

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Propriedades físicas de vidros $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Marina Heleno Fernandes de Paula

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Rio Claro (SP)

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

MARINA HELENO FERNANDES DE PAULA

Propriedade físicas de vidros Sb_2O_3 - P_2O_5

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP
2012

621 Paula, Marina Heleno Fernandes de
P324p Propriedades físicas de vidros Sb₂O₃-P₂O₅ / Marina
Heleno Fernandes de Paula. - Rio Claro : [s.n.], 2012
55 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Ervino Carlos Ziemath

1. Física aplicada. 2. Condutividade elétrica em vidros. 3.
Microdureza Vickers. 4. Módulos elásticos. 5. Coeficiente de
dilatação térmica. 6. Temperaturas características. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

MARINA HELENO FERNANDES DE PAULA

Propriedades físicas de vidros $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath (orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof^a. Dr^a. Lygia Christina de Moura Walmsley

Rio Claro, 05 de novembro de 2012.



Marina Heleno F. de Paula

(aluna)



Ervino Carlos Ziemath

(orientador)

DEDICATÓRIA

Ao meu tio, Paulo, pelo grande físico que ele teria sido, com certeza.

AGRADECIMENTOS

A pluralidade de um ser humano se reflete em suas múltiplas facetas e floresce a cada instante, a cada nova experiência que surge, escrevendo de maneira única uma poesia que nos descreve por inteiro. Em nome dessas múltiplas facetas, meus agradecimentos ficam expressos em poucas linhas a cada uma das pessoas que tanto contribuíram para a realização deste trabalho e também marcaram na minha vida na Universidade.

A minha família agradeço simplesmente por me fazerem tão feliz e por me apoiarem incondicionalmente nas minhas escolhas. Como parte da minha família, mas em especial, agradeço ao homem que eu amo, Manoel Vinícius, por secar minhas lágrimas e segurar firme em minha mão, por me fazer acreditar no meu potencial como profissional e pesquisadora, por incitar minha crítica e me fazer querer ser sempre o meu melhor. O meu melhor, hoje, é ser digna de estar ao lado dessa pessoa.

Como irmã agradeço aos amigos da faculdade, em especial Obama, Cris, Olivia, Bapt e Barbara por tantas noites em claro estudando, por tantas noites em claro conversando. Sem dúvida a maior parte do meu aprendizado na faculdade se deu fora de uma sala de aula, ao lado de vocês.

Como aluna, minha profunda gratidão, respeito e admiração por todos os professores que participaram direta ou indiretamente do curso de graduação em física. Estes profissionais serão sempre referências para mim. Agradeço também aos técnicos e a toda a equipe que tornou este trabalho possível, incluindo a FAPESP, que por um ano financiou este projeto e viabilizou grande parte desta pesquisa.

Como amiga e colega de trabalho, agradeço aos alunos de mestrado Igor Fier, Carlos Awano, Maria Luiza Braunger e Carlos Escanhoela, por todo o suporte que sempre me deram na realização do trabalho, pelos conselhos e pelo exemplo que são.

Como artista minha profunda gratidão a todos os amigos e integrantes da Cia Éxciton e da Orquestra Sinfônica de Rio Claro, por alimentarem meu espírito, libertarem minha alma, por transformarem minha vida neste último ano. A conclusão deste trabalho só foi possível porque estas pessoas trouxeram novas inspirações para

minha vida, e me fizeram perceber que se há uma verdadeira arte no mundo, essa arte é a física. Dedico a eles estas poucas linhas escritas e as muitas linhas que escreveremos juntos ao longo dos próximos anos. Por hora basta meu sincero “Eu preciso muito de vocês”.

Orientar significa dar rumo a, guiar. Quando ha mais de três anos atrás me dirigi a sala de um docente buscando uma Iniciação Científica não sabia que estava prestes a dar o maior passo na minha formação acadêmica. Hoje posso afirmar que mais da metade do meu entendimento como bacharela se deu dentro do laboratório. Elaborar um TCC foi mais do que cumprir mais um trabalho para a faculdade. Este trabalho representa uma síntese do meu aprendizado conceitual, prático e crítico. Ainda que os caminhos desta vida me afastem ou aproximem da carreira acadêmica, termino o curso de Bacharelado em Física ciente de este é só um começo, mas que até este ponto eu fui guiada, e ao guia, Professor Ervino, eu agradeço por isso.

Se Deus não joga dados, então agradeço a Ele também, que me surpreender constantemente com seus planos. Probabilidades ou não, fato é que tudo aconteceu e continua a acontecer da forma certa, no instante preciso.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados experimentais de algumas propriedades físicas de vidros de fosfato de antimônio com composições $(x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0.75, 0.85, 0.90$). Foram investigadas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas: densidade, módulos elásticos (módulo de Young e coeficiente de Poisson), microdureza Vickers, coeficiente de expansão térmica, temperatura de transição vítrea, índice de refração e condutividade elétrica (apenas para $x=0.75$). Não houve indícios de condutividade eletrônica por saltos bipolarônicos. Medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram que durante a fusão do vidro ocorre a volatilização de Sb_2O_3 .

Palavras-chave: Condutividade elétrica em vidros; Microdureza Vickers; Módulos elásticos; Coeficiente de dilatação térmica; Temperaturas características.

ABSTRACT

This work presents experimental results of some physical properties of antimony phosphate glasses with compositions $(x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0.75, 0.85, 0.90$). Mechanical, thermal, optical and electrical properties were investigated: density, elastic moduli (Young's moduli and Poisson's ratio), Vickers microhardness, coefficient of thermal expansion, glass transition temperature, refractive index and electrical conductivity (for $x = 0.75$). There was no evidence of electronic conductivity by bipolaron hopping. Measurements of energy dispersive spectroscopy (EDS) showed that volatilization of Sb_2O_3 takes place during the glass melting.

Key-words: Electrical conductivity in glasses; Vickers microhardness; Elastic moduli; coefficient of thermal expansion; Characteristics temperatures.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	13
2.1. Densidade	13
2.2. Módulos elásticos	13
2.3. Microdureza Vickers	14
2.4. Dilatometria.....	15
2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	16
2.6. Índice de Refração	16
2.7. Espectroscopia de Impedância.....	17
2.8. Medidas dielétricas.....	20
2.9. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. Sintetização dos vidros e preparação das amostras.....	22
3.2. Medidas das propriedades mecânicas	24
3.3. Medidas de propriedades térmicas	26
3.3.1. Dilatometria.....	26
3.3.2. DSC.....	27
3.4. Índice de refração	28
3.5. Espectroscopia de impedância e medidas de capacitância.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1. Resultados.....	31
4.1.1. Durabilidade Química	31
4.1.2. Densidade, microdureza e módulos elásticos.....	32

4.1.3. Índice de refração, dilatométrica e DSC.....	34
4.1.4. Medidas elétricas.....	36
4.2. Discussão	45
5. CONCLUSÕES	49
6. BIBLIOGRAFIA.....	50

1. INTRODUÇÃO

Vidros em geral são conhecidos como bons isolantes elétricos. Dependendo de sua composição, no entanto, estes materiais podem apresentar condutividade elétrica de origem iônica ou eletrônica.

Para haver condutividade iônica, o arranjo estrutural do vidro deve favorecer a mobilidade do cátion ou do ânion que, submetido a um campo elétrico de corrente alternada, tenha energia suficiente para saltar de um sítio a outro dentro da estrutura do material. Vidros soda-cal-sílica apresentam condutividade elétrica devido à mobilidade dos cátions Na^+ [1], e tem sua condutividade alterada conforme o sódio é substituído por outros cátions [2]. São denominados condutores superiônicos os materiais que possuem cátions com raios iônicos reduzidos e ânions com raios iônicos elevados e alta polarizabilidade eletrônica [3].

Para a maioria dos condutores iônicos existe a dependência da condutividade com a temperatura, $\sigma(T)$, que pode ser apresentada por uma equação do tipo Arrhenius [4]:

$$\sigma(T) = A e^{\frac{-E_{\sigma}}{k_B T}} \quad , \quad (1)$$

onde E_{σ} é a energia de ativação para a condutividade elétrica, k_B é a constante de Boltzmann e A é uma constante que representa a condutividade elétrica para temperaturas muito elevadas. Para vidros semicondutores, no entanto, o termo E_{σ} varia com a temperatura, tornando a equação mais complicada.

