

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

YARA HELLEN FIRMO GOMES

Correlação entre a resposta da estrutura à pressão e a resistência à formação  
de trincas em vidros borossilicatos modificados

São Carlos  
2023



YARA HELLEN FIRMO GOMES

Correlação entre a resposta da estrutura à pressão e a resistência à formação  
de trincas em vidros borossilicatos modificados

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Programa de Graduação em Física do Instituto  
de Física de São Carlos da Universidade de São  
Paulo, para obtenção do título de Bacharel em  
Física.

Orientador: Prof. Dr. Hellmut Eckert

São Carlos  
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Gomes, Yara Hellen Firmo

Correlação entre a resposta da estrutura à pressão e a resistência à formação de trincas em vidros borossilicatos modificados / Yara Hellen Firmo Gomes; orientador Hellmut Eckert -- São Carlos, 2023.

27 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Vidros densificados. 3. Caracterização estrutural. I. Eckert , Hellmut , orient. II. Título.

## RESUMO

Neste trabalho, foram explorados vidros borossilicatos de composições  $6\text{CaO}-3\text{SrO}-1\text{BaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$  (SAB) e  $10\text{Na}_2\text{O}-10\text{MgO}-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  (MNBS), com valores de resistência à formação de trincas de 1200 e 700gf, respectivamente, submetidos a uma compressão e descompressão a 25GPa em temperatura ambiente (pressurização a frio). Tal processo resulta em aumento de densidade nos valores de 9.7 e 6.5%, e as mudanças estruturais associadas foram investigadas através de RMN de estado sólido dos núcleos  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , e  $^{23}\text{Na}$ , sob rotação no ângulo mágico (MAS). A pressurização a frio resulta em aumento significativo nos números de coordenação do boro e do alumínio no vidro SAB, enquanto no vidro MNBS, observam-se mudanças estruturais no espectro do boro envolvendo o aumento de unidades B(III) que não participam de estruturas anelares enquanto as unidades B(IV) permanecem constantes. Estes resultados são consistentes com os valores de resistência à formação de trincas das composições, visto que o vidro SAB, mais resistente, apresenta mudanças mais significativas em sua estrutura. Os resultados indicam que os efeitos estruturais da pressurização em vidros borossilicatos são altamente dependentes da composição, sugerindo múltiplos mecanismos de fluxo plástico sob pressão. Ainda, a conversão de B(III) em B(IV) e de Al(IV) em Al(V) e Al(VI) parece ser o mecanismo de estabilização de vidro mais relevante em processos em vidros altamente resistentes à trincas.

Palavras-chave: Ressonância Magnética Nuclear. Vidros densificados. Caracterização estrutural.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	Estudos em Vidros Pressurizados .....	7
1.2	A Técnica de RMN de Estado Sólido .....	8
1.2.1	Rotação no Ângulo Mágico (MAS) .....	8
1.2.2	O núcleo de $^{11}\text{B}$ : Interações Quadrupolares .....	9
2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	11
2.1	Síntese das Amostras.....	11
2.2	Estudos de RMN .....	11
3	RESULTADOS .....	13
3.1	Composição SAB .....	13
3.1.1	Espectros de $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN.....	13
3.1.2	Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN .....	14
3.1.3	Espectros de $^{11}\text{B}$ MAS-RMN .....	15
3.2	Composição MNBS .....	16
3.2.1	Espectros de $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN.....	16
3.2.2	Espectros de $^{23}\text{Na}$ MAS-RMN .....	17
3.2.3	Espectros de $^{11}\text{B}$ MAS-RMN .....	19
4	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	23
5	AGRADECIMENTOS .....	25
	REFERÊNCIAS .....	27





## 1 INTRODUÇÃO

A ressonância magnética nuclear (RMN) do estado sólido desempenha um papel crucial na investigação da resistência mecânica de vidros com base estrutural. Dada sua seletividade de elementos, seletividade local e caráter quantitativo, a RMN de estado sólido oferece insights detalhados sobre rearranjos moleculares, alterações nas ligações atômicas e redistribuição de forças na estrutura do material, permitindo uma caracterização precisa das mudanças estruturais ocorridas sob alta pressão. Neste estudo, RMN do estado sólido de  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{23}\text{Na}$  foi utilizada para monitorar mudanças estruturais em duas composições de vidro com alta resistência à formação de trincas documentada: um vidro aluminoborossilicato de terra alcalina com composição  $6\text{CaO}-3\text{SrO}-1\text{BaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$  e um vidro borossilicato de sódio e magnésio com composição  $10\text{Na}_2\text{O}-10\text{MgO}-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ .

### 1.1 Estudos em Vidros Pressurizados

Em materiais vítreos, as atuais limitações ao desenvolvimento de tecnologias de fibra de alta capacidade e aplicações como telas resistentes a rachaduras, módulos solares, dispositivos de iluminação planar e outras estão diretamente associadas à resistência, tenacidade e propriedades elásticas. Assim, a resposta desses materiais à pressão elevada tem se destacado como um tema de grande interesse, tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado (1-3).

A literatura aborda estudos estruturais de RMN em diversos vidros pressurizados próximo ou acima da temperatura de transição vítrea (pressurização a quente) (4-10). No entanto, é notável a escassez de estudos de RMN em amostras pressurizadas a temperatura ambiente (pressurização a frio), sendo esses limitados a poucas composições (11-13). Essas investigações são especialmente valiosas para compreender a falha mecânica dos vidros sob impacto, incluindo a iniciação e propagação de trincas — a alta pressão aplicada nessas condições pode mimetizar o efeito estrutural durante a iniciação de trincas radiais sob cargas externas elevadas. Identificar as mudanças estruturais locais nessas condições é crucial para caracterizar a capacidade de uma rede de vidro sofrer deformação plástica, uma propriedade fundamental no design de composições de vidro com alta estabilidade ao impacto 14-16.

Conforme discutido em um artigo recente (17), a resistência à iniciação de trincas sob indentação está diretamente relacionada à capacidade de densificação do vidro. Em outras palavras, vidros que apresentam uma maior densificação tendem a possuir uma resistência

superior a trincas. Esse efeito é particularmente evidente em vidros borossilicatos, onde composições contendo uma maior proporção de boro tri-coordenado demonstram maior densificação e, conseqüentemente, maior resistência a trincas (18). O autor deste último sugere que, em vidros com maior presença de boro tri-coordenado, o boro tem a propensão de se transformar facilmente em boro tetra-coordenado sob altos níveis de estresse (pressão e cisalhamento), resultando em uma maior densificação do material.

