. Glass-ceramic covers for highly efficient solar cells. **SPIE Newsroom**, n. January, p. 8–11, 2010.

PAIVA, M.P. **Aplicação das espectroscopias Raman e terahertz no estudo de polimorfismo em fármacos e construção de um espectrofotômetro Raman**. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2019.

PAKSERESHT, A.H. et al. Effect of splat morphology on the microstructure and dielectric properties of plasma sprayed barium titanate films. **Applied Surface Science**, 324, p. 797-806, 2015.

PAN, Y.X.; LIU, G.K. Enhancement of Eu2+ luminescence in $BaO\text{-}SiO_2$ compounds through composition modification. **Spectroscopy Letters**, 44, p. 1-7, 2011.

PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 198-204, 1997.

PANTENY, S.; BOWEN, C. R.; STEVENS, R. Characterization of barium titanate-silver composites, part I: microstructure and mechanical properties. **Journal of Materials Science**, 41, p. 3837-3843, 2006.

PAPYNOV, E.K.; SHICHALIN, O.O.; MAYOROV, V.Y.; MODIN, E.B.; PORTNYAGIN, A.S.; GRIDASOVA, E.A.; AGAFONOVA, I.G.; ZAKIROVA, A.E.; TANANAEV, I.G.; AVRAMENKO, V A. Sol-gel and SPS combined synthesis of highly porous wollastonite ceramic materials with immobilized Au NPs. **Ceramics International**, 43, p. 8509-8516, 2017.

PARTYKA, J.; LEŚNIAK, M. Raman and infrared spectroscopy study on structure and microstructure of glass–ceramic materials from SiO_2–$Al2O_3$–Na_2O–K_2O–CaO system modified by variable molar ratio of SiO_2/Al_2O_3. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 152, p. 82-91, 2016.

PERRELLA, R.V.; RIBEIRO, I.C.; CAMPOS-JUNIOR, P.H.A.; SCHIAVON, M.A.; PECOCARO, E.; RIBEIRO, S.J.L. $CaTiO_3$:Er3+:Yb3+ upconversion from 980 nm to 1550 nm excitation and its potential as cells luminescent probes. **Materials Chemistry and Physics**, 223, p. 391-397, 2019.

PETROVIC, M.V.; BOBIC, J.; STOJANOVIC, B. History and challenges of barium titanate: Part i. **Science of Sintering**, 40, p. 155-165, 2008.

PFAFF, G. Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process**. Chemistry of Materials**, 6, p. 58-62, 1994.

PISARSKA, J.; ROMANOWSKI W.R.; DZIK, G. D.; GORYCCZKA, T.; PISARSKI, W. A. Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 451, p. 223-225, 2008.

POLLETI, G.; ORSINI, F.; LENARDI, C.; BARBORINI, E. A comparative study between AFM and SEM imaging on human scalp hair. **Journal of Microscopy**, 211, p. 249-255, 2003.

PROMNOPAS, W.; PROMNOPAS, S.; PHONKHOKKONG, T.; THONGTEM, T.; BOONYAWAN, D.; YU, L.; WIRANWETCHAYAN, O.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Crystalline phases and optical properties of titanium dioxide films deposited on glass substrates by microwave method. **Surface and Coatings Technology**, 306, p. 69-74, 2016.

PUANGPETCH, T.; SOMMAKETTARIN, P.; CHAVADEJ, S.; SREETHAWONG, T. Hydrogen production from water splitting over eosin y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 12428-12442, 2010.

PUIG, J.; PRANGE, A.; ARATI, B.; LAIME, C.; LENORMAND, P.; ANSART, F. Optimization of the synthesis route of a barium boron aluminosilicate sealing glass for SOFC applications. **Ceramics International**, 43, 13, p.9753-9758, 2017.

PULI, V.S.; KUMAR, A.; CHRISEY, D.B.; TOMOZAWA, M.; SCOTT, J.F.; KATIYAR, R.S. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics viasol–gel process: novel high-energy-density capacitors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 44, p. 395403, 2011.

RABBIA, O.M.; HERNÁNDEZ, L.B. Rutile: properties, synthesis and applications, chapter 10: mineral chemistry and potential applications of natural-multi-doped hydrothermal rutile from porphyry copper deposits. **Nova Science Publishers**, p. 209-228, 2012.

RACHED, A.; WEDERNI, M.A.; KHIROUNI, K.; ALAYA, S.; MARTÍN-PALMA, R.J.; DHAHRI, J. Structural, optical and electrical properties of barium titanate. **Materials Chemistry and Physics**, 267, 124600, 2021.

RAMADASS, N.; MOHAN, S.C.; RAVINDRA, S.; SIRIVASAN, R.; SAMDANI, S.G. Studies on the metastable phase retention and hardness in zirconia ceramics. **Materials Science and Engineering**, 60, 1, p.65-75, 1983.

RAMANA, C.V.; TROITSKAIA, I.B.; GROMILOV, S.A.; ATUCHIN, V.V. Electrical properties of germanium oxide with α-quartz structure prepared by chemical precipitation. **Ceramics International**, 38, p. 5251-5255, 2012.

RAMOSKA, T.; BANYS, J.; SOBIESTIANSKAS, R.; PETROVIC, M.V.; BOBIC, J.; STOJANOVIC, B. Dielectric investigations of La-doped barium titanate. **Processing and Application of Ceramics**, 4, 3, p. 193-198, 2010.

RAMTEKE, R.; KUMARI, K.; BHATTACHARYA, S.; RAHMAN, M.R. Synthesis and characterization of zinc oxide incorporated iron borate glass-ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, 811, 151876, 2019.

RAMTEKE, R.; KUMARI, K.; BHATTACHARYA, SHARMA, S.K.; RAHMAN, M.R. Impedance spectroscopy study of zinc oxide incorporated iron borate glass-ceramic. **Current Applied Physics**, 22, p. 84-93, 2021.

RANASINGHE, K.S.; RAY, C.S.; DAY, D.E.; HUMBLE, G. Heterogeneous nucleation on platinum doped Li2O·2SiO2 glass by differential thermal analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 473, p.141-146, 2017.

RANDALL, R.N.C.; CROSS, L. History of the first ferroelectric oxide, BaTiO3. **Materials Research**, 40, p. 166-170, 2017.

RANGARAJAN, B.; SHROUT, T.; LANAGAN, M. Crystallization kinetics and dielectric properties of fresnoite $BaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 92, 11, p.2642-2647, 2009

RAO, C.N.R.; YOGANARASIMHAN, S.R.; FEATH, P.A. Studies on the brookite-rutile transformation. **Transactions of the Faraday Society**, 57, p. 504-510, 1961.

RAO, K. **Structural chemistry of glasses**. Elsevier Science, 2002.

RAO, T.S.; REDDY, D.V.K.; BABU, A.C.; PRASANNA, A.L.; REDDY, M R. Spectroscopic characteristics of chromium ions in $PbO\text{-}Al_2O_3\text{-}P_2O_5$ glass system. **Materials Today: Proceedings**, 5, p. 26389-26396, 2018.

RASHID, N.L.R.M.; SAMAT, A.A.; JAIS, A.A.; SOMALU, M.R.; MUCHTAR, A.; BAHARUDDIN, N.A.; ISAHAK, W.N.R.W. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, 45, p. 6605-6615, 2019.

RAUSCHNABEL, P.A.; BREM, A.; IVENS, B.S. Who will buy smart glasses? Empirical results of two pre-market-entry studies on the role of personality in individual awareness and intended adoption of Google Glass wearables. **Computers in Human Behavior**, 49, p. 635–647, 2015.

REN, L.; LUO, X.; HU, L.; SUN, Q.; XIA, Y.; HU, Y.; GONG, W.; ZHOU, H. Synthesis and characterization of LTCC compositions with middle permittivity based on $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ glass/$CaTiO_3$ system. **Journal of the European Ceramic Society**, 37, 2, p. 619-623, 2017.

REN, L.; WANG, M.; LI, M.; WANG, S.; WANG, S.; ZHAO, Y.; IQBAL, M. A.; JIN, K. Enhanced self-powered photo response in perovskite films within situ induced p–n homojunction by Ar+ bombardment. **Optical Materials**,100, 109687, 2020.

RENARD, J. La sécurité dans les fabrications de composites à base de fibres minérales nocives. **Silicates Industriels**, 11-12, p. 205-214, 1991.

RICKERS, R.; HUMMEL, F. Reaction in the system TiO_2–SiO_2; revision of the phase diagram. **Journal of the American Ceramic Society**, 34, p.271-279, 1951.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 2, p. 65-71, 1969.

RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, 22, p. 151-152, 1967.

RIZA, M.A.; IBRAHIM, M.A.; AHAMEFULA, U.C.; TERIDI, M.A.M.; LUDIN, N.A.; SEPEAI, S.; SOPIAN, K. Prospects and challenges of perovskite type transparent conductive oxides in photovoltaic applications. **Part ii – synthesis and deposition. Solar Energy**, 139, p. 309-317, 2016.

RODRIGUES, A.M.; RIVAS J.M.; LEAL, V.S.; CABRAL, A.A. Isothermal and non-isothermal crystallization of a fresnoite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 362, p. 114-119, 2013.

RODRIGUES, A.M.; SILVA, L.D.; ZHANG, R.; SOARES, V.O. Structural effects on glass stability and crystallization. **CrystEngComm**, 20, p. 2278-2283, 2018.

ROMICH, H. Studies of ancient glass and their application to nuclear-waste management. **MRS Bulletin**, 28, p. 500, 2003.

ROPP, R.C. **Inorganic polymeric glasses**. Elsevier, 1st Edition, 1992.

ROUT, S.K.; PANIGRAHI, S. Mechanism of phase formation of $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solution through solid - oxide reaction. **Indian Journal of Pure & Applied Physics***,* 44, p. 606-611, 2006.

ROY, R.; DUTTA, A. Effect of vanadium doping on the electrical charge transport and dielectric relaxation properties of Sodium Bismuth Titanate perovskite. **Ceramics International**, 47, 11, p. 15732-15742, 2021.

ROZANOVA, V.S.; SKOROKHODOV, V.A.; DEMIDENKO, N.I.; ALEKHINA, L.A. Heat-insulating material based on wollastonite. **Tekhnol. Legkikh Splavov**, 12, p. 41-46, 1991.

RUAN, Y.; MOHAJERANI, A.; DAO, M. Microstructural and Mechanical-Property Manipulation through Rapid Dendrite Growth and Undercooling in an Fe-based Multinary Alloy. **Scientific Reports,** 6, 31684, 2016.

SAAD, M.S. Crystallization characteristics and physico-chemical properties of glass–ceramics based on Li_2 O–ZnO–SiO_2 system. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 56, 5, p.205, 2017.

SAEGUSA, K. $PbTiO_3$-PbO-B_2O_3 glass ceramics by a sol gel process. **Journal of the American Ceramic Society**, 79, 12, p. 3282-3288, 1996.

SAFARZADEH KERMANI, P.; REZAEI, N.; GHATEE, M. Barium-calcium aluminosilicate glass/mica composite seals for intermediate solid oxide fuel cells, **Ceramics International**, 47, 15, p.21679-21687, 2021.

SAILAJA, P.; MAHAMUDA, S.; TALEWAR, R.A.; SWAPNA, K.; RAO, A.S. Spectroscopic investigations of dysprosium ions doped oxychloroboro tellurite glasses for visible photonic device applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 789, p. 744-754, 2019.

SALAMA, S.M.; SALMAN, H.D.S.N. The effect of nucleation catalysts on crystallization characteristics of aluminosilicate glasses. **Ceramics**, 46, p. 15-23, 2002.

SALAMI, T. J.; IMANIEH, S. H.; LAWRENCE, J. G.; MARTIN, I. R. Amorphous glass-perovskite composite as solid electrolyte for lithium-ion battery. **Materials Letters**, 254, p. 294-296, 2019.

SALDAÑA, J. M.; MULLIER, B.; SCHNEIDER, G. Preparation of $BaTiO_3$ single crystals using the modified SiO_2-exaggerated grain growth method. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, p. 681-688, 2002.

SAMBASIVA RAO, T. et al. Spectroscopic characteristics of chromium ions in PbO-Al_2O_3-P_2O_5 glass system. **Materials Today: Proceedings**, 5, 13, p. 26389–26396, 2018.

SAMPERTON, K.M.; SCHOEN, B.; COTTLE, J. M.; KELLER, C.B.; CROWLEY, J.L.; SCHMITZ, M. D. Magma emplacement, differentiation and cooling in the middle crust: Integrated zircon geochronological–geochemical constraints from the Bergell Intrusion. Central Alps. **Chemical Geology**, 417, p. 322-340, 2015.