Se não houver mobilidade do íon como um todo, mas estiverem presentes no material dois íons adjacentes com diferentes estados de valência, Mi^{+a} e Mi^{+b} , sendo $a < b$, é possível que haja condutividade eletrônica proveniente da transferência de elétrons entre eles [5]. Mi^{+b} é interpretado como um sítio vazio que pode acomodar um elétron, e Mi^{+a} um sítio ocupado pelo elétron. A energia de ativação para que o processo de condução eletrônica ocorra deve ser suficientemente grande para o elétron vencer não só a distância entre os cátions $a+$ e $b+$ [6,7], como também a força

elétrica relacionada com a polarização em torno do sítio Mi^{+a} causada pela presença do elétron de condução. A estrutura nas vizinhanças desse elétron sofre deformação com a polarização e surge um potencial auto-induzido atuando sobre o ele. O conjunto do elétron de condução e a nuvem de polarização estrutural associada é denominado 'polaron' [8-10].

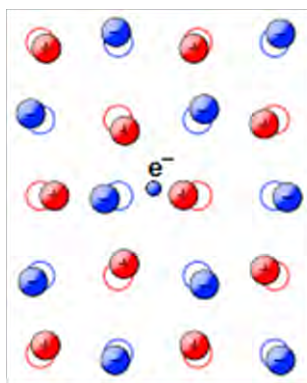


Figura 1. Esquema de um polaron: um elétron de condução na estrutura do material repele os íons negativos e atrai os positivos.

A concentração de cátions com menor estado de valência influencia acentuadamente na condutividade, pois, havendo vários cátions Mi^{a+} , a distância entre os íons deve diminuir e por consequência a energia de ativação também deve ser menor. Nesse caso, as teorias para a condutividade consideram a razão C entre os cátions no estado de valência mais baixo, Mi^{a+} , e a concentração total dos cátions [8]:

$$C = \frac{[M_i^{a+}]}{[M_i^{a+} + M_i^{b+}]} = \frac{[M_{i_{\text{reduzido}}}]}{[M_{i_{\text{total}}}]}, \quad (2)$$

Vidros que apresentam condutividade eletrônica são denominados semicondutores amorfos. Um exemplo disso são os vidros vanadatos, com elevado teor de V_2O_5 , que apresentam vanádio nos estados V^{5+} e V^{4+} [11,12].

O antimônio é outro elemento que pode ser encontrado nos estados de valência +3 e +5, podendo apresentar condutividade eletrônica através de saltos bipolarônicos

('bipolaron hopping'), ou seja, a transferência simultânea de dois elétrons entre os íons. Dutta e Day [13] observaram, em amostras de borossilicatos (12% Sb_2O_3), um pico de corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC) atribuída aos saltos bipolarônicos entre os cátions antimônio, quando o vidro foi submetido a uma temperatura próxima de 300 K. Acima desta temperatura a condutividade é atribuída à mobilidade dos íons Na^+ . Datta et al. [14] apresenta resultados de condutividade ac em vidros $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(x-1)}$, com $0.03 < x < 0.2$, ou seja, baixa concentração de antimônio. Para a maior concentração de Sb corresponde a maior condutividade eletrônica, também atribuída a saltos bipolarônicos em temperaturas superiores a 270 K.

Alguns dos fatores que podem afetar a condutividade elétrica em vidros de óxidos são: condições de fusão, atmosfera ambiente, taxa de resfriamento e concentração do óxido de metal de transição no vidro [1]. O comportamento termicamente ativado da condutividade elétrica do antimônio também é a justificativa encontrada por Tigau et al. [15] em seu estudo com filmes finos policristalinos de Sb_2O_3 , e apresenta ainda uma dependência da condutividade em função da espessura dos filmes. Outras referências trabalham com vidros de fosfato de antimônio contendo também outros óxidos formadores, aos quais é atribuída a condutividade elétrica [16-18]. Chowdari e Akhter [16] e Muruganandam e Seshasayee [17] apresentam alguns resultados para vidros de fosfato de antimônio e lítio.

Little Flower et al. [19] investiga propriedades estruturais de vidros $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com MoO_3 . Outros vidros dopados com óxidos também foram estudados segundo propriedades estruturais [20,21]. Existem também trabalhos a respeito de propriedades óticas e fotossensíveis de vidros $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [22-24]. Além de propriedades elétricas, não se encontra literatura a respeito de propriedades mecânicas, como dureza e módulos elásticos, nem quanto ao coeficiente dilatação térmica de vidros de fosfato de antimônio não dopados [25,26].

No presente trabalho são apresentados resultados experimentais de algumas propriedades mecânicas, óticas e elétricas de vidros $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Densidade

Para obtenção da densidade dos vidros foi empregado o princípio de Arquimedes. O método consiste em suspender a amostra por um fio muito fino de espessura desprezível, e imergi-la até quase a metade de um recipiente com água sobre uma balança. Dessa forma é medida a massa do fluido deslocada pela amostra, m_f . Sabendo-se a massa da amostra, m_v , e a densidade do fluido à temperatura ambiente, ρ_f , encontra-se a densidade do vidro através da equação (3):

$$\rho_v = \frac{m_v}{m_f} \rho_f \quad (3)$$

2.2. Módulos elásticos

O método pulso-eco é um tipo de ensaio não destrutivo para a caracterização de materiais quanto à suas propriedades elásticas. Neste método utilizam-se transdutores de 10 MHz e amostras com superfícies paralelas e levemente rugosas, e ~1,5 mm de espessura. São determinadas as velocidades acústicas longitudinal, v_L , e transversal, v_T , [27,28]:

$$v_{L,T} = \frac{2l}{t_{L,T}} \quad , \quad (4)$$

onde l é a espessura da amostra e $t_{L,T}$ o tempo de deslocamento (ida e volta) dos pulsos mecânicos através da amostra.

Para o cálculo do módulo de Young, E , e do coeficiente de Poisson, ν , são utilizados parâmetros anteriormente definidos relacionados pelas equações (5) e (6), respectivamente:

$$E = \rho_v v_T^2 \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 - v_T^2} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2(v_L^2 - v_T^2)} \quad (6)$$

Essas duas grandezas possibilitam o cálculo dos módulos de cisalhamento, G , e volumétrico, K :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (7)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (8)$$

2.3. Microdureza Vickers

A dureza é a medida da deformação plástica de materiais, e, portanto, uma medida de resistência mecânica [1]. O método de indentações Vickers consiste em aplicar sobre a superfície do material uma carga P mediante um indentador de diamante em formato de pirâmide com base quadrada. Este processo é realizado em um microdurômetro semi-automático (Fig. (7.b)) . Observações ao microscópio ótico (Fig. (7.b)) permitem medir o comprimento das diagonais, d , dessas impressões feitas no material. A microdureza, H_v , é dada por:

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (9)$$

Sendo a constante da equação (9) adimensional, e utilizando P em kg e d em mm, o resultado deve ser multiplicado por $9,81 \text{ m/s}^2$ para que a dimensão da dureza seja GPa. A análise desses valores, para um mesmo vidro, pode ser feita através de um gráfico $P \times d^2$, cujo coeficiente angular é proporcional a H_v [29].

Outra forma de obter o valor da dureza é utilizando uma fórmula teórica (10), relacionando o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do material [30]:

$$H = \frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)} \quad (10)$$

2.4. Dilatometria

Dilatação significa o aumento de volume sob a ação de calor [1]. O coeficiente de dilatação, α , é uma grandeza característica do material, e pode ser medida em termos da expansão térmica linear do material, medindo-se a variação no comprimento da amostra em função da temperatura. As curvas dilatométricas são funções da variação do comprimento da amostra com a temperatura, e podem ser ajustadas pela equação (11), onde Δl é a dilatação linear, l_0 é o comprimento inicial da amostra e ΔT o intervalo de temperatura medido. O coeficiente de dilatação linear do material é o coeficiente angular dessa equação.

$$\Delta T \alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (11)$$

Se a amostra a ser medida tiver um comprimento muito pequeno para ser inserida no equipamento, as medidas podem ser feitas com duas peças em série, como um cilindro da amostra de vidro sobreposto a um cilindro de cerâmica. Os comprimentos de cada peça (l_v e l_c) devem ser bem definidos, e somados resultam no l_0 da equação (11). O coeficiente de expansão térmica medido, portanto, é o do sistema vidro-cerâmica, α_{vc} . O α_v do vidro é retirado da equação:

$$l_0\alpha_{vc} = l_v\alpha_v + l_c\alpha_c \quad (12)$$

Note-se que, para haver a igualdade (12), segundo a equação (11), o intervalo de temperatura considerado nas medidas de α_{vc} e α_c deve ser o mesmo.