## 1.2 A Técnica de RMN de Estado Sólido

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica amplamente utilizada para determinar a estrutura e estudar a dinâmica molecular em diversos sistemas, baseando-se nas interações entre o núcleo atômico e o campo magnético aplicado. Enquanto a RMN tradicional é frequentemente aplicada a líquidos, a RMN de estado sólido destaca-se ao possibilitar a análise detalhada de sistemas nos quais a mobilidade molecular é restrita, como cerâmicas, polímeros e vidros. Esta técnica envolve a aplicação de um campo magnético externo a uma amostra sólida, explorando as interações nucleares anisotrópicas de spin para fornecer informações cruciais sobre a organização atômica e molecular desses materiais.

### 1.2.1 Rotação no Ângulo Mágico (MAS)

Na RMN de estado sólido, amostras em pó consistem em muitos cristalitos com orientações aleatórias, resultando em um padrão de curva alargado e muitas vezes difícil de interpretar devido a sobreposição de muitas interações isotrópicas e anisotrópicas e dos diversos sítios nucleares presentes na estrutura do sistema químico. Em amostras líquidas, todas as contribuições anisotrópicas são canceladas pelo rápido movimento Browniano em relação à escala de tempo do RMN, resultando em espectros de alta resolução com linhas estreitas (19). Ao utilizar a Rotação sob o Ângulo Mágico (MAS), pode-se obter o mesmo resultado para amostras sólidas. Visto que as interações de blindagem magnética, dipolo-dipolo e quadrupolar de primeira ordem têm a mesma dependência de orientação na forma  $(3\cos^2\Theta - 1)$ , essas contribuições anisotrópicas podem ser canceladas girando a amostra a alta velocidade em torno de um eixo inclinado a  $54.74^\circ$  (ângulo mágico) (19), relativo ao campo magnético aplicado (Figura 1).

Para  $54.74^\circ$ , o termo  $(3\cos^2\Theta - 1)$  é nulo, de forma que o desvio provocado pela interação de blindagem passa a ser o termo isotrópico  $\delta_{\text{iso}}$ , idêntico para todos os núcleos.

Entretanto, para que as interações dipolo-dipolo e blindagem magnética sejam totalmente canceladas, são necessários regimes nos quais a frequência de rotação é maior que a largura do espectro estático (20). Quando isso não ocorre, há o surgimento de bandas laterais, separadas da linha central por frequências múltiplas da frequência de rotação. A Figura 2 abaixo simula os efeitos da abordagem MAS em amostras sólidas: (a) com aquisição estática, (b) sob rotação baixa, com aparecimento de bandas laterais e (c) sob alta rotação (21).

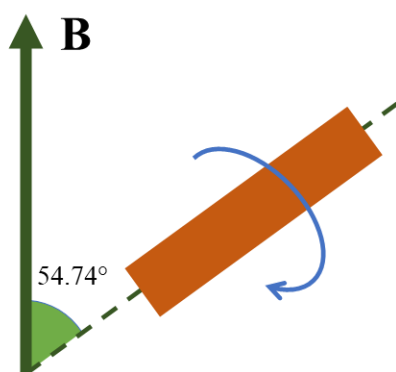


Figura 1 - Representação esquemática da técnica

MAS

Fonte: Elaborada pela autora.

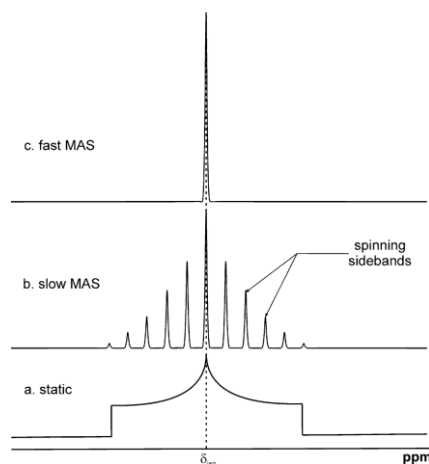


Figura 2 - Simulação do efeito MAS em amostras sólidas

Fonte: MAJUMDAR (21)

### 1.2.2 O núcleo de $^{11}\text{B}$ : Interações Quadrupolares

Em núcleos com spin  $I > 1/2$ , como  $^{11}\text{B}$ , interações quadrupolares são desencadeadas pela distribuição assimétrica de carga ao redor do núcleo, gerando um momento quadrupolar elétrico  $Q$ . Essa interação surge do acoplamento entre  $Q$  e o gradiente de campo elétrico (EFG), uma quantidade tensorial de segunda ordem simétrica e sem traços. A magnitude da interação pode ser descrita por  $C_Q$  e  $\eta$ , definidos nas equações (1) e (2) abaixo, onde  $e$  é a carga de um elétron,  $h$  é a constante de Planck, e  $V_{11}$ ,  $V_{22}$  e  $V_{33}$  são os componentes principais do tensor EFG tal que  $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$  e  $V_{33} + V_{22} + V_{11} = 0$ . Note que  $\eta$  pode assumir qualquer valor entre 0 e 1. [22]

$$C_Q = \frac{eQV_{33}}{h} \quad (1)$$

$$\eta = (V_{22} - V_{11})/V_{33} \quad (2)$$

A interação quadrupolar elétrica nuclear está intrinsicamente relacionada ao tensor EFG, sendo fortemente influenciada pela simetria eletrônica no entorno do núcleo. Por exemplo, em um ambiente cúbico (com simetria tetraédrica)  $C_Q$  será zero, enquanto em um ambiente axialmente simétrico,  $\eta$  será a zero (22). No caso específico do núcleo de  $^{11}\text{B}$ , os diferentes ambientes de coordenação possuirão diferentes valores de  $C_Q$  devido à magnitude do EFG. O boro tri-coordenado B(III) apresenta um EFG mais intenso, resultando em uma interação quadrupolar mais pronunciada. Para o boro tetra-coordenado B(IV), o EFG será mais fraco, permitindo sua deconvolução através de curvas gaussianas.

## 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese das Amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram fornecidas pela empresa Nippon Electric Glass e consistem em duas composições distintas: a primeira, nomeada SAB, possui composição  $6\text{CaO}-3\text{SrO}-1\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ , enquanto a segunda, denominada MNBS, é composta por  $10\text{MgO}-10\text{Na}_2\text{O}-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ . Detalhes específicos sobre a preparação do vidro SAB estão disponíveis em (17-18), incluindo informações sobre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e outras propriedades relevantes. A preparação do vidro MNBS é descrita em (23). As composições apresentam diferentes valores de resistência à formação de trincas (CR), medidas conforme o procedimento descrito em (17). O vidro SAB apresenta CR de 1200gf, enquanto o vidro MNBS tem CR de 700gf.