SANOJ, M.A.; VARMA, M.R. Sinterability and microwave dielectric properties of 0.95$MgTiO_3$-0.05$CaTiO_3$-glass ceramic composites. **Journal of Alloys and Compounds**, 477, 1–2, p. 565–569, 2009.

SANTOS, A.R.; MENEZES, D.B.; ELLENA, J.; ANDRADE, M.B. Aplicação da espectroscopia Raman de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, 42, p. 489-496, 1987.

SANTOS, J.G.; MELO, E.E.; CUNHA, J.W.D.; OGASAWARA, T. **Anais do XV CBECIMAT**, Natal, p. 71-76, 2002.

SANTOS, M.F.M. **Estudo de caracterização do quartzo Brasileiro e de seu beneficiamento para o uso em indústrias de alta tecnologia**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014.

SARAKHA, L.; BOUSQUET, A.; TOMASELLA, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R. Investigation of $CaTiO_3$:Pr3+ thin films deposited by radiofrequency reactive

magnetron sputtering for electroluminescence application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 12, 1, 012008, 2009.

SCHMELZER, J.W.; TROPIN, T.V. Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy. **Entropy, Multidisciplinary Digital Publishing Institute**, 20, 2, p. 103, 2018.

SCHOLZ, T. et al. Nanoindentation initiated dislocations in barium titanate ($BaTiO_3$). **Applied Physics Letters**, 2007.

SCHREIBER, A.; KÜHN, B.; ARNOLD, E.; SCHILLING, F.J.; WITZKE, H.D. Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38, p. 3242, 2005.

SCHULTZ, P.C. Binary titania-silica glasses containing 10 to 20 wt% TiO_2. **Journal of the American Ceramic Society**, 59, p. 214-219, 1976.

SCHULTZ, P.C. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica. **Journal of the American Ceramic Society**, 57, p. 309-313, 1974.

SEMLER, C.E.; FOSTER, W.R. Studies in the system BaO – Al_2O_3 – SiO_2: the system celsian – silica – alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, 53, 11, p. 595 – 598, 1970.

SERYOTKIN, Y.V.; SOKOL, E.V.; KOKH, S.N. Natural pseudowollastonite: crystal structure, associated minerals, and geological context. **Lithos**, 134-135, p. 75-90, 2012.

SETASUWON, P. et al. Nanocrystallization of $Bi0.5Na0.5TiO_3$ piezoeletric material. **Science and Technology of Advanced Materials**, 6, p. 278-281, 2005.

SHABANOVA, G.; TARANENKOVA, V.; KOROGODSKAYA, A.; KHRISTICH, E. Structure of the BaO—Al_2O_3—SiO_2 System (A Review). **ChemInform,** 34, 2003.

SHACKELFORD, J.F. **Materials science for engineers**. Prentice-Hall. New Jersey: Upper Saddle River, 2005.

SHI, J.; CHEN, M.; SANTOSO, I.; SUN, L.; JIANG, M.; TASKINEN, P.; JOKILAAKSO, A. 1250°C liquidus for the CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–TiO_2 system in air. **Ceramics International**, 46, 2, p. 1545-1550, 2020.

SHIMURA, G.; SHIRAKO, Y.; NIWA, K.; HASEGAWA, M. High-pressure synthesis and relationship between a-site ordering and local structure of multicomponent perovskites $(Ln0.25Mn0.75)(Al0.25Ti0.75)O_3$, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy. **Journal of Solid State Chemistry**, 242, p. 55-62, 2016.

SHIMURA, K.; MIYANAGA, H.; YOSHIDA, H. Preparation of calcium titanate photocatalysts for hydrogen production. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 175, p. 85-92, 2010.

SHIMURA, K.; YOSHIDA, H. Hydrogen production from water and methane over Pt-loaded calcium titanate photocatalyst. **Energy & Environmental Science**, 3, p. 615-617, 2010.

SHINOZAKI, K.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass–ceramics with fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, 46, 6, p. 922-928, 2011.

SHINOZAKI, K.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Morphology and dispersion state of $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals in transparent glass-ceramics and their nanoindentation behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, p. 1863-1869, 2012.

SHYU, J.J.; YANG, Y.S. Crystallization and properties of a perovskite glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, 31, p. 4859-4863, 1996.

SI, W.; DING, C. An investigation on crystallization property, thermodynamics and kinetics of wollastonite glass ceramics. **Journal of Central South University**, 25, p.1888-94, 2018.

SILVA, G.; NAKAMURA, N.M.; IHA, K. Kinetic study of the thermal decomposition of pentaerythritol-tetranitrate (PETN). **Química Nova**, 31, p. 2060-2064, 2008.

SILVA, M.A.P. **Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo PbF2-CdF2**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, Brasil, 2000.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, Sexta Edição, 2000.

SIMONSON, N.A.; NASR, J.R.; SUBRAMANIAN, S.; JARIWALA, B.; ZHAO, R.; DAS, S.; ROBINON, J.A. Low-temperature metal organic chemical vapor deposition of molybdenum di sulfide on multicomponent glass substrates. **Flat Chem**, 11, p. 32–37, 2018.

SIVAKUMAR, T.; LOFLAND, S.E.; RAMANUJACHARY, K.V.; RAMESHA, K.; SUBBANNA, G.N.; GOPALAKRISHNAN, J. Transforming n = 1 member of the ruddlesden–popper phases to a n = 3 member through metathesis: synthesis of a new layered perovskite, $Ca_2La_2CuTi_2O_{10}$. **Journal of Solid-State Chemistry**, 177, p. 2635-2638, 2004.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de química analítica**. Cengage Learning, Segunda Edição, 2014.

SOARES, V.O.; DAGUANO, J.K.M.B.; LOMBELLO, C.B.; BIANCHIN, O.S.; GONÇALVES, L.M.G.; ZANOTTO, E.D. New sintered wollastonite glass-ceramic for biomedical applications. **Ceramics International**, 44, 16, p. 20019-20027, 2018.

SOLÍS, R.R.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ, J.J.; BELVER, C. A review on alkaline earth metal titanates for applications in photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Journal**, 409, 128110, 2021.

SONGSONG, W.; LONG, X.; BIN, S.; GUANGWU, W. Microscopic scale evidence of phase transformation process in barium aluminosilicate glass-ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, 38, 2, p.727-733, 2018.

SOUZA, A.E. et al. Photoluminescence of $SrTiO_3$: Influence of particle size and morphology. **Crystal Growth and Design**, 12, 11, p. 5671–5679, 2012.

SOUZA, A.E. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. Tese de Doutorado, Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, 2011.

SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A.; BARRA, B.C.; MACEDO JR, W.D.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, C.M.; SENOS, A.M.O.R.; AMARAL, L.; LONGO, E. Photoluminescence of SrTiO3: influence of particle size and morphology. **Crystal Growth and Design**, 12, p. 5671-5679, 2014.

SOUZA, J.E. **Estudo das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de espectroscopia de impedância**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.

SOUZA, S.A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos:** fundamentos teóricos e práticos. 5 ed. São Paulo: Blucher, 286 p., 2014.

SPEAKMAN, K.; TAYLOR, H.F. W.; BENNETT, J.M.; GARD, J. A. Hydrothermal reactions of γ-dicalcium silicate. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical**, Theoretical, 0, p. 1052-1060, 1967.

SRINIVASAN, D.; CHATTOPADHYAY, K. Metastable phase evolution and hardness of nanocrystalline Al–Si–Zr alloys. **Materials Science and Engineering A- Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, 304, p.534-539. 2001.

STANISHEVSKY, A.V.; HOLLIDAY, S. Mechanical properties of sol–gel calcium titanate bioceramic coatings on titanium. **Surface and Coatings Technology**, 202, p. 1236-1241, 2007.

STANTON, K.; HILL, R. The role of fluorine in the devitrification of $SiO_2{\cdot}L_2O_3{\cdot}P_2O_5{\cdot}CaO{\cdot}CaF_2$ glasses. **Journal of Materials Science**, 35, p. 1911-1916, 2000.

STEFANOVSKY, S.V.; YUDINTSEV, S.V.; NIKONOV, B.S.; OMELIANENKO, B.I.; LAPINA, M.I. Isomorphic capacity of synthetic sphene with respect to Gd and U. **Materials Research Society Symposium Proc**., 608, p. 455, 1999.

STOOKEY, S.D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Industrial & Engineering Chemistry**, 51, p. 805-808,1959.

SUN, T.; XIAO, H.; GUO, W.; HONG, X. Effect of Al_2O_3 content on $BaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ glass sealant for solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, 36, p.821-826, 2010.

SUNDARARAJAN, G.; ROY, M. **Encyclopedia of materials: science and technology**. Elsevier, Segunda Edição, 2001.

SUNG, Y.M. The effect of additives on the crystallization and sintering of $2MgO–2Al_2O_3–5SiO_2$ glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, 31, p.5421-5427, 1996.

SUZUKI, C.K. Reseacher on brazilian quartz. **Technical Review**, UNICAMP-JIC Cooperation, Campinas, SP, 1984.

SWALLEN, S.F.; KEARNS, K.L.; MAPES, M.K.; KIM, Y.S.; MCMAHON, R.J.; EDIGER, M.D.; WU, T.; YU, L.; SATIJA, S. Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability. **Science**, 315, 5810, p. 353-356, 2007.

SWAPP, S. **Scanning Electron Microscopy (SEM).** University of Wyoming, 2017, disponível em: <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>. Acesso em: 23 de Fevereiro de 2021.

SWARTZ, S.L.; BHALLA, A.S.; CROSS, L.E. Low-temperature dielectric properties of $SrTiO_3$ glass-ceramics. **Journal of Applied Physics**, 60, 6, p. 2069-2081, 1986.

TAGANTSEV, A.K.; PERTSEV, N.A.; MURALT, P.; SETTER, N. Strain-induced diffuse dielectric anomaly and critical point in perovskite ferroelectric thin films. **Physical Reviews B**, 65, 012104, 2001.

TAKAGI, Y.; GESI, K. Electrical properties of $NaNO_2$ single crystal in the vicinity of the ferroelectric curie temperature. **Journal of the Physical Society of Japan**, 22, p. 979-986, 1967.

TAKAHASHI, Y.; SAITOH, K.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Formation of $Ba_2TiGe_2O_8$ phase in $BaO–TiO_2–GeO_2$ glasses and their optical non-linearities. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 345-346, p. 412-416, 2004.

TAKAHASHI, Y.; YAMAZAKI, Y.; IHARA, R.; FUJIWARA, T. Parasitic amorphous on single-domain crystal: structural observations of silicate glass-ceramics. **Scientific Reports**, 3, p. 1147, 2013.

TANGEMAN, J.; XIROUCHAKIS, D. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties for end-member titanite ($CaTiSiO_5$). **Physics and Chemistry of Minerals**, 28, p.167-76, 2001.

TARAGOV, N.A.; GALAKHOV, F.Y.; BONDAR, I.A. Phase diagrams of $BaO – Al_2O_3 – SiO_2$ ternary system. ***Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk***, 5, p. 753 – 764, 1954.

TARASOVA, N.; ANIMITSA, I. Fluorine-doped oxygen-ion conductors based on perovskite $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$. **Journal of Fluorine Chemistry**, 216, p. 107-111, 2018.

TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; CARVALHO, C.L.; REYNOSO, F.C.S.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials. **Materials Characterization**, 98, p. 209-214, 2014.

TEJUCA, L.; FIERRO, J. **Properties and applications of perovskite-type oxides**. CRC Press, 1992.

THAKUR, O.P.; KUMAR, D.; PARKASH, O.; PANDEY, L. Effect of K_2O addition on crystallization and microstructural behavior of strontium titanate borosilicate glass ceramic system. **Materials Letters**, 23, p.253-60, 1995.

THAKUR, O.P.; KUMAR, D.; PARKASH, O.; PANDEY, L. Crystallization and microstructural behaviour of strontium titanate borosilicate glass ceramics with Bi2O3 addition. **Bulletin of Materials Science**, 20, p.67-77, 1997.

THAKUR, O.P.; KUMAR, D.; PARKASH, O.; PANDEY, L. Dielectric behaviour of strontium titanate glass ceramics with bismuth oxide addition as nucleating agent. **Indian Journal of Physics A**, 71, p.161- 72, 1997.

THAKUR, O.P.; KUMAR, D.; PARKASH, O.; PANDEY, L. Incommensurate crystal growth behaviour in strontium titanate glass ceramic system. **Modern Physics Letters B**, 16, p.1037-47, 2002.

THOMPSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. **Journal of Applied Crystallography**, 20, p. 79-83, 1987.

TOYOHARA, N.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Enhancement of second harmonic intensity in thermally poled ferroeletric nanocrystallizes glasses in the BAO–TIO_2–SIO_2 System. **Solid State Communications**, 140, 6, p. 299-303, 2006.