2.5. DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica experimental que permite, através de termoanálises, medir a quantidade de calor absorvido ou liberado pela amostra em função de uma temperatura aplicada pelo equipamento.

É realizada a medida do fluxo de calor absorvido ou emitido pela amostra contida em um pequeno cadinho metálico (amostra) em relação a um cadinho vazio (referência). O equipamento ajusta automaticamente a temperatura da célula da amostra para que esta esteja sempre igual à temperatura da célula de referência. Registra-se um sinal que é proporcional à diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência. Através do gráfico de Sinal de DSC vs. temperatura, é possível extrair informações a respeito de variações químicas e físicas de materiais segundo processos endotérmicos e exotérmicos, como temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura de cristalização, T_x , e temperatura de fusão do material, T_f .

2.6. Índice de refração

A determinação aproximada do índice de refração do vidro para a luz visível pode ser feita através de um método muito simples utilizando microscópio ótico com luz branca incidente. Visto que o material é transparente, pode-se medir a distância, S , entre um ponto na superfície do vidro e a sua imagem refratada pelo vidro.

$$S = t \left(1 - \frac{1}{n} \right) , \quad (13)$$

onde t é a espessura da amostra e n o índice de refração do material. Esta técnica foi utilizada pelo fato de o índice de refração destes vidros ser superior a 1.8, que é o valor limite para a utilização de um refratômetro Abbe, disponível em nosso laboratório.

2.7. Espectroscopia de impedância

O impedancímetro (Solartron) possibilita aplicar campos elétricos alternados com frequência f entre 10 e 10^6 Hz, e tensão de 1 V. O equipamento pode fornecer diretamente pares de valores, como por exemplo as partes real e imaginária da impedância (Z' e Z''), ambas dependentes da frequência. Se a impedância da amostra for tão alta quanto a impedância de entrada do aparelho, as medidas realizadas em frequências muito baixas estarão sujeitas a muito ruído. Do contrário, o equipamento fornece bons resultados e a condutividade do material pode ser determinada.

A amostra pode ser representada por um circuito RC paralelo, onde R e C são considerados componentes ideais. Neste caso, as componentes real e imaginária da impedância complexa, $Z^* = Z' + jZ''$, são calculadas a partir de:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad . (14)$$

Desenvolvendo, tem-se:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} (1 - j\omega RC) \quad . (15)$$

O termo

$$\omega RC = \frac{1}{\text{tg}\delta} \quad , (16)$$

onde $\text{tg}\delta$ é conhecido com o fator de dissipação, sendo δ o ângulo necessário para que a defasagem entre a tensão e a corrente seja de 90° . Dessa forma, as partes real e imaginária da impedância (eq. (15)) são, respectivamente:

$$Z = |Z^*| \cos\delta = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (17.a)$$

$$Z = |Z^*| \text{sen}\delta = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (17.b)$$

Gráficos de $-Z''$ em função de Z' fornecem semicírculos, como mostrado esquematicamente na Figura 2. A resistência $R(T)$ da amostra é determinada na intersecção do semi-círculo com a abscissa (eixo Z'), ou seja, é o valor de Z' (ω) quando $Z''(\omega) = 0$. Assim, a condutividade no regime dc, σ_{dc} , para uma determinada temperatura é dada pela relação:

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{1}{R(T)} \frac{d}{A}, \quad (18)$$

onde d e A são a espessura da amostra e a área dos eletrodos, respectivamente.

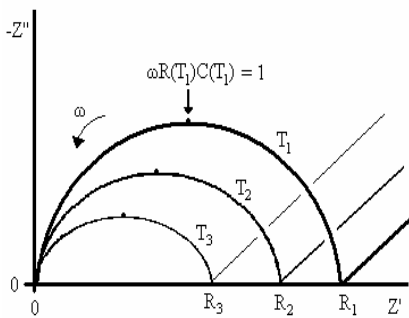


Figura 2. Representação esquemática de gráficos complexos de $Z'' \times Z'$ para um vidro em função da frequência e da temperatura ($T_3 > T_2 > T_1$).

Uma vez obtidos os valores de σ_{dc} para diferentes temperaturas, pode-se construir um gráfico de $\ln \sigma_{dc} \times T^{-1}$ que, se resultar em uma reta, indica que a condutividade tem um comportamento arrheniano (eq. (1)). A equação desta reta será:

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E}{k_B} \frac{1}{T}, \quad (19)$$

e o seu coeficiente angular é $-E/k_B$, de modo que é possível calcular E .

A condutividade elétrica também é uma grandeza complexa no caso de campos elétricos alternados, e é expressa como:

$$Z^*(\omega) = Z' - j Z'' \quad (20)$$

e está relacionada com Z^* através da relação:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} \frac{d}{A} \quad (21)$$

Desenvolvendo, tem-se:

$$Z^*(\omega) = \frac{Z' + j Z''}{|Y^*|^2} \frac{d}{A} \quad (22)$$

Portanto, as partes real e imaginária da impedância são, respectivamente:

$$Z'(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{|Y^*|^2} \frac{d}{A} \quad (23.a)$$

$$Z''(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{|Y^*|^2} \frac{d}{A} \quad (23.b)$$

Finalmente, é possível calcular $Z'(\omega)$ para diferentes frequências usando a eq. (23.a), uma vez que $Z'(\omega)$ é fornecido pelo equipamento. Assim, é possível construir gráficos de $\log Z' \times \log f$, cujas formas são análogas às mostradas na Figura 3. Resultados experimentais deste tipo são apresentados, por exemplo, por Dutta *et al.* [31], para vidros de silicatos que apresentam condutividade iônica.

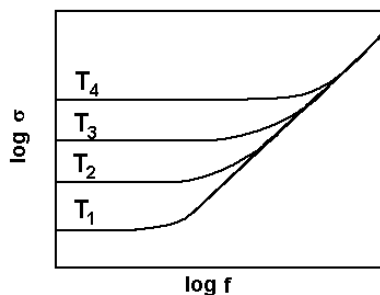


Figura 3. Representação esquemática da dependência entre a condutividade elétrica de um vidro com a frequência e a temperatura ($T_4 > T_3 > T_2 > T_1$) [14].

Na Fig. 3 verifica-se que, em baixas frequências, tende a permanecer constante, e este é o valor esperado para a condutividade dc, σ_{dc} , quando $f \rightarrow 0$. Estes valores para diferentes temperaturas devem ter um comportamento arrheniano,

segundo a eq. (1). Portanto, a partir de gráficos de $\log_{dc} \times T^{-1}$ também é possível calcular a energia de ativação para a condutividade elétrica dc (eq. (19))¹.

2.8. Medidas Dielétricas

A ponte de capacitância é um aparelho que permite a determinação da capacitância e da perda dielétrica de determinado material, em função da frequência aplicada.

A constante dielétrica, ϵ , é o valor da relação entre a capacitância C de um capacitor com material dielétrico entre suas placas e a capacitância para o mesmo capacitor com vácuo entre as placas, C_0 . Esta última é determinada através do valor da permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$) e do fator A/d , área do eletrodo dividida pela distância entre as placas do capacitor. Desta definição, escrevemos a equação que relaciona C e C_0 como:

$$C = \epsilon C_0 \quad (24)$$

Denotamos por ϵ a parte real da constante dielétrica, que é uma característica do material. Uma amostra real pode ser representada por um circuito composto por um resistor e um capacitor ideais em paralelo, com uma tensão V aplicada e corrente I . O diagrama fasor deste circuito é demonstrado na Figura 4, onde I_R é a corrente elétrica no resistor, I_C é a corrente elétrica no capacitor (eq. (25) e (26) respectivamente). No diagrama, θ é definido como ângulo de fase e δ como ângulo de perda.