Para realizar os experimentos de alta pressão, os vidros foram transformados em amostras cilíndricas com aproximadamente 3 mm de diâmetro e altura. Utilizou-se o método de compressão de duplo estágio tipo 6-8 (24), empregando uma prensa hidráulica de 3.000 toneladas (Orange-3000, Sumitomo Heavy Industries, Ltd., Japão). As amostras foram comprimidas até 25 GPa em menos de 7 horas e mantidas nessa pressão por uma hora, seguidas por um processo de descompressão por 7 horas, tudo realizado à temperatura ambiente. As densidades experimentais foram determinadas pelo método sink float (ASTM Standards C 729-75 (2000)), conforme referência (25), de modo que o vidro SAB apresentou um aumento de densidade de 9.7%, enquanto o vidro MNBS mostrou um aumento de 6.5% após a pressurização.

### 2.2 Estudos de RMN

Espectros de  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , e  $^{23}\text{Na}$  MAS-RMN foram obtidos a 5.7 e 14.1T utilizando espectrômetros Agilent DD2 e Bruker Avance Neo 600 MHz, respectivamente, equipados com probes comerciais operando nas condições especificadas na Tabela 1 abaixo. Os deslocamentos químicos para  $^{29}\text{Si}$  são relativos ao tetrametilsilano (TMS) líquido, enquanto para  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , e  $^{23}\text{Na}$ , os deslocamentos são relativos a solução de  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  e soluções aquosas de  $1\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $0.1\text{M NaCl}$  respectivamente, utilizando referências secundárias sólidas de  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  e  $\text{NaCl}$  para calibração.

A análise dos espectros foi conduzida por meio do software ssNake 26. No caso dos espectros  $^{23}\text{Na}$  e  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN, o fitting foi realizado utilizando o modelo Czjzek de distribuição (27) devido aos efeitos característicos do acoplamento quadrupolar no formato de curva da transição central — tratados pela teoria de perturbação de segunda ordem, considerando a presença de uma ampla distribuição de gradientes de campo elétrico (28).

Uma das preocupações fundamentais do estudo dizia respeito ao potencial impacto do processo de moagem das amostras, realizado para preencher os rotores de MAS-RMN, na ocorrência de mudanças estruturais indesejadas. Para abordar essa questão de forma adequada, as amostras foram inicialmente analisadas na forma obtida após o processo de pressurização, ou seja, como pequenas peças cilíndricas. Essas amostras foram designadas como HP (High Pressure), e os espectros de  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  RMN foram medidos a 5.7T sob condições estáticas e sob MAS (4.5 a 5.5kHz), utilizando rotores de zircônia com 7.5mm de diâmetro. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de moagem (HPG, High Pressure – Ground) e, em seguida, foram medidas novamente a 5.7T utilizando os rotores de 7.5mm e a 14.1T, em rotores de 2.5mm. Como referência, foram realizadas medidas adicionais em pressão ambiente (AP), utilizando amostras que não foram submetidas ao processo de pressurização.

Tabela 1- Condições de medidas típicas utilizadas para os vidros sob estudo: frequência de ressonância  $\nu_0$ , largura do pulso de excitação  $t_p$ , tempo de repetição para assegurar relaxação  $D1$ , frequência de rotação MAS  $\nu_R$ , número de scans  $NS$ . SP indica sequência de Pulso Simples and HE se refere à sequência Hahn Echo.

Núcleo	Sequência de Pulso	Diâmetro do Rotor	$\nu_0$ /MHz	$t_p$ / $\mu\text{s}$	$D1$ /s	$\nu_R$ /MHz	NS
$^{11}\text{B}$	MAS - SP	2.5	192.62	[0.60, 0.66] (30°)	2.0	15.0	1200
	MAS - SP	3.2	77.77	0.50 (22.5°)	2.0	[5.5, 10.0]	4000
	MAS - SP	7.5	77.77	1.38 (22.5°)	2.0	5.5	2300
	Static HE	7.5	77.77	1.38/2.75 (22.5°/45°)	2.0	5.5	3000
$^{23}\text{Na}$	MAS - SP	2.5	158.81	0.86 (30°)	1.0	20.0	3200
	MAS - SP	3.2	64.12	1.00 (20°)	1.0	5.5	51700
	MAS - SP	7.5	64.12	2.10 (20°)	1.0	5.5	9800
	Sync. HE	7.5	64.12	2.10/4.20 (20°/40°)	0.5	5.5	28000
$^{27}\text{Al}$	MAS - SP	2.5	156.45	0.53 (30°)	1.0	20.0	9400
	MAS - SP	3.2	63.17	0.61 (15°)	1.0	5.5	69700
	MAS - SP	7.5	63.17	1.10 (15°)	1.0	5.5	41800
$^{29}\text{Si}$	MAS - SP	3.2	48.15	3.50 (90°)	1400	4.5	170
	MAS - SP	7.5	48.15	8.65 (90°)	1400	4.5	56

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Composição SAB

##### 3.1.1 Espectros de $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN

A Figura 3 exibe os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN, apresentando formatos de curva largos e ligeiramente assimétricos. Os deslocamentos químicos médios foram avaliados por uma análise de primeiro momento, e os resultados estão indicados na Tabela 2 por  $\delta_{\text{FM}}$  (“first moment”). Além disso, foi realizada uma tentativa de deconvolução em 3 componentes gaussianas próximas a -109, -100 e -90ppm, que podem ser identificadas como ambientes locais  $\text{Q}^4_{\text{Si}}$ ,  $\text{Q}^4_{3\text{Si},1\text{Al}}$  e  $\text{Q}^4_{2\text{Si},2\text{Al}}$ . Entretanto, é importante ressaltar que unidades  $\text{Q}^3$  contendo átomos de oxigênio não ligantes conectados ao silício também podem contribuir para a diminuição de intensidade do sinal na mesma região de frequência. Diante dessa ambiguidade, a deconvolução foi usada primariamente para encontrar o centro de gravidade da curva ( $\delta_{\text{avg}}$ ) desconsiderando o ruído, mostrando concordância com o erro experimental da análise de primeiro momento.

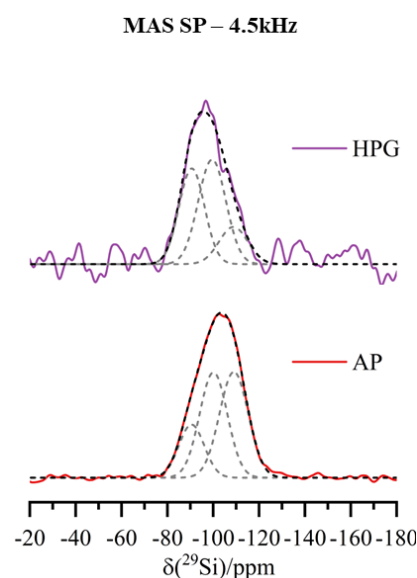


Figura 3 - Espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para as amostras pressurizadas e a pressão ambiente para o vidro SAB.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 2 - Análise dos espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para as amostras pressurizadas e a pressão ambiente para o vidro SAB.