TSURUMI, T.; HOSHINA, T.; TAKEDA, H.; MIZUNO, Y.; CHAZONO, H. Size effect of barium titanate and computer-aided design of multilayered ceramic capacitors. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,** 56, n. 1513, 2009.

TULYAGANOV, D.U.; REDDY, A.A.; KHARTON, V.V.; FERREIRA, J.M.F. Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications − A brief review. **Journal of Power Sources**, 242, p.486-502, 2013.

TUCKER, D.S.; HILL, C.W.; ZHOU, X.; THOMPSON, G.; MA, B.; CHANG, Z. High permittivity behavior and microstructure in a two-phase barium-silicon titanate. **Materialia**, 1, p.46-51, 2018.

UENISHI, K.; GOTO, T.; FUJIMOTO, K.; KOBAYASHI, K. F. Dielectric properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics prepared by pulsed electric current sintering. Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources, Elsevier Science Ltd, p. 325-328, 2005.

UHLMANN, D. A kinetic treatment of glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 7, p. 337-348, 1972.

UO, M.; WADA, T.; SUGIYAMA, T. Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. **Japanese Dental Science Review**, 51, p. 2-9, 2015.

VALADARES, E.C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 14, p. 63-71, 1992.

VELEZ, M.; SMITH, J.; MOORE, R. E. Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods. **Ceramics International**, 43, p. 180-184, 1997.

VINCI, G.; D'ASCENZO, F.; ESPOSITO, A.; MUSARRA, M.; RAPA, M.; ROCCHI, A. A sustainable innovation in the italian glass production: lca and eco-care matrix evaluation. **Journal of Cleaner Production**, 223, p. 587-595, 2019.

VLACH, S.R.F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. **Revista do Instituto de Geociências**, 1, p. 1-49, 2002.

VLADISLAVOVA, L.; THIEME, C.; ZSCHECKEL, T.; PATZIG, C.; HÖCHE, T.; RÜSSEL, C. Heterogeneous nucleation of $Ba1\text{-}xSrxZn_2Si2O_7$ from $BaO/SrO/ZnO/SiO_2$ glass using platinum as nucleation agent. **Journal of the European Ceramic Society,** 37, p. 4801-4808, 2017.

VOGEL, W. **Crystallization of glasses**. Glass Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 280-362, 1994.

VOGEL, W. Structure and crystallization behaviour of glasses. **Angewandte Chemie**, 4, p. 112-121, 1965.

VYAZOVKIN, S. Kissinger method in kinetics of materials: things to beware and be aware of. **Molecules**, 25, p. 2813, 2020.

WANG, C.; JIA, H.; WANG, A.; WANG, X.; GUO, Y.; ZHANG, J. Effect of TiO_2 on the crystallization and properties of $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ glass-ceramics prepared by an one-step method from laterite ore. **Ceramics International**, 45, p. 5133-5138, 2019.

WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, J.; SHEN, B.; PAN, Z.; LIU, J.R.; YANG, K. Effect of crystallization temperature on dielectric and energy-storage properties in $SrO\text{-}Na_2O\text{-}Nb_2O_5\text{-}SiO_2$ glass-ceramics. **Ceramics International**, 43, 12, p. 8898-8904, 2017.

WANG, L.G.; WANG, X.X.; ZHU, C.M.; YU, G.B.; ZHAO, Y.T.; HUANG, Z.H.; KONG, W.J.; LIU, F.C.; LV, F.Z. Influences of annealing temperature on dielectric, magnetic and magnetoelectric coupling properties of $Ba0.7Bi0.5Na0.5TiO_3\text{-}0.3NiFe_2O_4$ ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 494, 165773, 2020.

WANG, L.; KANG, H.; XUE, D.; LIU, C. Synthesis and characterization of $Ba0.5Sr0.5TiO_3$ nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, 311, p. 605-607, 2009.

WANG, M; WANG, X.; HE, Y.; LOU, T.; SUI, Z. Isothermal precipitation and growth process of perovskite phase in oxidized titanium bearing slag. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 18, 2, p.459-462, 2008.

WANG, P.; YU, L.; XIAO, H.; CHENG, Y.; LIAN, S. Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass–ceramics. **Ceramics International**, 35, p. 2633-2638, 2009.

WANG, Q.; LIU, S.; WANG, X.; FU, H.; XU, J.; LU, F.; VÉRON, E.; ALLIX, M.; PORCHER, F.; KUANG, X. Aliovalent-substitution defect chemistry, crystalline-glassy phase separation and ionic conductivity in fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$-based materials. **Solid State Ionics**, 278, p. 157-165, 2015.

WANG, X.; WANG, P.; ZHAO, H.; TIAN, K.; JIA, S.; WANG, S.; BRAMBILLA, G. Ultra-broadband near-infrared photoluminescence in Er_3+-Ni_2+ co-doped transparent glass ceramics containing nano-perovskite $KZnF_3$**. Ceramics International**, 46, p. 25987-25991, 2020.

WEBER, J.W.; NAVROTSKY, A.; STEFANOVSKY, S.; VANCE, E.R.; VERNAZ, E. Materials science of high-level nuclear waste immobilization. **MRS Bulletin**, 34, p. 46, 2009.

WEI, D.; ZHOU, Y.; JIA, D.; WANG, Y. Structure of calcium titanate/titania bioceramic composite coatings on titanium alloy and apatite deposition on their surfaces in a simulated body fluid. **Surface and Coatings Technology**, 201, p. 8715-8722, 2007.

WESTBROOK, J.H. Temperature dependence of strength and brittleness of some quartz structures. **Journal of the American Ceramic Society**, 41, p. 433-40, 1958.

WIFF, J.P.; FUENZALIDA, V.M.; ZÁRATE, R.A.; ARIAS, J.L.; FERNÉNDEZ, M.S. Characterization of hydrothermal–electrochemical calcium titanate coatings on titanium and biomedical titanium alloy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, 14, S1345, 2004.

WIFF, J.; FUENZALIDA, V.M.; ARIAS, J.L.; FERNÉNDEZ, M.S. Hydrothermal–electrochemical CaTiO3 coatings as precursor of a biomimetic calcium phosphate layer. **Materials Letters**, 61, p. 2739-2743, 2007.

WILSON, J.N.; FROST, J.M.; WALLACE, S.K.; WALSH, A. Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites. **APL Materials**, 7, p. 010901, 2019.

WISNIEWSKI, W.; PATSCHGER, M.; RÜSSEL, C. Sr-fresnoite surface crystallisation in a $2SrO{\cdot}TiO_2{\cdot}2.75SiO_2$ glass studied by EBSD. **CrystEngComm**, 14, p. 5425-5433, 2012.

WISNIEWSKI, W.; THIEME, K.; RÜSSEL, C. Fresnoite glass-ceramics – A review. Progress in Materials **Science**, 98, p. 68-107, 2018.

WONG, H.; HAN, P.G.; POON, M.C. Modeling of low-frequency noise in barium titanate ceramic resistors. **IEEE XPlore**, Conference Paper, 6209565, 1998.

WU, C.; RAMASWAMY, Y.; GALE, D.; YANG, W.; XIAO, K.; ZHANG, L.; YIN, Y.; ZREIQAT, H. Novel sphene coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic implants using sol-gel method. **Acta Biomaterialia**, 4, p. 568-576, 2008.

WU, C.; RAMASWAMY, Y.; LIU, X.; WANG, G.; ZREIQAT, H. Plasma-sprayed CaTiSiO5 ceramic coating on Ti-6Al-4V with excellent bonding strength, stability and cellular bioactivity. **Journal of Royal Society Interface**, 6, p. 159-168, 2009.

WUNDERLICH, B. **Em Macromolecular Physics:** Crystal Nucleation, Growth, Annealing; Academic Press: New York, 1976.

XIAO, B.; TANG, Y.; DU, P.; WANG, H. Anomalous conductivity behavior induced by in situ metastable amorphous phase in $BaTiO_3$/Ni0.5Zn0.5Fe_2O_4 ceramic composite. **Ceramics International**, 46, 18, Part A, 2020.

XIAO, X.; WIDENMEYER, M.; MUELLER, K.; SCAVINI, M.; CHECCIA, S.; CASTELLANO, C.; MA, D.; YOON, S.; XIE, W.; STARKE, U.; ZAKHARCHUK, K.; KOVALEVSKY, A.; WEINDENKAFF, A. A squeeze on the perovskite structure improves the thermoelectric performance of europium calcium titanates. **Materials Today Physics**, 7, p. 96-105, 2018.

XIONG, Y. A.; SHA, T. T.; PAN, Q.; SONG, X. J.; MIAO, S. R.; JING, Z. Y.; FENG, Z. J.; YOU, Y. M.; XIONG, R. G. The first nickel(ii)-nitrite-based molecular perovskite ferroelectric. **Angewandte Chemie**, 58, p. 8857-8861, 2019.

XUANYONG, L.; MORRA, M.; CARPI, A.; LI, B. Bioactive calcium silicate ceramics and coatings. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, 62, 8, p. 526-529, 2008.

YADAV, A.K.; GAUTAM, C.R. A review on crystallisation behaviour of perovskite glass ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, 113, 4, p. 193-207, 2014.

YADAV, A.K.; GAUTAM, C.R.; SINGH, P. Effect of donor and acceptor dopants on crystallization, microstructural and dielectric behaviors of barium strontium titanate glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 672, p. 52-58, 2016.

YADAV, P.; SAGDEO, A.; SINHA, A.; LAILA, N. P. Rubbing induced strain-glass phase on ceramic $BaTiO_3$ surface. **Ceramics International**, 45, 15, p. 19044-19048, 2019.

YAMADA, Y.; NAKAMURA, T.; ENDO, M.; WAKAMIYA, A.; KANEMITSU, Y. Photocarrier recombination dynamics in perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for solar cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, 136, 33, p. 11610-11613, 2014.

YAMAMOTO, J.; KAGI, H.; KAWAKAMI, Y.; KANEOKA, I.; LAI, Y.; PRIKHOD'KO, V.; ARAI, S. Fossil pressures of fluid inclusions in mantle xenoliths: Implications for geobarometry of mantle minerals using micro Raman spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Supplement., 2003.

YANG, J.Y.Y. Make perovskite solar cells stable. **Springer Nature**, 544, p. 155-156, 2017.

YANG, L.; LI, H.Y.; WANG, P.W.; WU, S.Y.; GUO, G.Q.; LIAO, B.; GUO, Q.L.; FAN, X.Q.; HUANG, P.; LOU, H.B.; GUO, F.M.; ZENG, Q.S.; SUN, T.; REN, Y.; CHEN, L.Y. Structural responses of metallic glasses under neutron irradiation. **Scientific Reports**, 7, 1, 16739, 2017.

YANG, Y.; YOU, J. Make perovskite solar cells stable. **Nature**, v. 544, n. 7649, p. 155–156, 2017.

YANG, Z.; STEVENSON, J.W.; MEINHARDT, K.D. Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. **Solid State Ionics**, 160, p.213-225, 2003.

YAO, K.; ZHANG, L.; YAO, X.; ZHU, W. Preparation and properties of barium titanate glass–ceramics sintered from sol–gel powders. **Journal of Materials Science**, 32, p. 3659-3665, 1997.

YAO, S.Y.; CAO, H.X.; WANG, P.; ZHANG, W.W.; HUO, W.L.; XU, W. Phase transformation and microstructure of wollastonite glass–ceramics in Na_2O–CaO–SiO_2 system under different heat treatment conditions. **Materials Research Innovations**, 18, p.657-60, 2014.

YASHIMA, M.; ALI, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite $CaTiO_3$. **Solid State Ionics**, 180, p. 120-126, 2009.

YI, T.F.; WEI, T.T.; LI, Y.; HE, Y.B.; WANG, Z.B. Efforts on enhancing the Li-ion diffusion coefficient and electronic conductivity of titanate-based anode materials for advanced Li-ion batteries. **Energy Storage Materials**, 26, p. 165-197, 2020.

YIN, S.; CHEN, D.; TANG, W.; YUAN, Y. Synthesis of $CaTiO_3$:Pr, Al phosphors by sol-gel method and their luminescence properties. **Journal of Materials Science**, 42, 8, p. 2886-2890, 2007.

YOO, Y.S.; KIM, H.; KIM, D.Y. Effect of SiO_2 and TiO_2 addition on the exaggerated grain growth of $BaTiO_3$. Journal of the European Ceramic Society, 17, p. 805-811, 1997.

YOSHIKI, B.; MATSUMOTO, K. High-temperature modification of barium feldspar. **Journal of the American Ceramic Society**, 34, 9, p.283-286, 1951.

YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, 10, p. 262-269, 1977.

YU, P.; GUO, W.; GAO, T.; SU, L.; XU, J. Spectroscopic properties of Nd-doped Bi_2O_3-GeO_2/SiO_2 glasses. **Optik**, 162, p. 102-107, 2018.