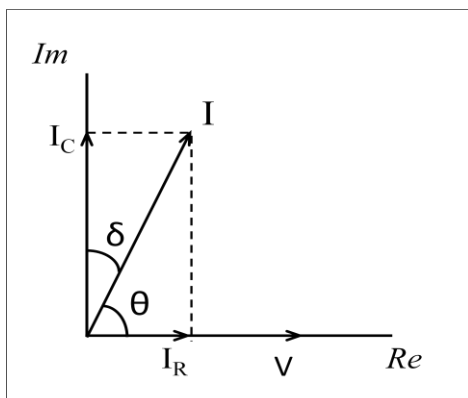


Figura 4. Diagrama fasor que ilustra as relações da constante dielétrica no circuito.

$$I_R = V \varepsilon_0 \varepsilon \omega \frac{A}{d} \quad (25)$$

$$I_C = V \omega \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{d} \quad (26)$$

onde ω é a frequência angular. A tangente do ângulo de fase é denominada perda dielétrica e é dada por:

$$tg\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon} \quad (27.a)$$

Como:

$$tg\delta = \frac{Z}{Z} \quad (27.b)$$

usando as equações (23), chega-se a:

$$tg\delta = \frac{\sigma}{\sigma} \quad (27.c)$$

Todos estes valores podem ser relacionados à parte real da condutividade elétrica através da eq. (28.a), ou rearranjada em termos das grandezas medidas no experimento realizado com a ponte de capacitância (eq. (28.b)).

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon \omega \quad (28.a)$$

$$\sigma = \frac{d}{A} C tg\delta \omega \quad (28.b)$$

2.9. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva é um tipo de microanálise de raios-x, que é realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta análise possibilita a produção de imagens ampliadas e informações químicas de praticamente qualquer tipo de amostra.

O equipamento funciona em alto vácuo e em ambiente muito seco. Seu princípio de funcionamento parte da incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. A formação da imagem depende da coleta dos diferentes sinais de elétrons espalhados, que são emitidos pela amostra em consequência da interação do feixe incidente com a própria amostra.

O sinal detectado pode ser comparado com valores-padrão o que permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. A análise de uma região na superfície da amostra também permite quantificar os elementos presentes no local e obter imagens que revelam a distribuição desses elementos nessa área. [32].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Sintetização dos vidros e preparação das amostras

Na preparação dos vidros foram utilizados um cadinho de carbono vítreo e um forno elétrico que atinge a temperatura de ~1100 °C, dimensionado para comportar este cadinho. O equipamento é mostrado na Figura 5. Os reagentes empregados foram Sb_2O_3 e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, sendo este último utilizado como fonte de P_2O_5 por apresentar uma higroscopicidade bem menor que o P_2O_5 puro.

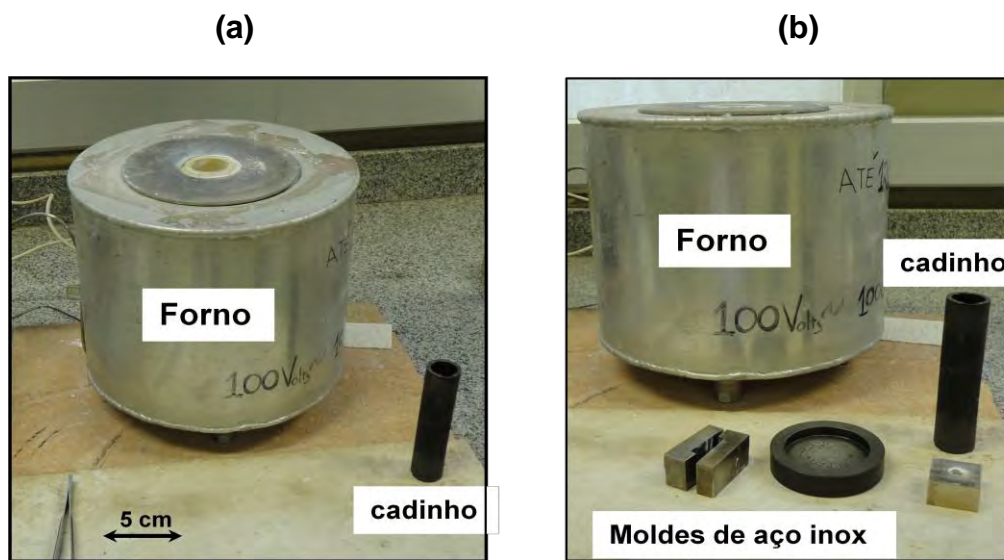
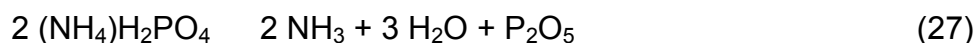


Figura 5: (a) forno e cadinho utilizados na fusão das amostras; (b) outra perspectiva da imagem, juntamente com moldes de aço inox utilizados para verter as amostras.

Segundo Pérez *et al.* [33], durante o aquecimento do $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, acima de 100 °C inicia-se a decomposição térmica produzindo amônia e a água é liberada a partir de 170 °C. Acima de 500 °C, o $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ está decomposto. A reação de decomposição térmica, então, é escrita como:



A temperatura do ponto de fusão dos vidros varia com sua composição, estando na faixa de 850 a 950 °C para as composições aqui estudadas.

Os vidros com composição nominal $(x)\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot (x-1)\text{P}_2\text{O}_5$, $x=0.75$, $x=0.85$ e $x=0.90$, para os ensaios de propriedades mecânicas, foram mantidos no forno até a fusão e vertidos logo em seguida em pequenos moldes de aço inox, pré-aquecidos a 350°C. Estas amostras são mostradas na Figura 6 (a).

No processo de obtenção dos vidros com $x=0.75$ para medidas elétricas, foi misturada uma maior quantidade de óxidos resultando o total de 10 g de vidro, e este material foi vertido em três etapas. Logo após os reagentes atingirem o ponto de fusão, uma parte do fluido foi despejada nos moldes de inox, e o restante retornou ao forno

para permanecer em fusão por mais três horas a 900°C. Depois deste período de tempo, outra quantidade de material foi vertida e o restante voltou ao forno para ser totalmente vertido na quinta hora. Obtivemos, assim, três amostras provenientes da mesma fusão em tempos diferentes: 0, 3 e 5h. Esta série de amostras é mostrada na Figura 6 (b).

Após atingirem temperaturas nas quais o vidro está rígido, todas as amostras foram transferidas para um forno de recozimento, pré-aquecido a ~350 °C, para eliminar as tensões mecânicas no material enquanto o forno esfria gradualmente.

O desbaste dos vidros foi feito com carbeto de silício em matriz de latão e o polimento com óxido de cério sobre matriz de tecido. Em ambos os casos foi utilizado etilenoglicol como fluido lubrificante, pois o P₂O₅ no vidro é bastante higroscópico, de maneira que o contato constante com a água durante o polimento danificava a superfície da amostra. Uma perspectiva da reação superficial do material em água é mostrada na Figura 12. A qualidade do acabamento foi verificada em microscópio ótico.

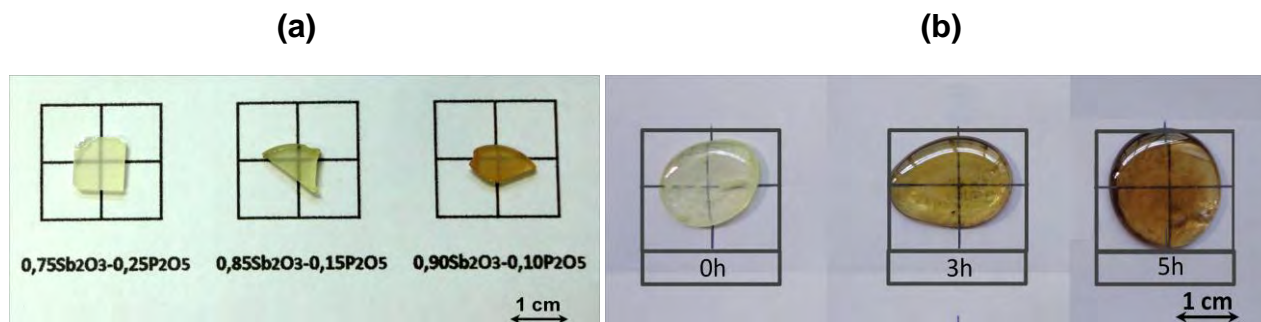


Figura 6. Amostras: (a) com a variação composicional, desbastadas para ensaios mecânicos; (b) série de amostras com variação do tempo de permanência dos reagentes no forno, recém vertidas.