Amostra	$\delta(^{29}\text{Si})$ /ppm ( $\pm 0.2$ )	FWHM /ppm ( $\pm 0.5$ )	N /% ( $\pm 2$ )	$\delta_{\text{avg}}$ /ppm ( $\pm 0.2$ )	$\delta_{\text{FM}}$ /ppm ( $\pm 1$ )
HPG	-108.8	14.8	17	-97.7	-97.5
	-99.5	14.2	45		
	-90.6	13.0	38		
AP	-109.0	14.8	42	-102.0	-102.2
	-100.1	14.2	40		
	-90.5	13.0	18		

Fonte: Elaborada pela autora

A pressurização a frio resultou em um aumento significativo no deslocamento químico (em torno de 4.5ppm), que pode ser consistente tanto com um aumento de ligações de Si-O-Al ou Si-O-B, quanto com um aumento na formação de oxigênios não-ligantes (NBO) na amostra pressurizada. Este deslocamento para altas frequências também pode ser atribuído a uma diminuição no ângulo de ligação Si-O-Si médio como sugerido pela literatura (4,6,9).

### 3.1.2 Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS-RMN

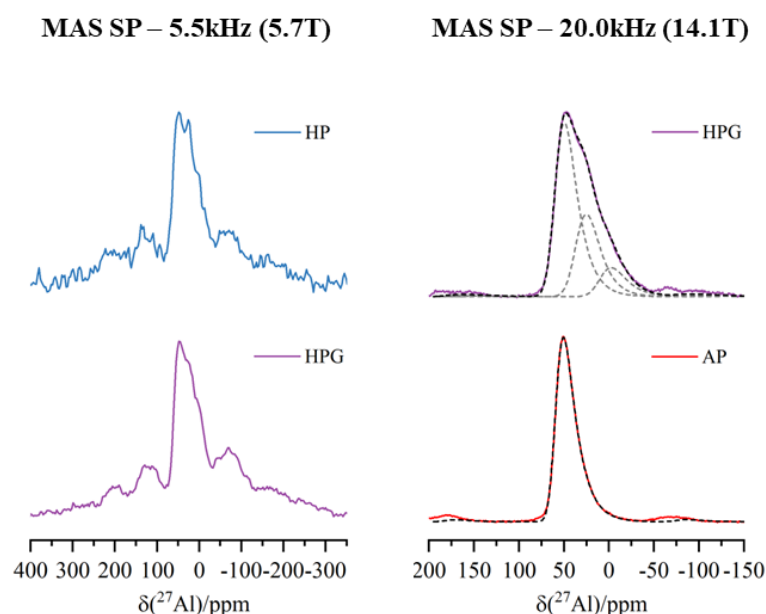


Figura 4 - Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR para o vidro SAB. À esquerda: espectros a 5.7T e 5.5kHz MAS antes (HP) e depois (HPG) da moagem da amostra. À direita: espectros a 14.1T da amostra HPG e do vidro AP (pressão ambiente). As linhas tracejadas indicam as componentes de curva simuladas, correspondendo a Al(IV), Al(V), e Al(VI).

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 3 - Análise dos espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR das amostras pressurizada/moída (HPG) e pressão ambiente (AP) do vidro SAB.  $\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}$  e  $\langle |C_Q| \rangle$  denotam os deslocamentos químicos isotrópicos e as magnitudes médias das constantes de acoplamento quadrupolar elétrico nuclear, respectivamente.

Amostra	$\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}(^{27}\text{Al})$ /ppm ( $\pm 0.1$ )	$\langle  C_Q  \rangle$ /MHz ( $\pm 0.2$ )	N /% ( $\pm 1$ )
HPG	9.9	8.16	58 Al(VI)
	36.3	7.56	30 Al(V)
	60.1	7.55	12 Al(IV)
AP	60.1	7.55	100 Al(IV)

Fonte: Elaborada pela autora

Os espectros para  $^{27}\text{Al}$  MAS-RMN são expostos na Figura 4, com os parâmetros de deconvolução apresentados na Tabela 3 acima. Pelos espectros a 5.7T, nota-se que o processo



de moagem da amostra não resulta em mudanças significantes em sua estrutura. Os espectros a 14.1T indicam que, enquanto a amostra não-pressurizada apresenta exclusivamente uma componente de Al(IV), para as amostras sujeitas à pressurização se identificam contribuições substanciais de alumínio em maiores coordenações (Al(V) e Al(VI)), resultando em um aumento do número de coordenação médio de 4.00 para 4.54. Este aumento é comparável com o já observado para vários aluminossilicatos pressurizados a altas temperaturas (4,6,9) e vidro de piropro pressurizado a frio (11).

### 3.1.3 Espectros de $^{11}\text{B}$ MAS-RMN

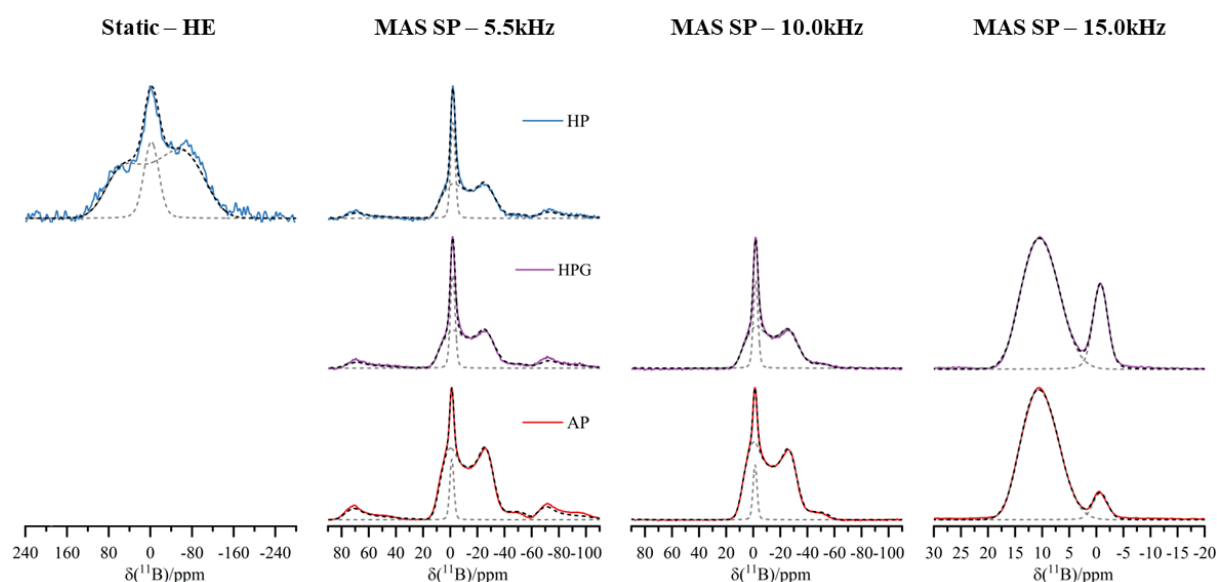


Figura 5 - Espectros estáticos e MAS-RMN de  $^{11}\text{B}$  dependentes do campo do vidro SAB. À esquerda: espectro estático da amostra HP; meio: espectros de pulso simples nas velocidades de 5.5 e 10kHz MAS-NMR das amostras HP, HPG e AP a 5.7T; à direita: espectros MAS-NMR a 15kHz e 14.1T; As componentes da deconvolução das curvas são mostrados por linhas tracejadas.