YU, T.; CHEN, P.; ZHOU, L.; NING, X.; DENG, B.; SHI, X.; HE, H. Cluster glass induced unconventional exchange bias in epitaxial $LaMnO_3$/$SrMnO_3$ bilayers. **Materials Letters**, 242, p. 95-98, 2019.

YUEBO, H.; SHAO, X.; WANG, Z.; XU, X.; HAN, X.; TAO, H.; YUE, Y. $BaAl_2Si_2O_8$ polymorphs and a novel reversible transition of $BaAlF_5$ in supercooled oxyfluoride aluminosilicate liquids. **Journal of the European Ceramic Society**, 41, 14, p. 7282-7287, 2021.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, 54, 10, p. 3841-3851,1932.

ZAIREEN F.; AJAZ, C.G.; SHWETA, P.S.; AFROZ, A.; GULAB, S.; MANOJ, K.S. Synthesis and characterization of [BaO-(10-*x*)ZrO_2-TiO_2-SiO_2-*x*CrO_3] type glass and glass ceramics. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 8, 4, p.1108-1126, 2020.

ZANOTTO, E.D. A bright future for sunscreens. **American Ceramic Society Bulletin**, 89, 8, p. 19–27, 2010.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 471, p. 490-495, 2017.

ZARZYCKI, J**. Glasses and the Vitreous State**. Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, J.; YUE, Z.; LUO, Y.; ZHANG, X.; LI, L. Understanding the thermally stimulated relaxation and defect behaviour of Ti-containing microwave dielectrics: a case study of $BaTi_4O_9$. **Materials Design**, 130, p. 479-487, 2017.

ZHANG, M.; PU, X.; CHEN, X.; YIN, G. In-vivo performance of plasma-sprayed CaO–MgO–SiO_2-based bioactive glass-ceramic coating on Ti–6Al–4V alloy for bone regeneration. **Heliyon**, 5, e02824, 2019.

ZHANG, M.; WANG, J.; ZHANG, Q.; DING, W.; SU, Q. Optical properties of Ba_2SiO_4:Eu2+ phosphor for green light-emitting diode (LED). **Materials Research Bulletin**, 42, p. 33-39, 2007.

ZHANG, R.; YAN, D.; GUO, Z. Immobilization of radioactive wastes into $CaTiO_3$ synroc by the SHS method. **Advanced Materials Research**, 152–153, p. 315–319, 2011.

ZHAO, L.; TIAN, H.; SILVER, S.H; KAHN, A.; REN, T.L.; RAND, B.P. Ultrasensitive heterojunctions of graphene and 2d perovskites reveal spontaneous iodide loss. **Joule**, 2, p. 2133-2144, 2018.

ZHENG, H.; GYÖRGYFALVA, G.D.C.C; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I.M.; YARWOOD, J. Raman spectroscopy B-site order-disorder in $CaTiO_3$ – based microwave ceramics. **Journal of the European ceramic Society**, 23, p.2653-2659, 2003.

ZHENG, W.; CUI, J.; SHENG, L.; CHAO, H.; PENG, Z.; SHEN, C. Effect of complex nucleation agents on preparation and crystallization of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics for float process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 450, p. 6-11, 2016.

ZHENG, Q.; ZHANG, Y.; MONTAZERIAN, M.; GULBITEN, O.; MAURO, J.C.; ZANOTTO, E.D. *et al*. Understanding glass through differential scanning calorimetry. **Chemical Reviews**, 119, 13, p.7848-939, 2019.

ZHU, H.; SHEN, J.; FENG, X.; ZHANG, H.; GUO, Y.; CHEN, J. Fabrication and characterization of bioactive silk fibroin/wollastonite composite scaffolds. **Materials Science and Engineering: C**, 30, p. 132-140, 2010.

ZHU, J.; ZHANG, Y.; SONG, X.; ZHANG, Q.; YANG, D.; CHEN, Y. Dependence of Crystallization Behavior on Particle Size in Barium Strontium Titanate Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 98, 2015.

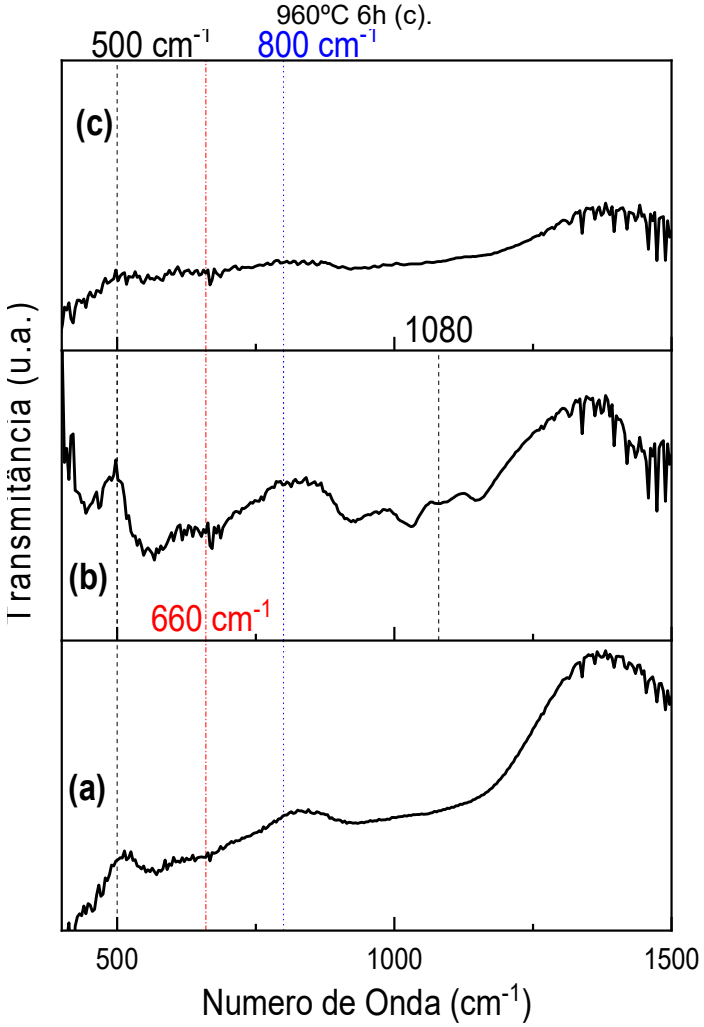
ZHU, W.; CHAI, W.; DENG, M.; CHEN, D.; CHEN, D.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; HAO, Y. Flux-mediated growth strategy enables low-temperature fabrication of high-efficiency all-inorganic $CsPbIBr_2$ perovskite solar cells. **Electrochimica Acta**, 330, 135325, 2020.

ZHU, W.; JIANG, H.; SUN, S.; JIA, S.; LIU, Y. Effect of TiO_2 content on the crystallization behaviour and properties of CaO-Al_2O_3-SiO_2 glass ceramic fillers for high temperature joining application. **Journal of Alloys and Compounds**, 732, p. 141-148, 2018.

APÊNDICE 1 - FTIR

Análises FTIR também foram realizadas para as amostras de vitrocerâmica Ca-Si, após tratamento térmico a uma temperatura de 960°C durante 2 horas, 4 horas e 6 horas. A Figura 113 mostra uma banda na região de 500 cm^{-1} que corresponde a vibração Ti-O. A banda na região de 660 cm^{-1} que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico Ti-O do octaedro TiO_6, caracterizando sua distorção. A banda na região de 800-805 cm^{-1}, corresponde ao modo de flexão Si-O-Si. E a banda na região de 1050-1080 ao estiramento simétrico Si-O.

Figura 113 - FTIR das amostras: Vidro Ca-Si 960ºC 2h (a); Vidro Ca-Si 960ºC 4h (b); Vidro Ca-Si 960ºC 6h (c).



A Tabela 27 apresenta os números de onda relacionados aos tipos vibracionais identificados nos espectros de infravermelho das amostras com CT.

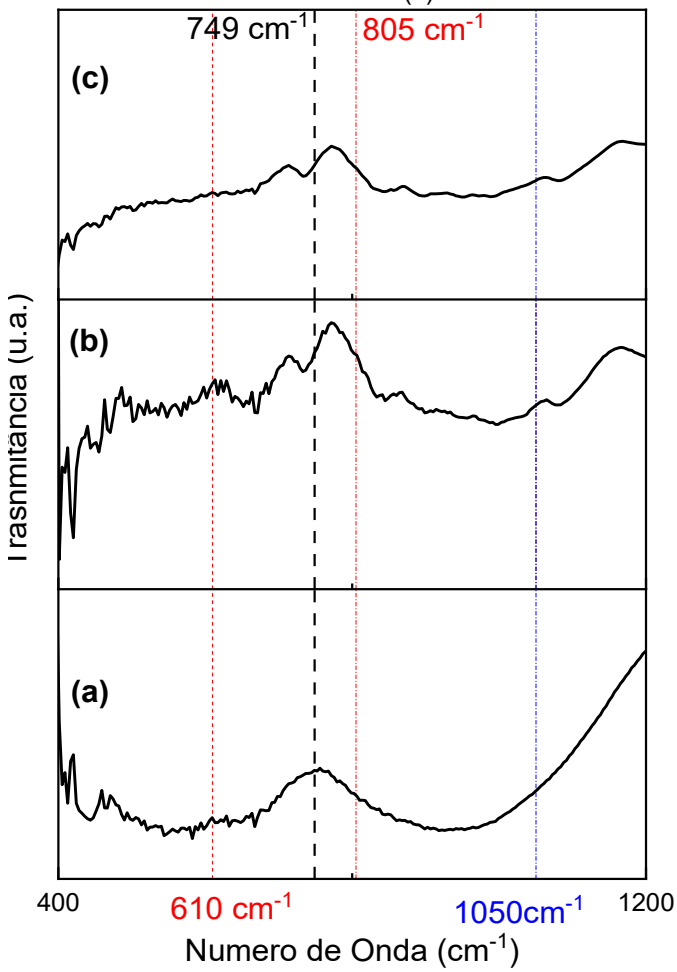
Tabela 27 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR da amostra Vidro Ca-Si tratada termicamente no patamar de 960ºC.

Número de Onda (cm^{-1})	**Tipos de Vibração**
500	Ti-O
660	Ti-O
800-805	Si-O-Si
1080	Si-O

A Figura 114 apresenta os picos relacionados às amostras de Vidro Ba-Si, tratamento térmico na temperatura e patamar de 960°C durante os tempos de 2, 4 e 6 horas.

Os dois picos em torno de 520 e 550 cm^{-1} presentes nos espectros estão relacionados a presença da fase titanato. O primeiro é atribuído ao estiramento vibracional TiO_6 quando se liga ao íon bário, o que confirma que o octaedro do TiO_6 foi formado, enquanto o último é atribuído ao alongamento da vibração Ti-O através do eixo polar de polarização espontânea do titanato com fase tetragonal (AAL, 2014). Pode ser observado uma banda discreta de absorção em 610 cm^{-1} em todas as amostras foi atribuído a ligação O-Ti-O . Pode-se observar a presença da banda em 749 cm^{-1}, a qual está correlacionada ao alongamento simétrico de Ti-O. Os espectros apresentam dois picos de absorção na região entre 750-1400 cm-1. O primeiro, na região de 800-805 cm^{-1}, corresponde ao modo de flexão Si-O-Si. Na região entre 900-1400 cm^{-1}, o principal sinal de absorbância é centrado em 1050 cm^{-1} abrange os alongamentos Si-O-Si e os estiramentos simétricos Si-O.

Figura 114 - FTIR das amostras: Vidro Ba-Si 960ºC 2h (a); Vidro Ba-Si 960ºC 4h (b); Vidro Ba-Si 960ºC 6h (c).



A Tabela 28 apresenta os tipos vibracionais associados aos respectivos números de onda identificados nos espectros de infravermelho das amostras de vidro Ba-Si tratada termicamente no patamar de 960°C.