3.2. Medidas das propriedades mecânicas

A determinação da densidade foi feita com pedaços de amostra irregulares e não necessariamente polidos. No método de Arquimedes o fluido escolhido foi água, e a densidade do vidro foi obtida através da eq. (3). Neste ensaio a precisão está na

terceira casa decimal, conforme o desvio padrão das dez medidas feitas com cada vidro.

As espessuras das amostras submetidas ao ensaio de pulso-eco foram determinadas com auxílio de um micrômetro: $(1,33 \pm 0,01)$ mm para o vidro com $x=0.75$ mol, $(1,04 \pm 0,02)$ mm para o $x=0.85$ mol, e $(1,54 \pm 0,04)$ mm para o $x=0.90$ mol. No osciloscópio, mostrado na Fig. 7 (a), são registrados picos de reflexão dos pulsos mecânicos nas faces opostas da amostra. A distância entre esses picos é a medida do tempo (ida e volta) dos pulsos mecânicos. Foram realizadas quinze medidas para cada uma das velocidades (longitudinal e transversal) em cada amostra, e os valores apresentados na Tabela 1 são a média com respectivo desvio padrão dessas medidas. Os demais parâmetros (módulo de Young, coeficiente de Poisson, módulos de cisalhamento e volumétrico) foram calculados (eq. (5) a (8)) utilizando o valor da densidade obtida pelo método de Arquimedes. Seus respectivos erros são resultados do cálculo da propagação de erro.

Indentações Vickers foram produzidas na superfície plana e polida das amostras, utilizando um microdurômetro semi-automático Clemex (SMT-7) (Fig. 7 (b)). As medidas das diagonais das indentações foram feitas com maior precisão através do microscópio metalográfico Leica (DM 2500M) que apresenta melhor definição visual.

Foram feitas 10 indentações com cada uma das cargas, P , de 10, 25, 50, 100, 200, 300 e 500 g. Através dos valores médios das diagonais d das indentações Vickers, obteve-se a relação gráfica linear entre P e d^2 , de onde a dureza H_v é calculada através do coeficiente angular (eq. (9)).



Figura 7. Imagens dos equipamentos para ensaios de (a) pulso-eco e (b) microdureza.

Valores da dureza também foram obtidos pela equação (10), proposta por Bartenev e Sanditrov [30], elaborada através de considerações teóricas e utilizando o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do material como as variáveis nesse cálculo.

3.3. Medidas das propriedades térmicas

3.3.1. Dilatometria

A preparação das amostras para dilatometria deve ser cuidadosa, desde o corte ao desbaste, para que o comprimento da amostra seja o maior possível. O cilindro de vidro não precisa ter um diâmetro específico, bastando que as secções superior e inferior sejam paralelas e seu comprimento bem estabelecido (Fig. 8 (a)). Para tanto, utilizou-se um paquímetro analógico, cuja incerteza é $\pm 0,05$ mm. O tubo cerâmico foi cortado convenientemente de acordo com as dimensões de comprimento das amostras, de forma que o comprimento total do conjunto vidro-cerâmica em série fosse $\sim 5,0$ cm.

Os dados fornecidos pelo dilatômetro da BP Engenharia (Fig. 8 (b)) são basicamente a razão entre o comprimento dilatado e o comprimento total ($\Delta l/l_0$), e a temperatura durante o processo. A partir do gráfico do comprimento dilatado em função da temperatura obteve-se a curva dilatométrica, sobre a qual foi escolhido um intervalo de temperatura o mais linear possível para a análise do coeficiente angular. Esse coeficiente corresponde ao α_{vc} segundo a eq. (12), de onde o coeficiente de dilatação do vidro pôde ser calculado.

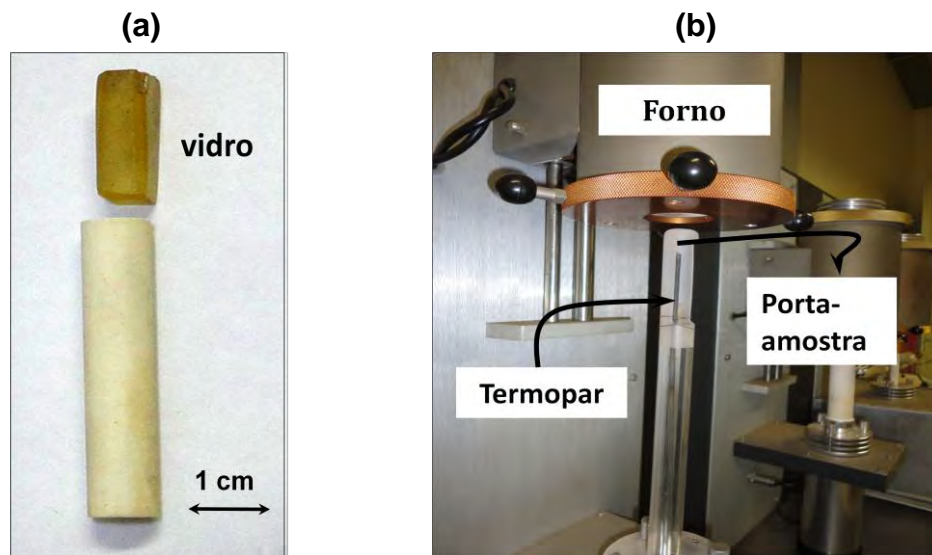


Figura 8. (a) Amostra em série com o tubo cerâmico para medida dilatométricas; (b) Equipamento utilizado para a medida de dilatometria.

3.3.2. DSC

Na a realização da medida de DSC, uma pequena amostra irregular é lacrada dentro de um cadinho de metal e a massa da amostra e do cadinho com amostra são medidas. Em seguida o cadinho com a amostra é colocado no aparelho, o qual é capaz de medir a energia absorvida ou liberada pela amostra conforme a temperatura aumenta. Um programa de computador traça o gráfico de sinal DSC vs. temperatura (Fig. 9) em tempo real. No caso de uma amostra de vidro, observa-se com nitidez um decaimento na curva, referente a absorção de energia pelo material, indicando a transição vítrea. Em seguida a curva volta a subir até atingir um pico, referente à cristalização do material. Em temperaturas maiores observa-se outro pico de endotérmico, referente a fusão do material. [24]

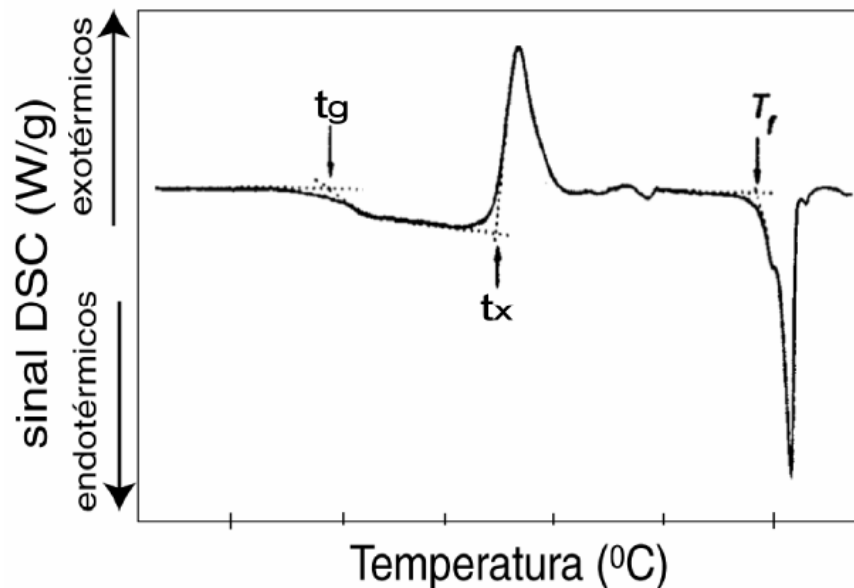


Figura 9. Curvas de DSC mostrando as temperaturas características (T_g , T_x , T_f) do sistema obtidas pelo método de intersecção de tangentes.