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 5 são apresentados os espectros para  $^{11}\text{B}$  MAS-RMN para diferentes campos, com os parâmetros de análise retratados na Tabela 4. Mais uma vez, não se observam mudanças significativas no formato de curva em relação à moagem da amostra (2ª coluna, medido a 5.7T). Nos vidros não pressurizados os átomos de boro são predominantemente encontrados na coordenação 3 ( $93 \pm 1\%$ ), indicando a preferência do alumínio para formar unidades aniônicas  $\text{AlO}_{4/2}^-$  (tetra-coordenadas) integrando a rede de silicato.

É importante notar que a pressurização a 25 GPa em temperatura ambiente resulta em um aumento significativo na componente  $N_4$ , de  $7 \pm 1\%$  para  $20 \pm 1\%$ , correspondendo a um

aumento no número médio de coordenação do boro de 3.07 para 3.20. A literatura relata aumentos comparáveis para diversos vidros de borato alcalino (6-10), embora esses vidros tenham sido pressurizados a temperaturas acima de  $T_g$  (pressurização a quente). Neste trabalho, apresentamos os primeiros dados para vidros pressurizados à temperatura ambiente (pressurização a frio), contribuindo para a compreensão desse fenômeno em condições mais próximas das aplicações práticas.

Tabela 4 - Análise dos espectros de  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR das amostras pressurizadas e à pressão ambiente do vidro SAB.  $\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}$ ,  $C_Q$  e  $\eta_Q$  denotam os deslocamentos químicos isotrópicos, as magnitudes médias das constantes de acoplamento quadrupolar elétrico nuclear e os parâmetros de assimetria do gradiente de campo elétrico, respectivamente.

Amostra	Campo (T)	Velocidade de Rotação	$N_4$	$\delta(^{11}\text{B}^4)$	FWHM	$N_3/\%$	$\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}(^{11}\text{B}^3)$	$C_Q/\text{MHz}$	$\eta_Q$	
			/% (±1)	/ppm (±0.5)	/ppm (±0.2)	(±1)	/ppm (±0.5)	(±0.05)	(±0.1)	
SAB	HP	5.7	Static	20	-2.0	33.9	80	14.6	2.72	0.3
		5.7	5.5kHz	19	-2.1	4.2	81	14.6	2.62	0.3
	HPG	5.7	5.5kHz	18	-1.8	4.2	82	14.7	2.62	0.3
		5.7	10.0kHz	19	-1.8	4.1	81	14.6	2.62	0.3
		14.1	15.0kHz	21	-0.8	3.2	79	15.0	2.62	0.3
	AP	5.7	5.5kHz	6	-1.2	3.6	94	15.0	2.62	0.2
		5.7	10.0kHz	7	-1.4	3.5	93	14.8	2.62	0.2
		14.1	15.0kHz	8	-0.7	3.2	92	15.0	2.62	0.2

Fonte: Elaborada pela autora

## 3.2 Composição MNBS

### 3.2.1 Espectros de $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN

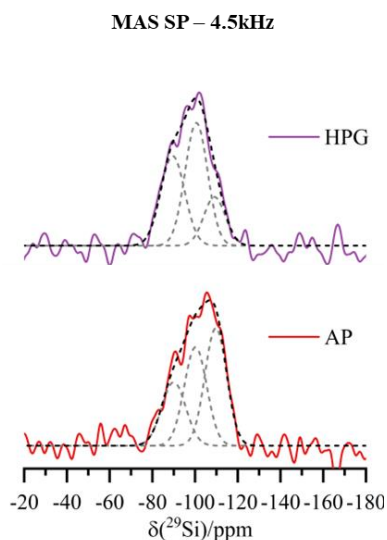


Figura 6 - Espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para as amostras pressurizadas e a pressão ambiente para o vidro MNBS.

Fonte: Elaborada pela autora

Novamente, os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN apresentados na Figura 6 foram submetidos à análise do deslocamento químico, determinado por meio de uma análise de primeiro momento ( $\delta_{\text{FM}}$ ), e à deconvolução em 3 componentes. Os valores obtidos, conforme apresentado na Tabela 5 abaixo, mostram uma concordância satisfatória entre si. Para o vidro AP, os parâmetros encontram-se em conformidade com os reportados em um estudo anterior para a mesma composição do vidro examinado. [23] Mais uma vez, destaca-se que a pressurização a frio resulta em um aumento significativo no deslocamento químico

(aproximadamente 3.5ppm). Esse aumento sugere possíveis cenários, tais como (a) o incremento das conexões Si-O-B, (b) um aumento significativo na formação de espécies NBO, ou (c) uma redução no ângulo de ligação Si-O-Si médio na amostra pressurizada.

Tabela 5 - Análise dos espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para as amostras pressurizadas e a pressão ambiente para o vidro MNBS.

Amostra	$\delta(^{29}\text{Si})$ /ppm ( $\pm 0.2$ )	FWHM /ppm ( $\pm 0.5$ )	N /% ( $\pm 2$ )	$\delta_{\text{avg}}$ /ppm ( $\pm 0.2$ )	$\delta_{\text{FM}}$ /ppm ( $\pm 1$ )
HPG	-109.1	12.0	18	-98.1	-97.9
	-100.6	12.4	46		
	-89.5	13.3	36		
AP	-109.7	12.0	40	-101.6	-101.1
	-100.2	12.4	35		
	-90.0	13.3	24		