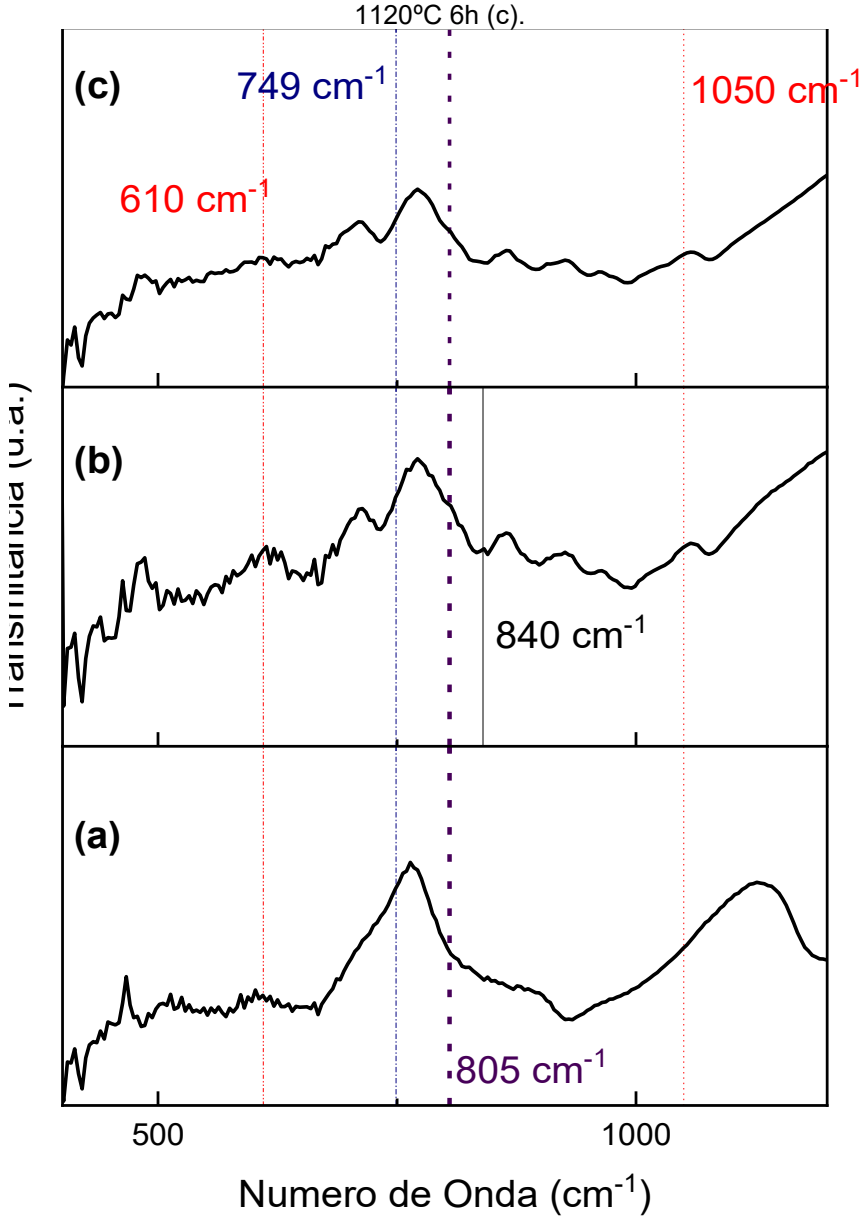
Tabela 28 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR das amostras Vidro Ba-Si tratada termicamente no patamar de 960°C.

Número de Onda (cm^{-1})	**Tipos de Vibração**
520 – 550	Ti-O
610	O-Ti-O
749	Ti-O
800-805	Si-O-Si
1050	Si-O

Na Figura 115 verifica-se os espectros na região do infravermelho das amostras do Vidro Ba-Si tratadas termicamente na temperatura de patamar de 1120°C durante

2, 4 e 6 horas. Como visto nos espectros de FTIR das amostras Vidro Ca-Si e Vidro Ba-Si, ambos tratados termicamente na temperatura de 960ºC (Figura 113 e 114), respectivamente), as bandas nas regiões de 554 e 660 cm^{-1}, caracterizam os estiramentos da ligação Ti–O. Verifica-se a ausência da banda em 840 cm^{-1}, que é característica da vibração molecular (C=O) que $BaCO_3$ (RAY, 1986), indicando que não se tem a presença de carbonatos.

Figura 115 - FTIR das amostras: Vidro Ba-Si 1120ºC 2h (a); Vidro Ba-Si 1120ºC 4h (b); Vidro Ba-Si 1120ºC 6h (c).



A Tabela 29 apresenta os tipos vibracionais associados aos respectivos números de onda identificados nos espectros de infravermelho das amostras de vidro com BT e tratamento térmico a 1120°C.

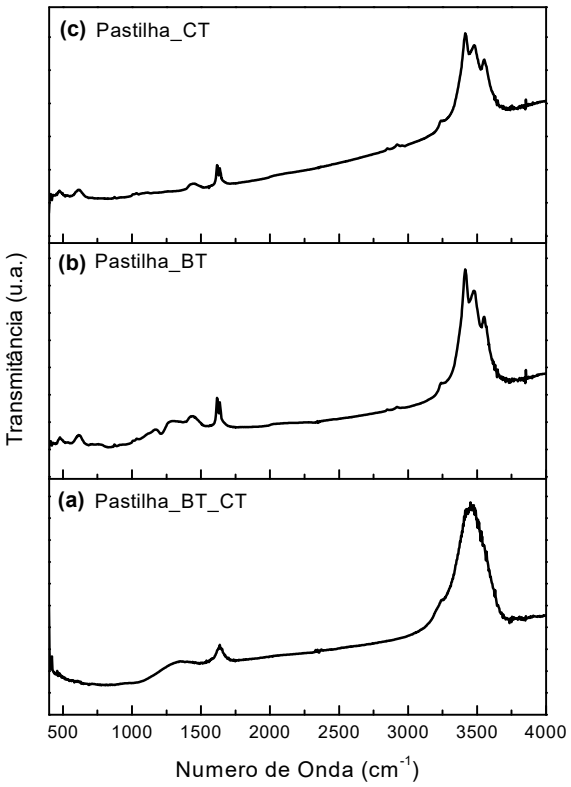
Tabela 29 - Tipos de vibração associados aos comprimentos de onda FTIR das amostras Vidro Ba-Si 1120ºC.

Número de Onda (cm^{-1})	Tipos de vibração
554	Ti-O
664	Ti-O
800-805	Si-O-Si
840	C=O
1050	Si-O

Na Figura 116 mostra os espectros de infravermelho (FTIR) para amostras partilhadas de Titanato de Cálcio, Titanato de Bário e uma mistura de mistura de 50% de cada titanato. Esses Titanatos foram produzidos pelo métodos hidrotermal, como descrito no trabalho de Souza (2011). Essas pastilhas foram feitas com intuito de verificar o comportamento dos titanatos sem adição de aditivos. Observa-se que a característica das bandas é semelhante, sendo apresentadas bandas um pouco mais definidas nas amostras Pastilha de CT e Pastilha de BT.

A banda em torno de 600 cm^{-1}, que aparece para todas as amostras (exceto para a presente na Figura 116 (a)), corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico Ti–O dentro do octaedro [TiO_6]. É observado ainda, para todas as amostras, a presença de uma banda pequena, porém acentuada, em torno de 1600 cm^{-1}, que está relacionada à presença de ligações O–H. As bandas que aparecem em torno de 3500 cm^{-1} são correspondentes aos grupos OH-. (WANG, 2009; MOREIRA, 2010). De acordo com Patil (PATIL, 2005), a banda em 3500 cm^{-1} pode indicar também defeitos causados por grupos OH- na rede do titanato.

Figura 116 - FTIR das amostras: Pastilha de BT-CT (a); Pastilha de BT (b) e Pastilha de CT (c).



A Tabela 30 apresenta as vibrações associadas aos respectivos números de onda identificados nos espectros de FTIR das pastilhas produzidas pelo método hidrotermal.

Tabela 30 - Tipos de vibração associados aos números de onda FTIR das amostras produzidas pelo método hidrotermal.

Número de Onda (cm^{-1})	**Tipos de Vibração**
600	Ti-O
805	Si-O-Si
820	C=O
1050	Si-O
1440	C=O
1600	O-H
3500	O-H

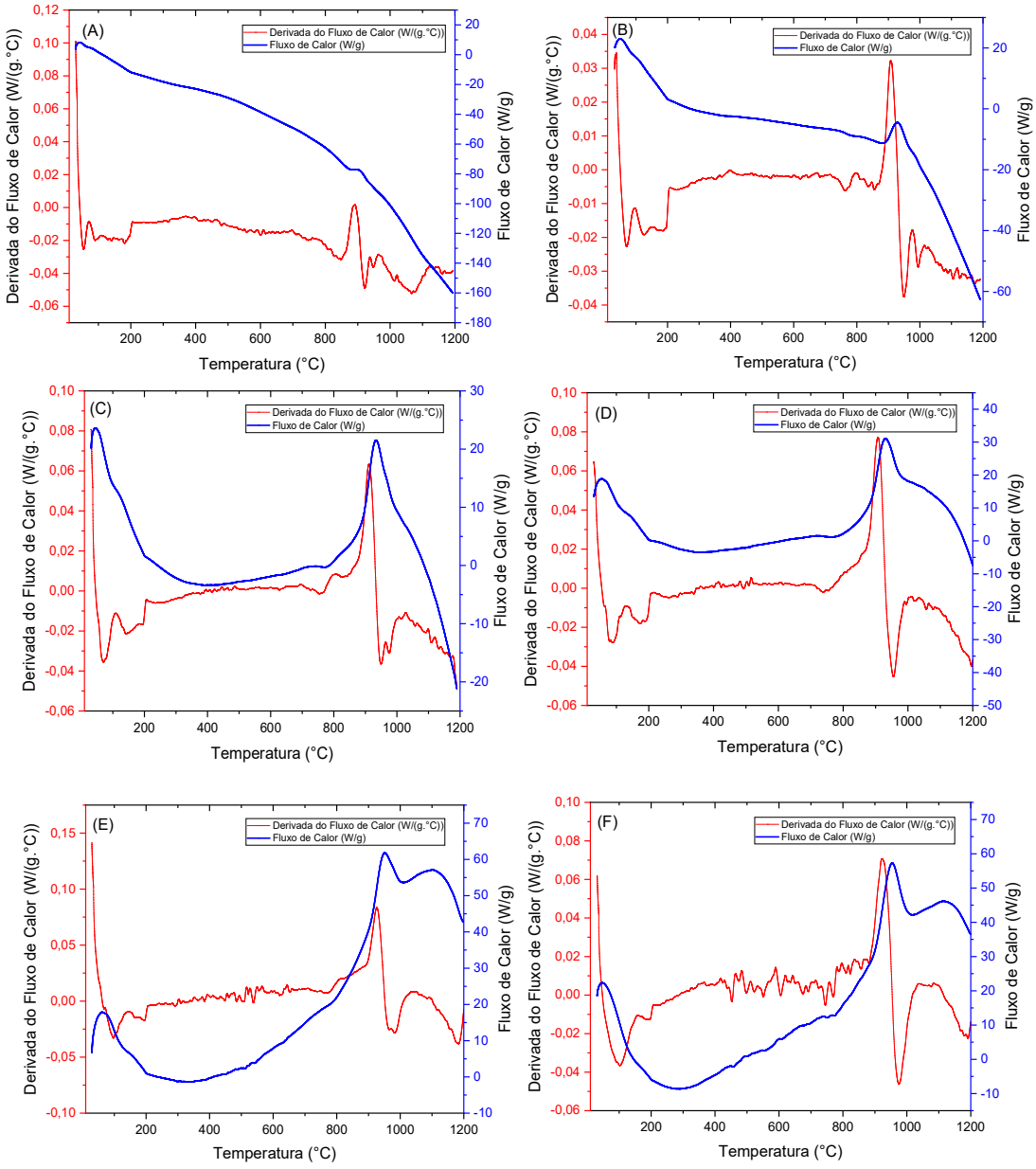
APÊNDICE 2 - Análise térmica diferencial (DSC/DTA) do Vidro BaCa-Si

Também foram feitas análises térmicas diferenciais para a amostra Vidro BaCa-Si. Na Figura 118, observam-se os termogramas com razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C/min, com intuito de analisar seu comportamento térmico. Também pode-se observar nos termogramas que até 850°C não foi identificada nenhuma mudança de fase acentuada, somente um percentual pequeno de perda de massa que está atribuído à liberação de moléculas de água adsorvidas e evaporação de água não eliminada durante o processo (LIMA, 2016).

Nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min, observa-se apenas um pico de cristalização em torno de 900°C, a partir da razão de aquecimento de 25°C/min. Observa-se também a formação de outro evento exotérmico na faixa de temperatura entre 1000 e 1200°C. Estes picos estão relacionados à formação da fase cristalina da estrutura da perovskita a partir da reação dos precursores do titanato de bário e cálcio com liberação de CO_2 e decomposição dos carbonatos de bário e cálcio remanescentes do processo de reação (MUCCILLO, 2012). Também é importante ressaltar que a estabilização da mistura reacional ocorreu em temperatura próximo de 900°C, indicando a mudança de fase cristalina da amostra (CARNEIRO, 2014).