3.4. Índice de refração

Para a determinação do índice de refração dos vidros, foi focalizada com o microscópio ótico (Fig. 7 (b)) a marca de um ponto feito sobre uma superfície de acrílico. Em seguida colocou-se sobre esta marca a amostra do vidro, polido em duas faces paralelas para que o ponto refratado pudesse ser observado através desta. Uma nova focagem foi feita até a observação nítida da imagem formada. A distância de deslocamento do *display* do microscópio para a focalização do ponto original e do refratado pode ser medida através da escala do botão de ajuste fino do deslocamento da platina, com incerteza de $\pm 0,05$ mm. Essa distância é equivalente ao S da equação (13) de onde se obteve, então, o índice de refração o material. A medida foi repetida algumas vezes, de modo que seu erro consta no desvio padrão da média dessas medidas.

3.5. Espectroscopia de impedância e medidas de capacitância

Os vidros com tempos de fusão 0, 3 e 5 h foram desbastados modo a se obter amostras finas e com faces paralelas. Procurou-se manter aproximadamente iguais as espessuras dos três vidros. Os eletrodos foram feitos com ouro, depositado nas superfícies através do método de *sputtering*, com o equipamento instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Biologia, Instituto de Biociências, UNESP campus Rio Claro-SP, sobre supervisão da técnica Mônica lamonte. Para modelar os eletrodos, foram confeccionadas máscaras com papel alumínio para envolverem as amostras durante a evaporação do ouro. Fios de cobre foram acoplados aos eletrodos com tinta prata. O resultado da evaporação é ilustrado na Figura 10.

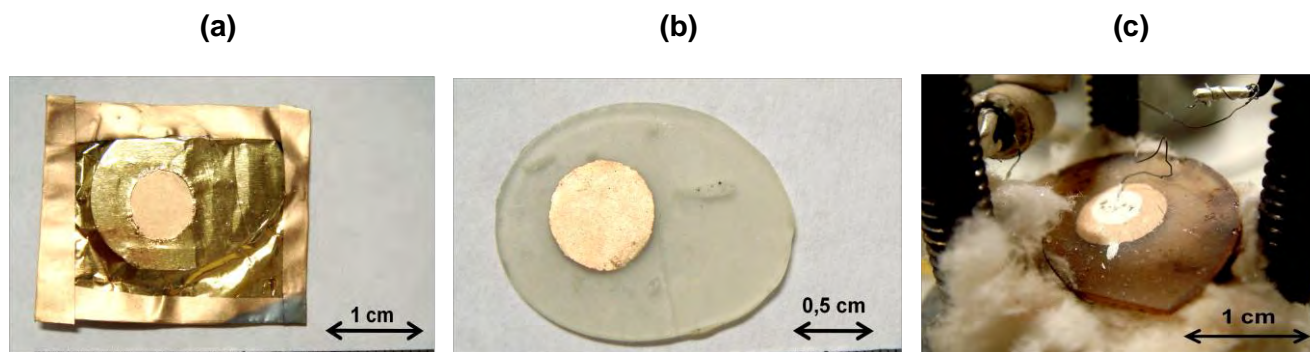


Figura 10. (a) amostra com máscara de papel alumínio após evaporação do ouro; (b) amostra com o eletrodo de ouro; (c) amostra conectada ao equipamento de medida.

Através dos fios de cobre foi feito o contato da amostra com o impedancímetro Solartron modelo 1260A, instalado no Laboratório de Medidas Elétricas de nosso Departamento, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley. O porta-amostra foi inserido em um forno confeccionado em nosso laboratório no ano de 2004, pelo então aluno de Estágio de Iniciação Científica Diego Luiz Cerri. A temperatura da amostra é medida através de um termopar do tipo K (cromel-alumel) conectado a um controlador de temperatura Lake Shore mod. 331. A montagem

experimental para a realização das medidas de impedância pode ser visualizado na Figura 11 (a).

Variando a temperatura do forno através de um controlador de temperatura da Flyever (FE50RP), é possível medir as partes real, Z' , e imaginária, Z'' , da impedância em função da frequência aplicada para cada temperatura fixa. A parte real da condutividade é então calculada através da eq. (23.a).

Antes de trocar a amostra a ser medida, aproveitamos a estrutura experimental, e os fios que antes eram conectados ao Solartron foram transferidos para a conexão com a ponte de capacitância General Ratio 1615-A, em nosso laboratório, mostrados na Figura 11 (b). O ajuste das frequências é feito manualmente. Para as temperaturas mais baixas é possível determinar diretamente a capacitância para as frequências 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 Hz e também a respectiva perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, ambas com boa precisão. Conforme a temperatura aumenta, a perda dielétrica torna-se maior e a faixa de frequência mensurável diminui.

A fim de confrontar estes resultados com aqueles obtidos através do impedancímetro, as temperaturas ajustadas em ambas as medidas foram aproximadamente iguais, admitindo-se o erro de ± 1 °C. As mostras foram submetidas até temperaturas pouco abaixo do ponto de amolecimento dilatométrico do vidro (~ 325 °C).

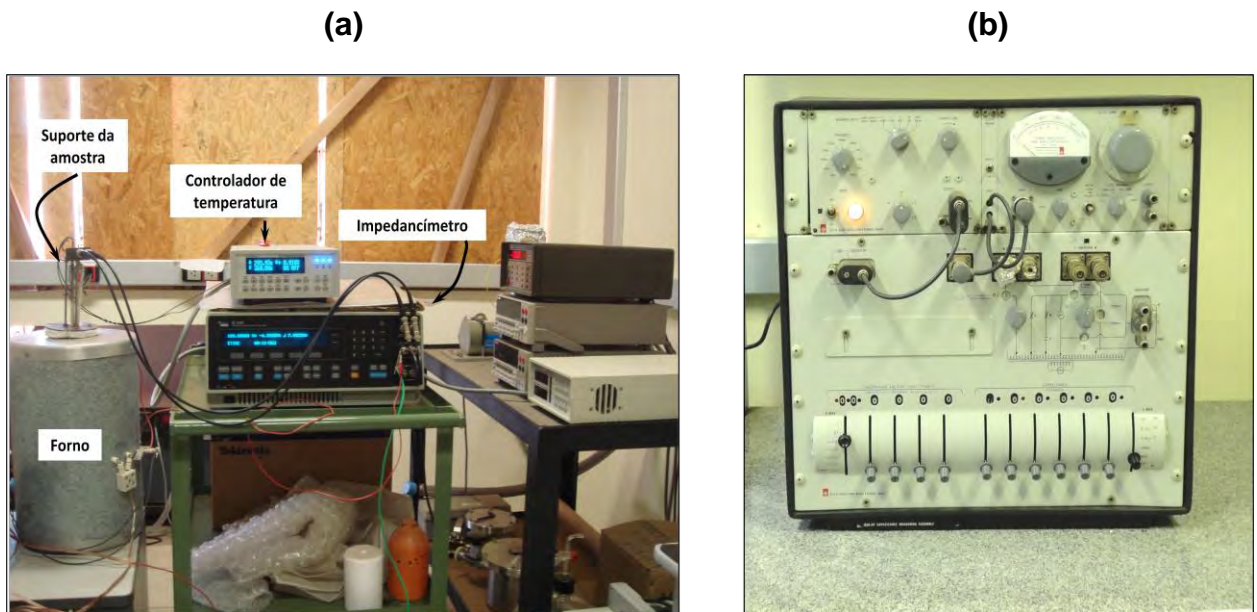


Figura 11. (a) Equipamentos utilizados para medida de impedância; (b) Ponte de capacitância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados

4.1.1 Durabilidade química

Ao microscópio ótico foram observadas as superfícies das uma amostras $x=0.75$, 0.85 e 0.90 antes e depois de serem imersas em água destilada por 1 h 30 min. As imagens da mesma superfície antes e depois do contato com a água estão apresentadas na Figura 12. A amostra com menor concentração de fósforo sofreu menos ataque químico, enquanto a com maior quantidade desse reagente teve sua superfície mais danificada. O resultado evidencia que o material é sensível ao contato com a água e isto se deve fundamentalmente à presença do fósforo na estrutura vítrea.

Esta constatação justifica a utilização do etilenoglicol como fluido lubrificante no polimento, pois este fluido não provoca um ataque químico como a água.