Fonte: Elaborada pela autora

### 3.2.2 Espectros de $^{23}\text{Na}$ MAS-RMN

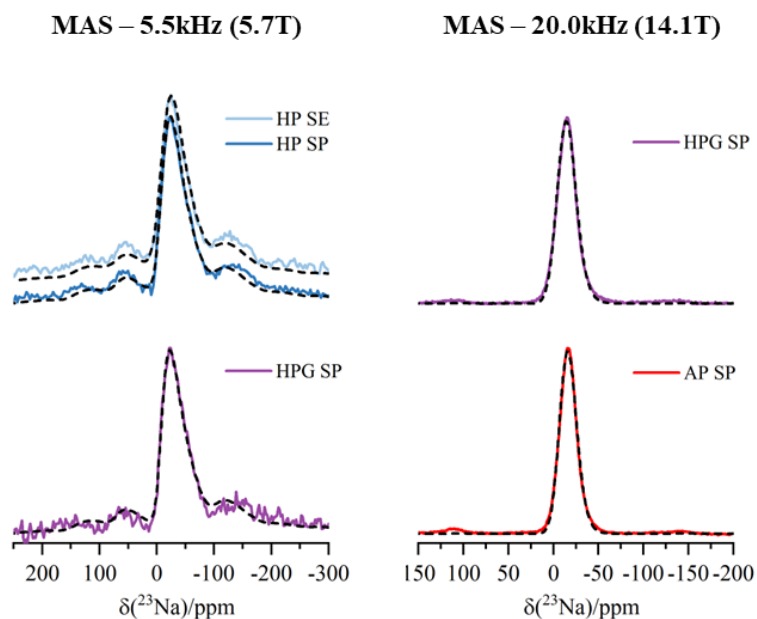


Figura 7 - Espectros de  $^{23}\text{Na}$  MAS-NMR dependentes do campo para o vidro MNBS. À esquerda: espectros a 5.7T (pulso simples, SP e spin echo, SE) antes (HP) e depois (HPG) da moagem da amostra. À direita: espectros a 14.1T da amostra HPG e do vidro AP (pressão ambiente). As linhas tracejadas indicam as componentes de curva simuladas pelo modelo Czijszek, com parâmetros listados na Tabela 6.

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 7 acima mostra os resultados para o núcleo de  $^{23}\text{Na}$  MAS-RMN para os campos de 5.7 e 14.1T. Como para o vidro SAB, não se notam efeitos pela moagem da amostra na estrutura (à esquerda na figura); as bandas laterais nos espectros, devidas à velocidade de rotação limitada, foram incorporadas na simulação por meio do modelo Czijszek. Os parâmetros detalhados na Tabela 6 indicam que o deslocamento químico isotrópico do  $^{23}\text{Na}$  apresenta valores menos negativos para a amostra pressurizada, em conformidade com a literatura (9). Essa observação é consistente com um encurtamento das distâncias Na-O, sugerindo uma redução no grau de covalência da ligação.

Tabela 6 - Análise dos espectros de  $^{23}\text{Na}$  MAS-NMR das amostras pressurizada/moída (HPG) e pressão ambiente (AP) do vidro MNBS.  $\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}$  e  $\langle |C_Q| \rangle$  denotam os deslocamentos químicos isotrópicos e as magnitudes médias das constantes de acoplamento quadrupolar elétrico nuclear, respectivamente.

Amostra	$\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}(^{23}\text{Na})$ /ppm ( $\pm 0.1$ )	$\langle  C_Q  \rangle$ /MHz ( $\pm 0.2$ )
HP SP - 5.5kHz (5.7T)	-6.1	2.55
HP SE - 5.5kHz (5.7T)	-6.2	2.56
HPG SP - 5.5kHz (5.7T)	-6.2	2.53
HPG SP - 20.0kHz (14.1T)	-7.9	2.49
AP SP - 20.0kHz (14.1T)	-10.2	2.36

Fonte: Elaborada pela autora

### 3.2.3 Espectros de $^{11}\text{B}$ MAS-RMN

Na Figura 8 são expostos os resultados para  $^{11}\text{B}$  MAS-RMN em diferentes campos. Neste caso, foi possível identificar duas componentes distintas tanto para as espécies tetra-coordenadas B(IV) quanto para as espécies tri-coordenadas B(III) no espectro medido a 14.1T (última coluna da figura), sendo que essa deconvolução é consistente com os espectros adquiridos a 5.7T. As duas componentes distintas  $\text{B}^4$  podem ser atribuídas a espécies tetra-coordenadas de boro com conectividade predominante de  $\text{B}^3$  (componente na alta-frequência) ou  $\text{Si}^4$  (componente na baixa-frequência), conforme discutido em detalhes em [29]. Na deconvolução, estas componentes são modeladas como gaussianas. A 5.7T, os deslocamentos químicos (em ppm) são levemente mais negativos que a 14.1T, sugerindo uma pequena contribuição de um deslocamento quadrupolar de segunda ordem. [28] Devido ao alargamento concomitante que ocorre devido a estas interações quadrupolares de segunda ordem, a resolução em 5.7T é insuficiente para resolver as contribuições distintas destes dois ambientes  $\text{B}^4$ . Em relação às espécies tri-coordenadas do boro, as duas contribuições distintas com os deslocamentos químicos isotrópicos em torno de 17-18ppm e 14-15ppm são evidentes nos espectros a 14.1T, e a mesma deconvolução resulta em um bom ajuste para os dados experimentais a 5.7T. Os parâmetros correspondentes são apresentados na Tabela 7 abaixo, que se mostram de acordo com um estudo anterior da mesma composição (23).