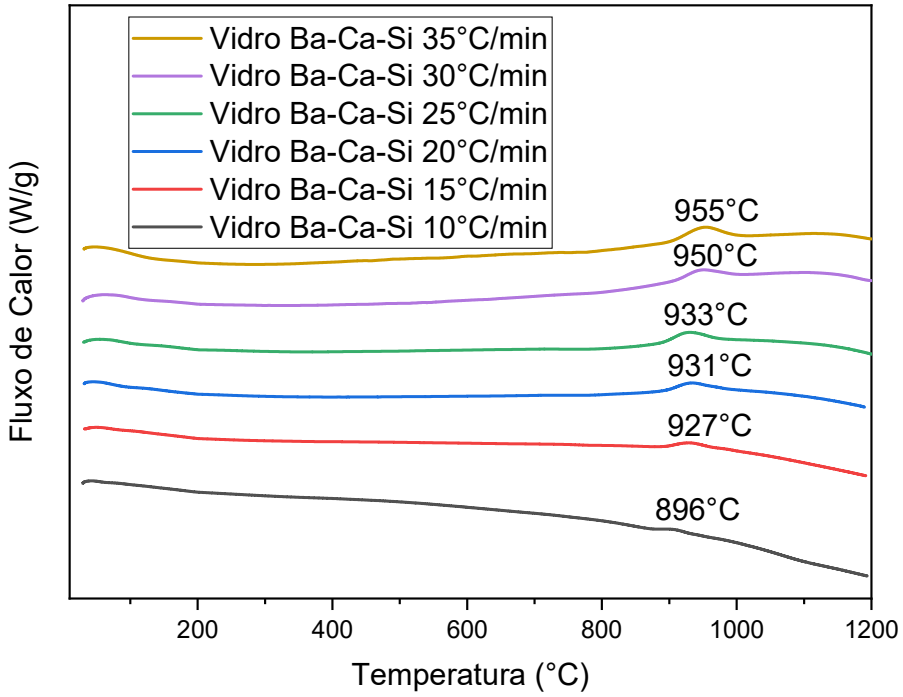
A literatura mostra que quando a reação no estado sólido para a formação do BT ocorre com somente o carbonato de bário e o dióxido de titânio, o número de picos entre 400 e 800°C é menor, devido à existência de somente um tipo de carbonato na mistura reacional. Entretanto, foram adicionados outros carbonatos na mistura reacional, objetivando a produção do titanato de bário em temperaturas menores, o que favorece a obtenção de partículas na faixa sub micrométrica pela recristalização ou nanocristalização (LIU, 2008; SETASUWON, 2005; CARNEIRO, 2014).

Figura 117 - Termogramas da amostra Vidro BaCa-Si em diferentes razões de aquecimento: 10°C/min (a); 15°C/min (b); 20°C/min (c); 25°C/min (d); 30°C/min (e) e 35°C/min (f).



A Figura 119 mostra o termograma com as diferentes razões de aquecimento realizadas nas amostras do Vidro BaCa-Si. No gráfico também é apresentado a temperatura máxima de cristalização em cada razão de aquecimento realizada nas amostras pulverizadas deste. Observa-se a formação de um pico exotérmico na faixa de 895 a 955°C sendo atribuída à formação das fases cristalinas $BaTiO_4$ e do $CaTiO_3$ além das fases $BaCaTiO_4$ e $BaSiO_3$.

Figura 118 - Gráfico da amostra Vidro BaCa-Si com diferentes razões de aquecimento.



Para a amostra Vidro BaCa-Si, foi omitida a razão de aquecimento de 10 e 35°C/min, para se obter um melhor resultado na cinética de cristalização, pois para essas razoes de aquecimento se distanciam da reta, o que pode ser devido a algum erro que ocorreu durante a realização do ensaio.

Figura 119 - Deconvolução do pico de cristalização (primeiro pico) da amostra Vidro BaCa-Si com elevação da razão de aquecimento.

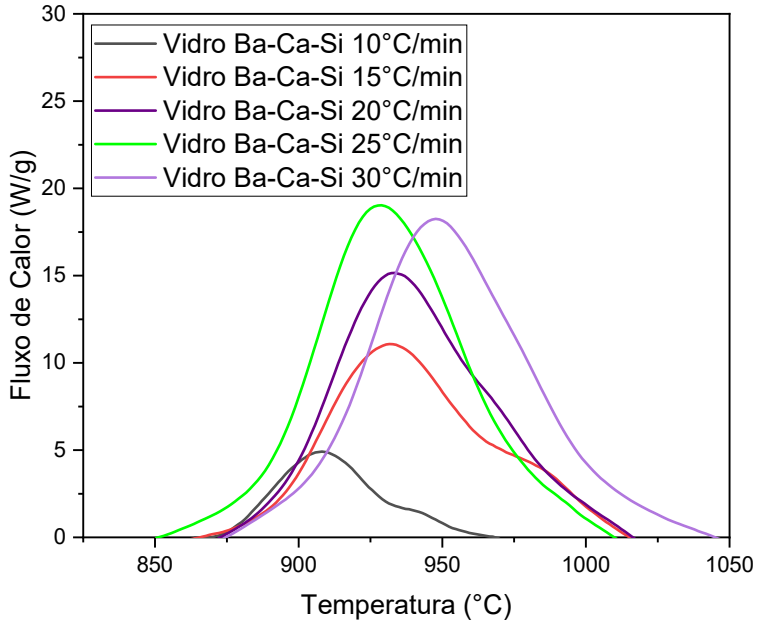
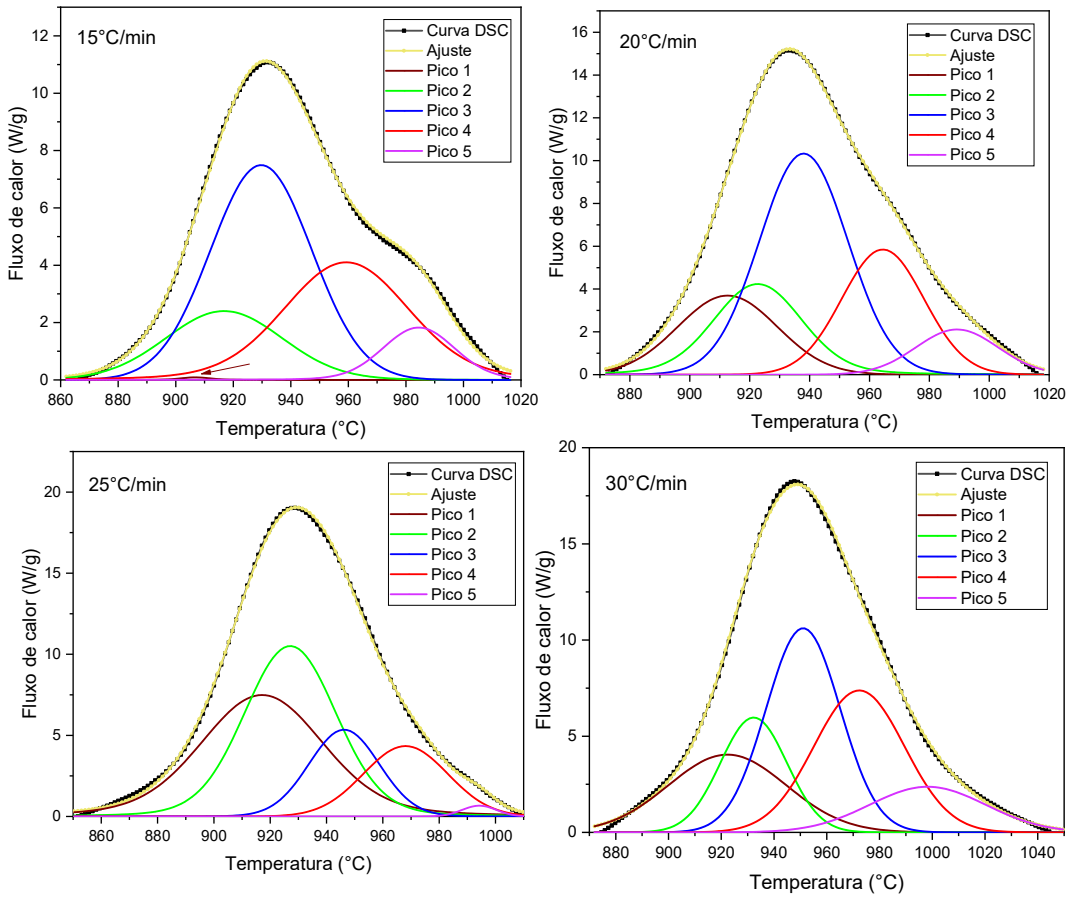
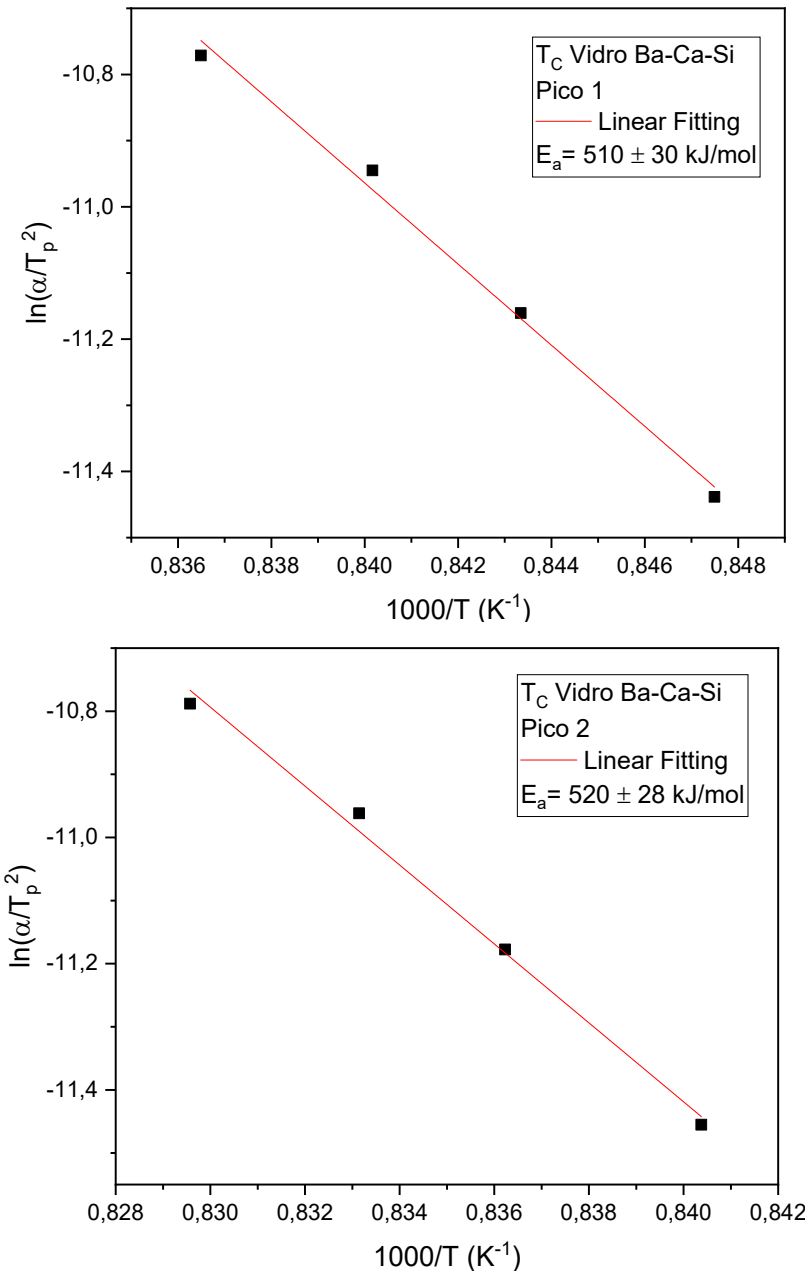


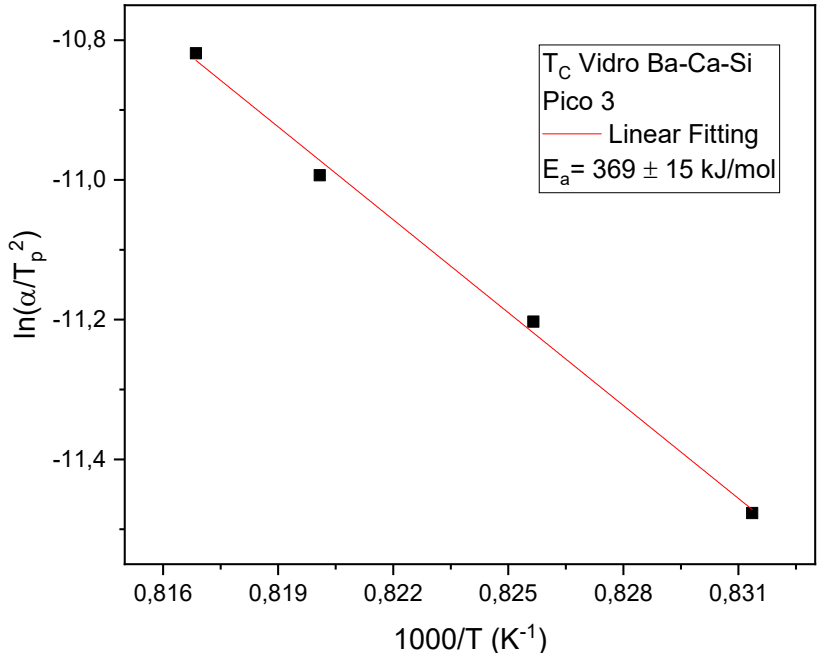
Figura 120 - Deconvolução dos picos de cristalização (primeiro pico) obtidos usando a análise térmica diferencial para diferentes taxas de aquecimento para amostra Vidro BaCa-Si.