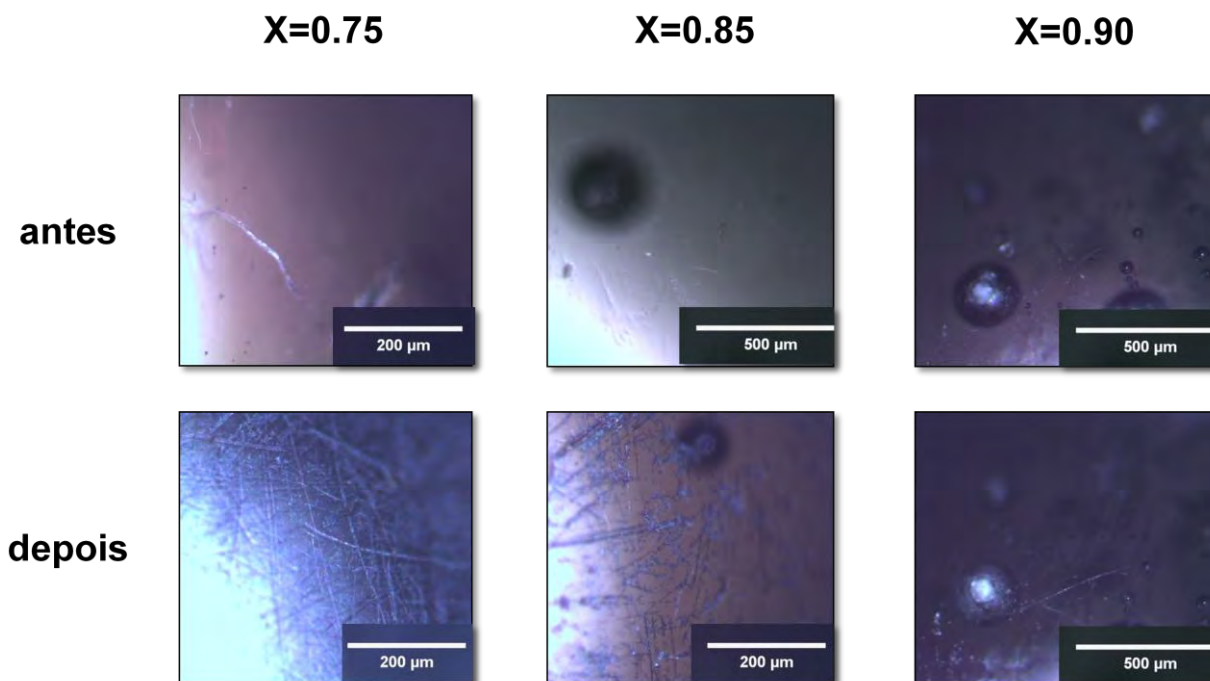


Figura 12. Vidros com diferentes composições molares antes e depois de submersos em água a temperatura ambiente por 1 h 30 min.

4.1.2. Densidade, Microdureza Vickers e Módulos Elásticos

Na Tabela 1 são apresentados resultados experimentais de densidade, as velocidades acústicas longitudinal e transversal medidas através de pulso-eco, módulo de Young, coeficiente de Poisson, módulos de cisalhamento e volumétrico dos vidros com $x=0.75$, 0.85 e 0.90 .

Na Figura 13 são apresentados os valores dos quadrados dos comprimentos das diagonais das indentações Vickers (d^2), para diferentes valores de carga (P). Os pontos foram ajustados por retas cujos coeficientes angulares foram empregados para calcular a dureza apresentada na Tabela 1, segundo a equação (9). Na Tabela 1 também constam valores da dureza calculados através da equação (10) que podem ser comparados aos resultados das medidas de microdureza Vickers.

Tabela 1: Resultados experimentais de densidade, microdureza Vickers e módulos elásticos.

X	ρ (g/cm ³)	pulso-eco						H_v (GPa)	
	Arquimedes	V_l (m/s)	V_t (m/s)	E (GPa)	ν	G (GPa)	K (GPa)	eq. (9)	eq. (10)
0.75	4,774±0,001	3200±40	1910±30	43±1	0,22±0,01	17±2	26±3	2,31±0,02	3,29±0,07
0.85	4,992±0,001	3000±100	1760±50	38±2	0,25±0,01	15±2	25±3	2,19±0,01	2,56±0,09
0.90	5,105±0,001	2960±80	1790±50	40±1	0,21±0,01	16±2	23±2	2,19±0,02	3,16±0,09

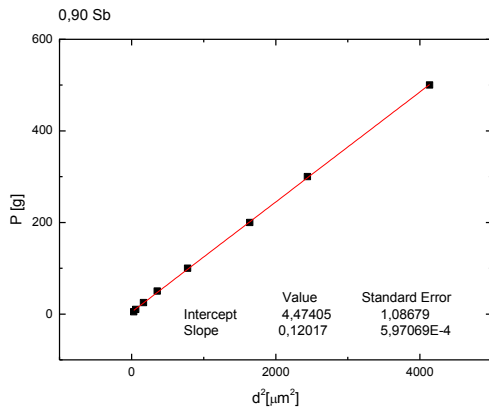
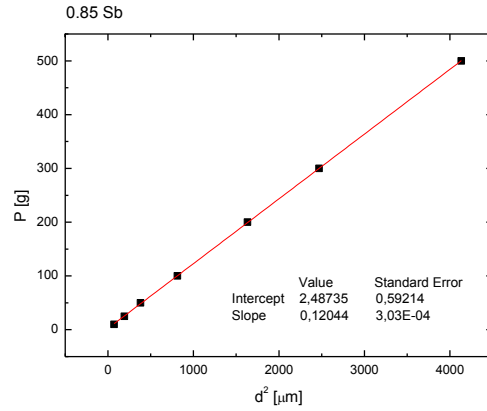
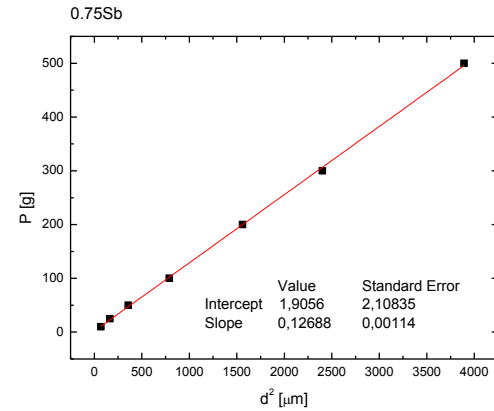


Figura 13. Gráficos P vs. d^2 para as três composições molares estudadas.

4.1.3. Índice de refração, Dilatometria e DSC.

Na Figura 14 são mostradas as curvas de dilatação térmica fornecidas pelo dilatômetro. Para o cálculo do coeficiente de dilatação, foi escolhido o intervalo de temperatura de 150 a 250°C, o mais linear possível para obtenção do coeficiente angular. Os coeficientes de dilatação dos vidros são apresentados na Tabela 2.