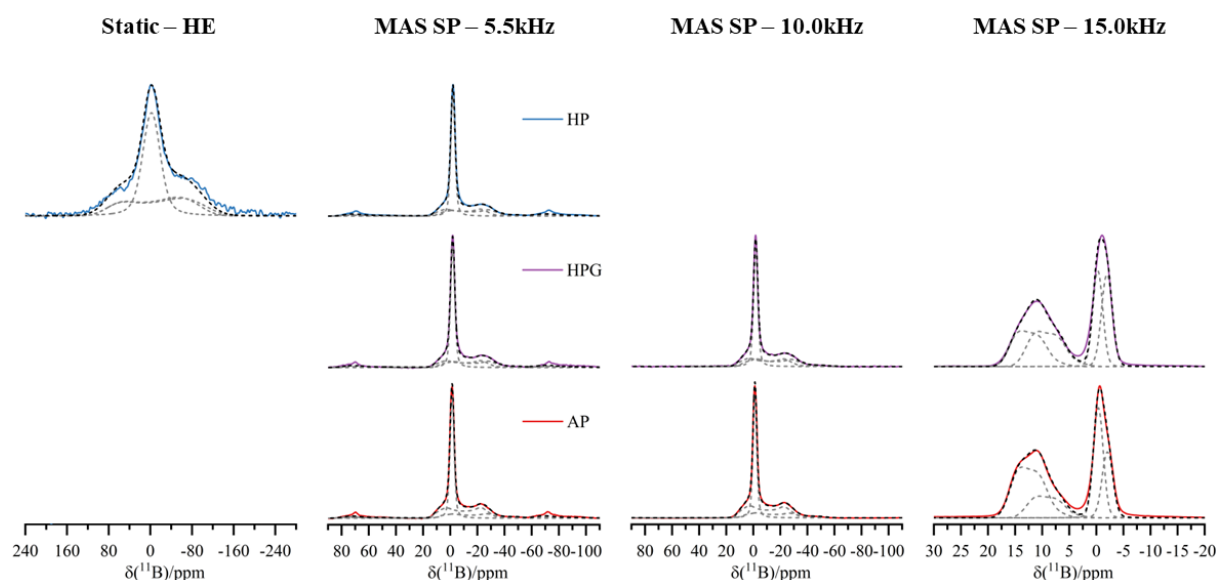


Figura 8 - Espectros estáticos e MAS-RMN de  $^{11}\text{B}$  dependentes do campo do vidro MNBS. À esquerda: espectro estático da amostra HP; meio: espectros de pulso simples nas velocidades de 5.5 e 10kHz MAS-NMR das amostras HP, HPG e AP a 5.7T; à direita: espectros MAS-NMR a 15kHz e 14.1T; As componentes da deconvolução das curvas são mostrados por linhas tracejadas.

Fonte: Elaborada pela autora

**Tabela 7** - Análise dos espectros de  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR das amostras pressurizadas e à pressão ambiente do vidro MNBS.  $\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}$ ,  $C_Q$  e  $\eta_Q$  denotam os deslocamentos químicos isotrópicos, as magnitudes médias das constantes de acoplamento quadrupolar elétrico nuclear e os parâmetros de assimetria do gradiente de campo elétrico, respectivamente.

Amostra		Campo (T)	Velocidade de Rotação	$N_4$ /% (±1)	$\delta(^{11}\text{B}^4)$ /ppm (±0.5)	FWHM /ppm (±0.2)	$N_3$ /% (±1)	$\delta_{\text{iso}}^{\text{cs}}(^{11}\text{B}^3)$ /ppm (±0.5)	$C_Q$ /MHz (±0.05)	$\eta_Q$ (±0.1)
MNBS	HP	5.7	Static	46	-2.1	40.1	27	14.0	2.74	0.3
							27	17.0	2.64	0.2
		5.7	5.5kHz	46	-2.0	3.8	27	14.8	2.70	0.3
							27	17.8	2.59	0.2
	HPG	5.7	5.5kHz	46	-1.8	3.8	27	14.8	2.70	0.3
							27	17.8	2.60	0.2
		5.7	10.0kHz	46	-1.8	3.8	27	14.8	2.70	0.3
							27	17.8	2.60	0.2
		14.1	15.0kHz	22	-1.9	2.4	28	14.1	2.69	0.3
				23	-0.3	2.2	27	17.1	2.61	0.2
	AP	5.7	5.5kHz	44	-1.3	3.6	17	14.7	2.65	0.3
							39	17.7	2.60	0.2
		5.7	10.0kHz	44	-1.2	3.4	17	14.7	2.65	0.3
							39	17.7	2.60	0.2
		14.1	15.0kHz	27	-2.0	2.4	17	14.0	2.65	0.3
				17	-0.4	2.2	39	17.0	2.60	0.2

Fonte: Elaborada pela autora

O sítio predominante em torno de 17-18ppm (39%) é atribuído a componentes  $\text{B}^3$  contidas em estruturas anelares, enquanto o sítio em torno de 14-15ppm (17%) pertence a unidades  $\text{B}^3$  que não participam destas estruturas. A fração  $N_4$  de espécies de boro tetra-coordenadas é 43%, significativamente menor do que o previsto pelo modelo de Dell, Yun e Bray ( $N_4 = 69\%$ ) para um vidro borossilicato de sódio com uma razão modificador/formador de rede de 1:1 (30). Estes resultados indicam que  $\text{MgO}$  não pode ser considerado um modificador de rede equivalente a  $\text{Na}_2\text{O}$ , já que o primeiro mostra um potencial iônico muito mais forte (31). Este efeito também foi observado para o vidro de composição  $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$  (32).

A pressurização a frio do vidro promove alterações substanciais nos parâmetros espectroscópicos do  $^{11}\text{B}$ . Em consonância com um estudo anterior realizado em borossilicatos de sódio sem  $\text{MgO}$  na composição, verifica-se um aumento significativo na fração de unidades  $\text{B}^3$  que não incorporam estruturas anelares (13). No que diz respeito às unidades tetra-coordenadas, não foi identificado nenhum aumento na componente  $N_4$  além dos limites do erro experimental — um resultado que contrasta com a situação observada no vidro SAB mencionado anteriormente. Além disso, diverge do observado em três vidros borossilicatos de

sódio, nos quais foram observados decaimentos pequenos a moderados em  $N_4$  em resposta à pressurização a frio (13). Em suma, esses resultados indicam que, enquanto os aluminossilicatos respondem consistentemente com um aumento no número médio de coordenação de  $^{27}\text{Al}$  durante a pressurização a frio (ou a quente), as mudanças no número médio de coordenação de boro em vidros borossilicatos são altamente dependentes da composição específica do vidro.





#### 4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, a espectroscopia de RMN de estado sólido desempenhou um papel crucial ao proporcionar insights esclarecedores sobre as mudanças estruturais decorrentes da compressão a 25GPa em temperatura ambiente das amostras em estudo. Os resultados revelam que o núcleo de  $^{29}\text{Si}$  manifesta comportamento semelhante para ambas as composições. No caso do vidro SAB, a pressurização resulta em aumentos significativos nos números médios de coordenação do boro e do alumínio. No vidro MNBS, observa-se um deslocamento de  $\delta_{\text{iso}}$  para o núcleo de  $^{23}\text{Na}$  e mudanças nas unidades B(III) de boro (com um aumento nas unidades não participantes de estruturas anelares), enquanto nenhuma alteração significativa foi observada nas unidades B(IV), dentro dos limites do erro experimental, em contraste com as amostras SAB.

Estes resultados implicam que as amostras são altamente sensíveis à composição, sugerindo a presença de múltiplos mecanismos de fluxo plástico sob pressão. A diferenciação nas mudanças estruturais entre as duas amostras pode ser considerada como a razão subjacente aos distintos valores de resistência à formação de trincas (CR) nos vidros, onde o vidro SAB, sujeito a mudanças estruturais mais pronunciadas, apresenta maior resistência à formação de trincas (CR de 1200gf) em comparação com o vidro MNBS (CR de 700gf). Em conclusão, em concordância com proposta anterior (18), pode-se afirmar que a conversão de B(III) em B(IV) e de Al(IV) em Al(V) e Al(VI) emerge como o mecanismo de estabilização de vidro mais relevante em processos envolvendo vidros altamente resistentes à formação de trincas.