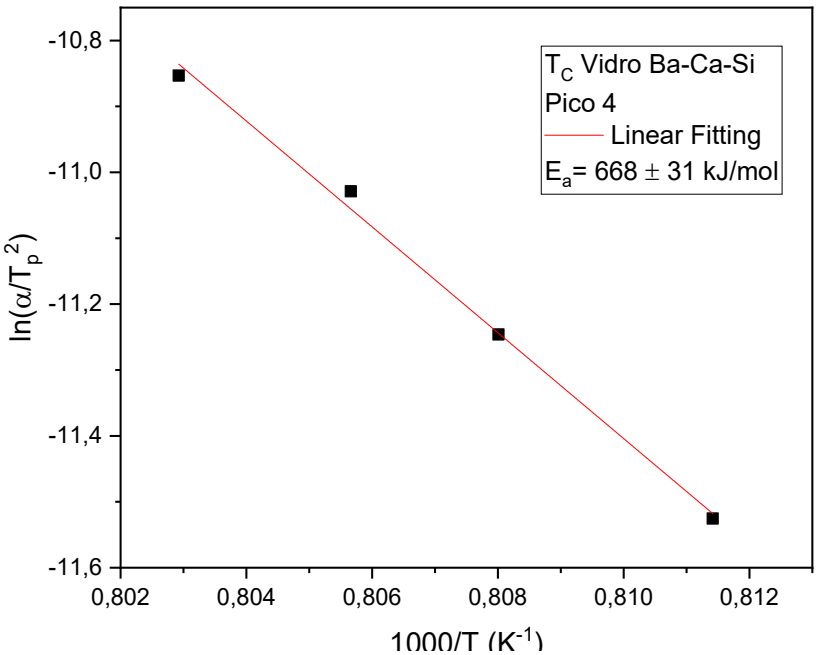


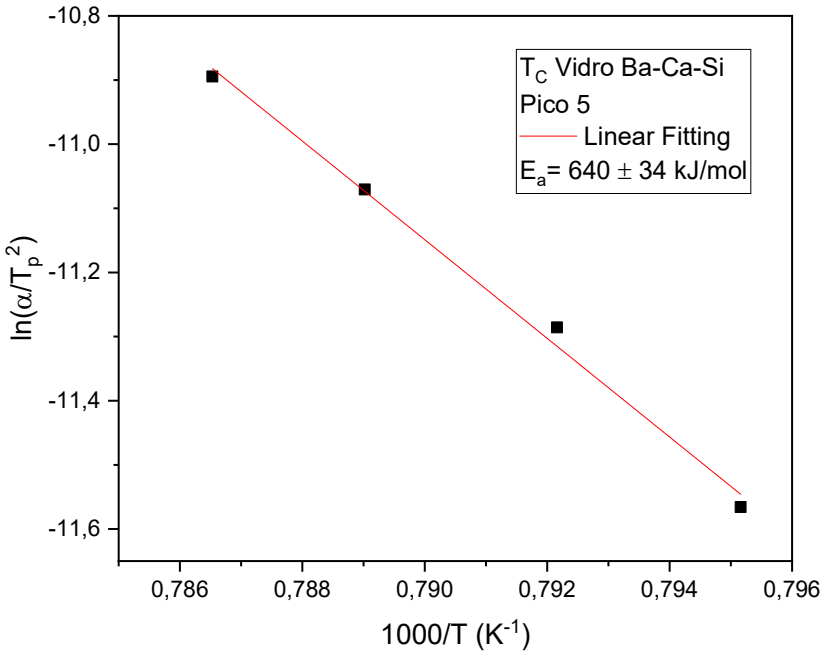
Como o número de fases identificadas por DRX presentes no Vidro BaCa-Si foi alta, não foi possível obter alguma relação com a posição de cada pico de ajuste com a cristalização na literatura. Provavelmente, homogeneizando-se melhor a amostra, evitar-se-ia o problema. Através das deconvoluções realizadas, pôde-se calcular a energia de ativação das cinco fases.

Figura 121 - Energias de ativação (Kissinger) para o pico 1, pico 2, pico 3, pico 4 e pico 5 da amostra Vidro BaCa-Si.



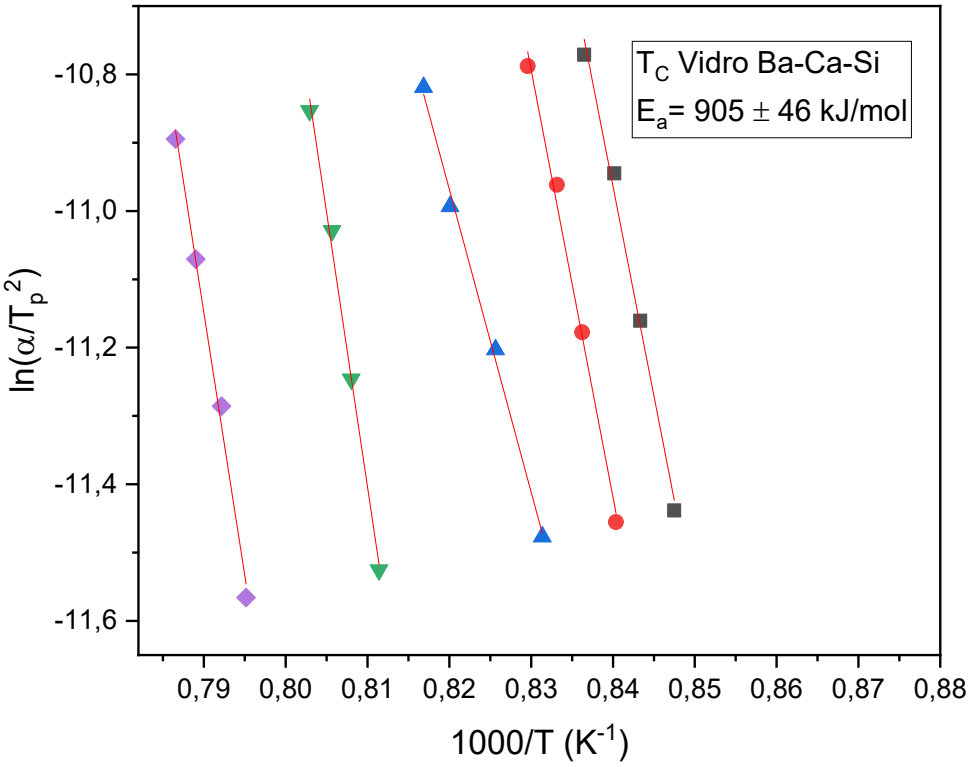

T_C Vidro Ba-Ca-Si
Pico 3
Linear Fitting
E_a= 369 ± 15 kJ/mol
-10,8
-11,0
-11,2
-11,4
0,816
0,819
0,822
0,825
0,828
0,831
$\ln(\alpha/T_p^2)$
1000/T (K^{-1})


T_C Vidro Ba-Ca-Si
Pico 4
Linear Fitting
E_a= 668 ± 31 kJ/mol
-10,8
-11,0
-11,2
-11,4
-11,6
0,802
0,804
0,806
0,808
0,810
0,812
$\ln(\alpha/T_p^2)$
1000/T (K^{-1})



O quarto pico de ajuste possuiu a maior energia de ativação com aproximadamente 668 kJ/mol, seguido pelo quinto pico com 640 kJ/mol, segundo pico com 520 kJ/mol, primeiro pico e terceiro picos com aproximadamente 510 kJ/mol e 369 kJ/mol, respectivamente.

Figura 122 - Gráfico de ln(dx/dt) x 1/T(K), para as cinco fases presentes no Vidro BaCa-Si.



A Tabela 31 abaixo relaciona os picos de cristalização com suas respectivas energias de ativação para o Vidro BaCa-Si.

Tabela 31 - Energia de ativação do Vidro BaCa-Si e seus picos de cristalização.

Relação entre os Picos de Cristalização e Energias de Ativação do Vidro BaCa-Si	
Pico de Cristalização (~ 1000 °C)	**Energia de Ativação (kJ/mol)**
Pico de Ajuste 1	510 ± 30
Pico de Ajuste 2	530 ± 28
Pico de Ajuste 3	369 ± 15
Pico de Ajuste 4	668 ± 31
Pico de Ajuste 5	640 ± 34
Média	543 ± 28

O expoente (índice) de Avrami foi calculado para a vitrocerâmica BaCa-Si. Os dados utilizados para o cálculo e o valor do expoente de Avrami estão na Tabela 32.

Tabela 32 - Valores de temperatura de pico de cristalização (Tp), energia de ativação (Ec) e Expoente Avrami (n).

Razão de aquecimento (°C/min)	**Temperatura do pico de Cristalização (°C)**	**Energia de ativação (J/mol)**	**Expoente de Avrami (*n*)**
15	931,60808	905000	0,56
20	933,47121	905000	0,54
25	928,83061	905000	0,57
30	947,71778	905000	0,55
		média	0,55

Com relação aos processos de nucleação e crescimento associados aos valores do expoente de Avrami, pode-se dizer que a cristalização ocorre de uma maneira heterogênea, a qual pode estar relacionado a crescimento em forma de agulha (WUNDERLICH, 1976).

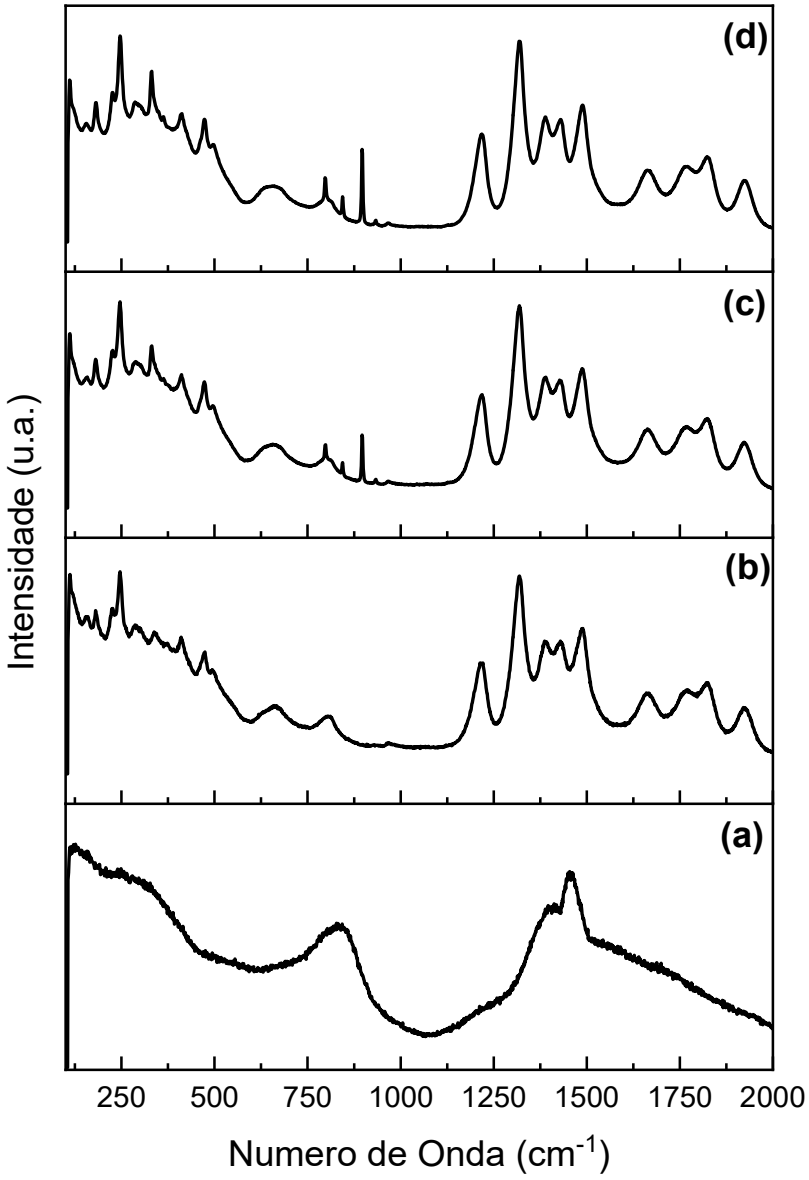
APÊNDICE 3 - Espectros Ramam do Vidro BaCa-Si

Os espectros Raman do Vidro BaCa-Si estão apresentados na Figura 124, no qual tem-se a amostra BaCa-Si tratada termicamente no patamar de térmico de 1000°C durante 30 minutos, 2 horas e 4 horas.