## 5 AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que contribuíram de maneira significativa para a realização desta monografia. Primeiramente, ao meu orientador Prof. Dr. Hellmut Eckert, pela orientação valiosa, apoio constante e pela riqueza de conhecimento compartilhada ao longo deste período. Agradeço também à minha colaboradora e mentora Dra. Millena Logrado, por todos os ensinamentos e treinamento necessários para que eu conduzisse a pesquisa e o profundo laço de amizade desenvolvido através desta. Meus agradecimentos se estendem aos Prof. Dr. Marcos de Oliveira e Dr. Henrik Bradtmüller, pelo apoio incansável e colaboração dentro do laboratório e fora dele. Ainda, agradeço a todos os colegas de grupo, cujas discussões enriquecedoras e colaboração em diversas frentes foram inestimáveis neste período. Por fim, gostaria de expressar minha gratidão à empresa Nippon Electric Glass pelo fornecimento das amostras, colaboração e apoio financeiro nesta pesquisa. Agradeço ainda o financiamento do Centro de Pesquisa, Tecnologia e Ensino em Materiais Vítreos (CeRTEV, processo FAPESP número 2013/07793-6), e o apoio da FAPESP através de Bolsa de Iniciação Científica, processo 2021/08871-7.



## REFERÊNCIAS

- 1 MACKENZIE, J. D. High-pressure effects on oxide glasses: III, densification in non-rigid state. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, p. 76-80, 1964.
- 2 MACKENZIE, J. D. High-pressure effects on oxide glasses: I, densification in rigid state. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, p. 461-470, 1963.
- 3 DU, T. et al. Oxide glasses and pressure: recent insights from experiments and simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 131, p.170901, 2022.
- 4 ALLWARDT, J. R. *et al.* Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses. **American Mineralogist**, v. 90, p. 1212-1222, 2005.
- 5 BRAZHKIN, V. V. *et al.* Nature of the structural transformations in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass under High Pressure. **Physical Review Letters**, v. 101, 2008, p. 03572.
- 6 LEE, S. K. Effect of pressure on structure of oxide glasses at high pressure: insights from solid-state NMR of quadrupolar nuclides. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 38, p. 45-57, 2010.
- 7 WONDRACZEK, L. *et al.* Structure-energy map of alkali borosilicate glasses: effects of pressure and temperature. **Physical Review B**, v. 76, p.014202, 2007.
- 8 SMEDSKJAER, M. M. *et al.* Irreversibility of pressure induced boron speciation change in glass. **Scientific Reports**, v. 4, p. 3770, 2014.
- 9 KAPOOR, S. *et al.* Pressure-induced densification of oxide glasses at the glass transition. **Frontiers in Materials**, v. 4, p. 00001, 2017.
- 10 LEE, S. K. *et al.* Probing medium-range order in oxide glasses at high pressure. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, p. 1330-1338, 2021.
- 11 LEE, S. K. *et al.* Degree of permanent densification in oxide glasses upon extreme compression up to 24 GPa at room temperature. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, p. 2917-2924, 2020.
- 12 LI, S. *et al.* Coordination Changes in densified aluminate glass upon compression up to 65 GPa: A view from solid-state nuclear magnetic resonance. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, 2023, p. 2078-2086.
- 13 LOGRADO, M. *et al.* Densification of sodium borosilicate glasses at ambient temperature: structural investigations by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman scattering. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, p. 4471–4481, 2023.
- 14 JANUCHTA, K. *et al.* Discovery of ultra-crack-resistant oxide glasses with adaptive networks. **Chemistry of Materials**, v. 29, 2017, p. 5865-5876.
- 15 GROSS, T. M. *et al.* Vickers indentation cracking of ion-exchanged glasses: quasi-static vs. Dynamic contact. **Frontiers in Materials**, v. 4, p. 4, 2017.

16 JANUCHTA, K. *et al.* Indentation deformation in oxide glasses: quantification, structural changes, and relation to cracking. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, p. 100007, 2019

17 KATO, Y. *et al.* Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, 2010, p. 1768-1773.

18 KATO, Y. *et al.* Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on crack initiation under Vickers indentation test. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, 2010, p. 792-798.

19 DETERS, H. **Magnetic resonance studies of rare-earth containing aluminoborate glasses and ceramics**. 2011. 184. Dissertation, Westfälische, Wilhelms-Universität, 2011

20 OLIVEIRA JUNIOR, M. **Ambientes de coordenação de heteropolioxometalatos de Keggin em xerogéis fotocrômicos analisados por espectroscopia de RMN e RPE em sólidos**. 2014. 178 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

21 MAJUMDAR, R. D. A Nuclear Magnetic Resonance spectroscopic investigation of the molecular structure and aggregation behavior of asphaltenes. 2015, 280p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department Chemistry and Biochemistry, University of Lethbridge, Lethbridge, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.4929.5765.

22 WONG, Y. T. A.; BRYCE, D. L. Recent Advances in <sup>11</sup>B Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Crystalline Solids. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 93, p. 213-279, 2018. DOI: 10.1016/bs.arnmr.2017.08.005.

23 BRADTMÜLLER, H. *et al.* Structural Origins of Crack-Resistance in Magnesium Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid State NMR. **Journal of Physical Chemistry**, v. 123, 2019, p. 14941-14954.

24 KAWAI, N. *et al.* The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split-sphere apparatus. **Review of Scientific Instruments**, v. 41, p. 1178-1181. 1970.

25 OSADA, K. *et al.* Transition in deformation mechanism of aluminosilicate glass at high pressure and room temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, p. 6755-6763, 2020.

26 VAN MEERTEN, S. G. J.; FRANSSSEN, W. M. J.; KENTGENS, A. P. M. ssNake: a cross-platform open-source NMR data processing and fitting application. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 301, p. 56-66, 2019.

27 D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; FRETIGNY, C.; MASSIOT, D. MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: the Czjzek model. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 192, p. 244-251, 2008.

28 FREUDE, D.; HAASE, J. Quadrupole effects in solid-state NMR: basic principles and experimental techniques for nuclei with half-integer spins. **NMR Basic Principles and Progress**, v. 29, p. 1-90, 1993.

- 29 SAINI, R. *et al.* Correlating sulfur solubility with short-to-intermediate range ordering in the structure of borosilicate glasses. **Journal of Physical and Chemistry. C**, v. 126, p. 655-674, 2022.
- 30 DELL, W. J. *et al.*  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses of high soda content. **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 58, p. 1-16, 1983.
- 31 LOGRADO, M. *et al.* Structure-Property Relations in Crack Resistant Alkaline Earth Aluminoborosilicate Glasses Studied by Solid State NMR. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, p. 2250-2267, 2021.
- 32 KIM, K. S.; BRAY, P. J. B-11 NMR studies of glasses in the system  $\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ . **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 15, p. 47-51, 1974.