Quando se tem a amostra BT, as bandas características desta fase apresentam estrutura tetragonal. Os espectros apresentam um comportamento análogo ao espectro da amostra BT cujas bandas na faixa de 300 e 700 cm^{-1} caracterizam a estrutura tetragonal (CHU, 2007; YANG, 2003). Observa-se no espectro Raman que as bandas das amostras a partir da mistura de BT e CT sofrem pequenos deslocamentos, ocorrendo tanto o aparecimento das bandas em torno de 325 e 790 cm^{-1}, como as bandas características do CT, entre 184 e 335 cm^{-1}, sendo atribuídas à fase perovskita ortorrômbica (SOUZA, 2011).

Os nove modos Raman, observados na faixa de 177 a 808 cm^{-1}, são atribuídos à estrutura ortorrômbica e estão de acordo com a literatura, dentro de uma estreita faixa de deslocamentos. As bandas 184, 226, 247, 292 e 335 cm^{-1} são atribuídos aos modos de flexão O–Ti–O. As bandas na região de 226 até 335 cm^{-1} correspondem aos modos associados com rotação da cadeia de oxigênio. As bandas em 472 e 507 cm^{-1} caracterizam modo torsional Ti–O e em 660 cm^{-1}, referem-se à vibração de alongamento simétrico do Ti–O, caracterizado a distorção dos octaedros de titânio (ZHENG, 2003; CAVALCANTE *et al*., 2008).

Figura 123 -Espalhamento micro-Raman das amostras vidro BaCa-Si tratadas a 960ºC pelo tempo de: 30min(a); 2h (b); 4h (c); 6h (d).

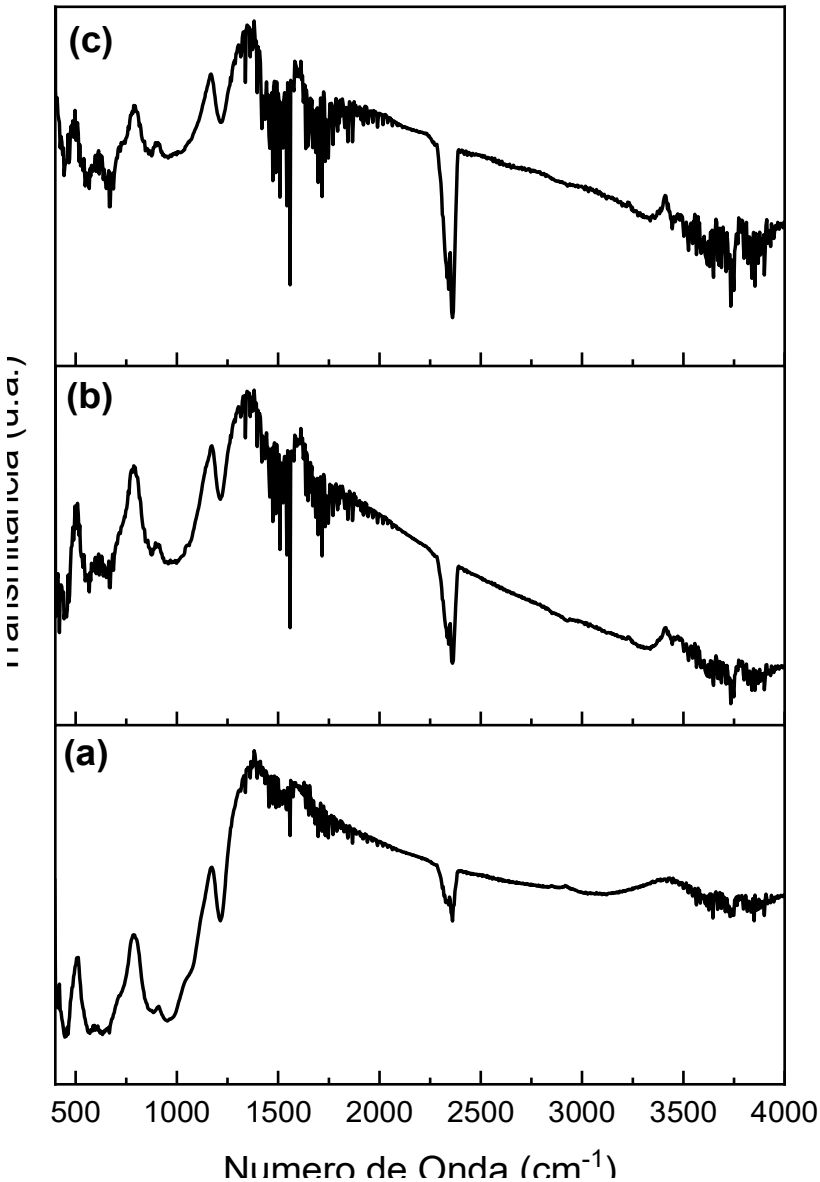


Os picos correspondentes aos carbonatos (CO_3^{-2}) também foram identificados nestas amostras. Na região de 1700-1200 cm^{-1} estão relacionados os modos de estiramento assimétrico das ligações C-O. Na região de 1200-600 cm^{-1} aparecem picos característicos ao estiramento simétrico C-O e na região de 500-100 cm^{-1}, os picos são atribuídos às vibrações externas do CO_3^{-2} (SANTOS, 2019).

APÊNDICE 4 - Espectroscopia no infravermelho do Vidro BaCa-Si

Na Figura 125 verifica-se os espectros de FTIR das amostras de vidro com a mistura de BT e CT tratadas termicamente em uma temperatura de 1000°C durante 2, 4 e 6 horas. Como observado nos espectros de FTIR das amostras Vidro Ca-Si e Vidro Ba-Si anteriormente discutidas, todas as bandas na região do infravermelho, que caracterizam os modos vibracionais e de estiramento do vidro com CT e BT, estão presentes nos espectros da amostra Vidro BaCa-Si, como pode ser observado na Tabela 33. Também, pode-se observar a presença de um maior número de bandas, sendo devido a utilização da mistura dos titanatos durante o tratamento térmico.

Figura 124 - FTIR das amostras: Vidro BaCa-Si 1000ºC 2h (a); Vidro BaCa-Si 1000ºC 4h (b); Vidro BaCa-Si 1000ºC 6h (c).



A Tabela 33 apresenta as vibrações associadas aos respectivos números de onda identificados nos espectros de FTIR das amostras de Vidro BaCa-Si e tratamento térmico a 1000°C.

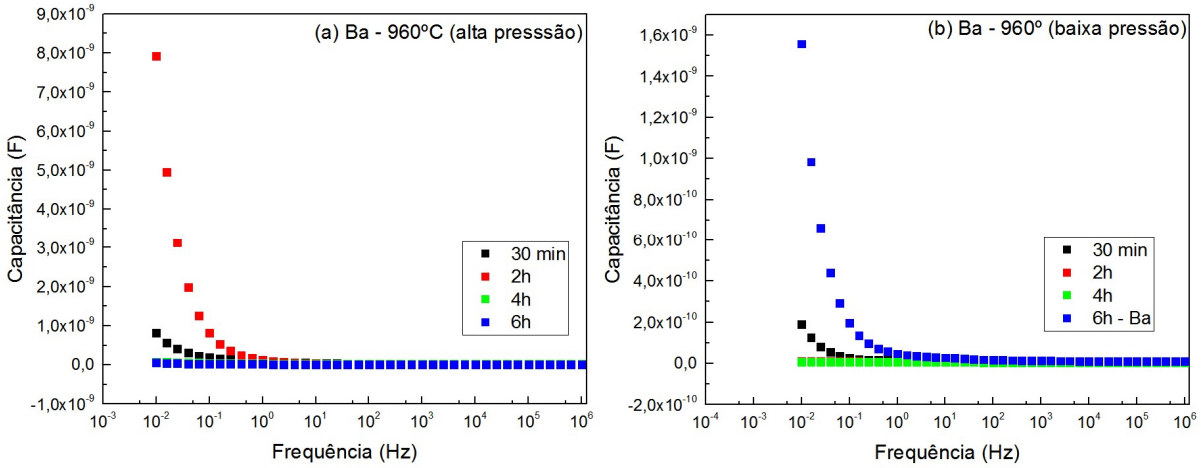
Tabela 33 - Tipos de vibração associados aos números de onda FTIR das amostras Vidro BaCa-Si 1000ºC.

Número de Onda (cm^{-1})	**Tipos de Vibração**
558	Ti-O
664	Ti-O
860	C=O
1460	C=O
1554	O-H
1725	C=O
2360	O-H
3500	O-H

APÊNDICE 5 - Análise da capacitância dos materiais

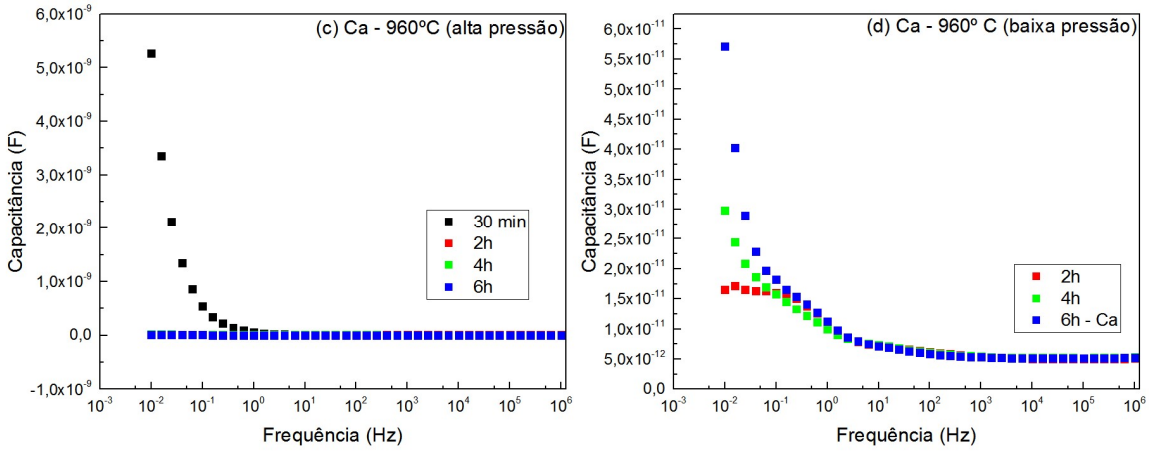
Outra forma de comparar as propriedades elétricas dos materiais avaliando a influência da pressão do processo de síntese, é analisando a capacitância em função da frequência. As Figuras 126, 127, 128 a seguir apresentam os gráficos de capacitância versus a frequência para os diferentes materiais. Na Figura 126, tem-se os gráficos referentes ao Ba-Si, sendo que em 4 (a) apresenta-se o material em alta pressão e em 4 (b) o material sintetizado a baixa pressão. De maneira geral, pode ser observado que com relação ao tempo de síntese, a capacitância não parece sofrer grandes influências de um tempo para o outro, mas de um material para o outro.

Figura 125 - Capacitância versus frequência para o material de Ba. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão.



Já para o material Ca-Si (Figura 127), a pressão parece influenciar mais no material, indicando que a partir de duas horas o material já apresenta capacitância zero, em qualquer intervalo de frequência. Isso faz sentido, uma vez que se sabe a alta pressão diminui a porosidade do sistema (demonstrado pelo MEV), sendo assim, a capacidade de armazenamento de cargas é reduzida.

Figura 126 - Capacitância versus frequência para o material de Ca. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão.



Para o material sintetizado BaCa, a pressão interfere de maneira ainda mais interessante no material. Como pode ser observado pela Figura 128 (b), conforme se aumenta o tempo de síntese, a capacitância vai a zero em qualquer intervalo de frequência, mas em alguns períodos de síntese apresenta altos valores de capacitância em baixas frequências. Já o material sintetizado em alta pressão, apresenta valores ainda maiores de capacitância em todos os intervalos de frequência, para qualquer tempo de síntese, sendo a capacitância inversamente proporcional ao tempo de síntese. Neste caso, é interessante mencionar que comparado ao Ba-Si e Ca-Si, o material BaCa-Si, se apresentou um material extremamente capacitivo, abrindo aí um novo leque de aplicações.

Figura 127 - Capacitância versus frequência para o material de CaBa-Si. Em (a) o material preparado em alta pressão. Em (b) o material preparado em baixa pressão.