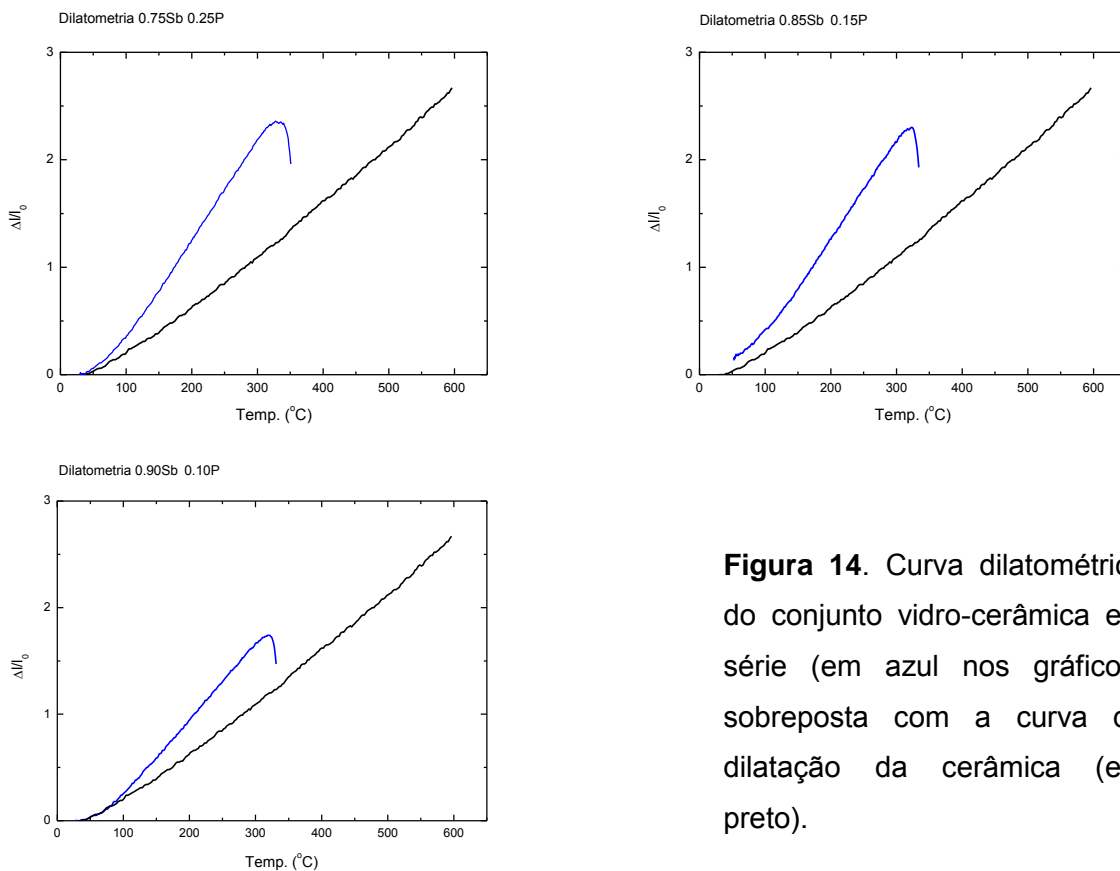


Figura 14. Curva dilatométrica do conjunto vidro-cerâmica em série (em azul nos gráficos) sobreposta com a curva de dilatação da cerâmica (em preto).

Na Figura 15 são mostradas as curvas de DSC dos vidros, de onde são obtidas as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão das amostras. Os valores dessas temperaturas características estão mostrados na Tabela 2.

Os valores do índice de refração obtidos experimentalmente pelo método utilizando microscópio óptico e os valores estimados através dos resultados de Dimitrov

e Komatsu [35] são apresentados na Tabela 2. Na Figura 16 as barras de erro mostram a validade dos valores experimentais obtidos em comparação com o que é apresentado pela literatura [35] para índice de refração em função da composição do vidro.

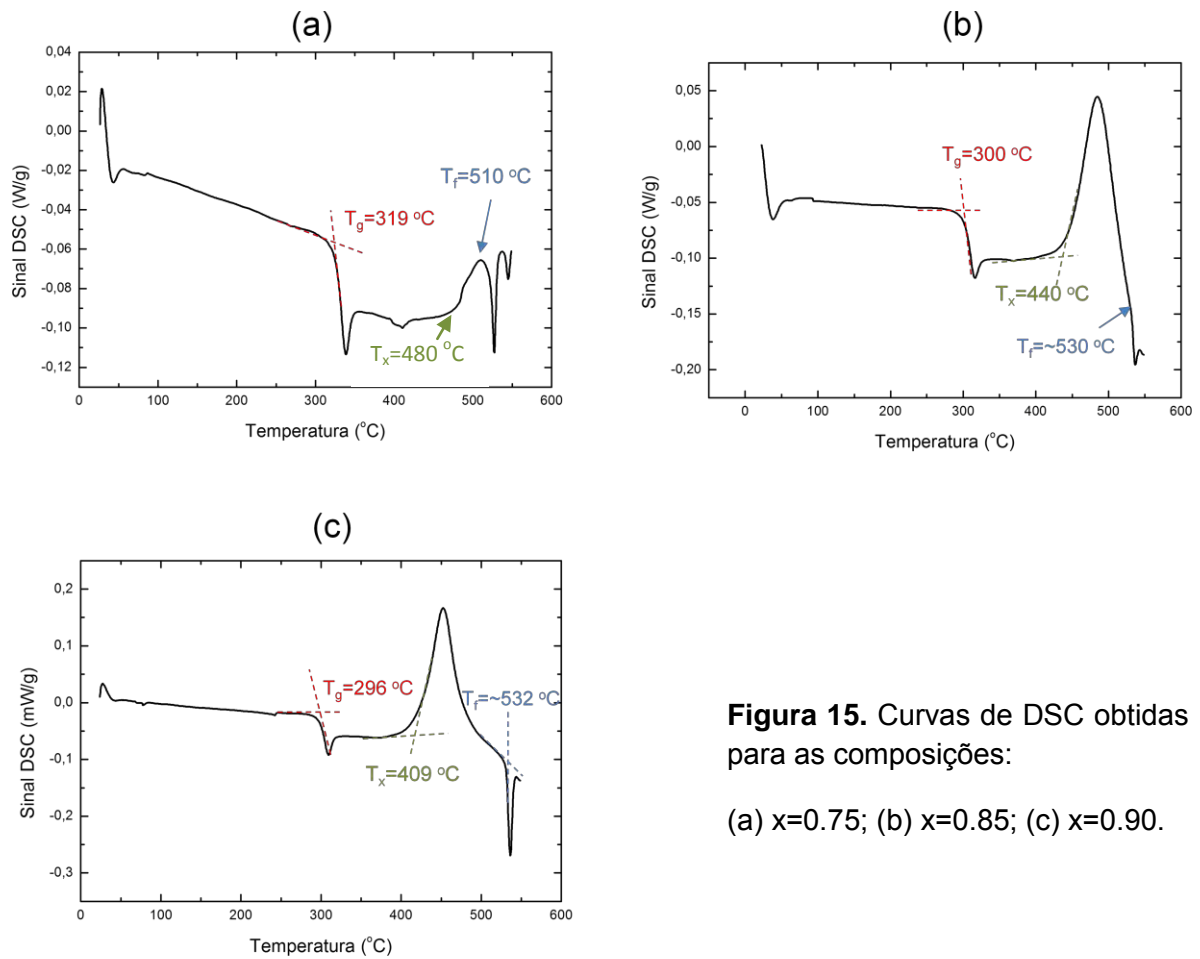


Figura 15. Curvas de DSC obtidas para as composições:

(a) $x=0.75$; (b) $x=0.85$; (c) $x=0.90$.

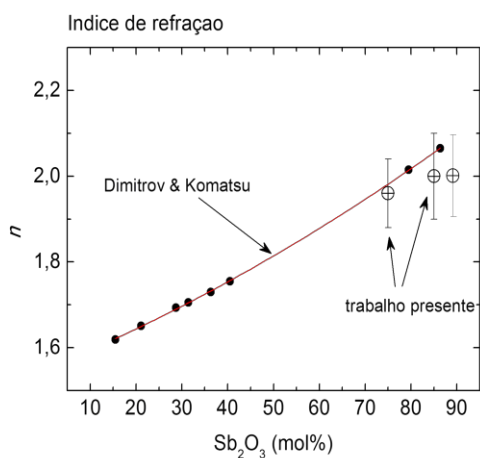


Figura 16. Gráfico do índice de refração em função da concentração de Sb_2O_3 nos vidros do sistema $Sb_2O_3-P_2O_5$. (•) Valores apresentados por Dimitrov e Komatsu [35]. (⊕) Valores obtidos no presente trabalho, para luz branca e usando um microscópio ótico.

Tabela 2. Resultados experimentais de coeficiente de dilatação térmica, temperaturas de transição vítrea e de fusão, e índice de refração.

X	Dilat.	DSC			n	
	$\alpha_v (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_x (^\circ\text{C})$	$T_f (^\circ\text{C})$	exp.	ref. [35]
0.75	17,4	319	480	510	$1,96 \pm 0,08$	1,981
0.85	18,4	300	440	530	$2,0 \pm 0,2$	2,054
0.90	18,4	296	409	532	$2,1 \pm 0,1$	2,093

4.1.4. Medidas elétricas

Com os resultados das medidas de impedância foi possível traçar gráficos dos tipos: 1) Logaritmo da condutividade elétrica, $\sigma'(\omega, T)$, em função do logaritmo da frequência para obtenção dos valores de σ_{dc} , no regime constante para baixas frequências (Fig. (17)); 2) Parte negativa imaginária da impedância, $-Z''$, em função

da parte real, Z' , de onde é possível estimar a condutividade através da eq.(18) (a partir do valor de Z' para $Z''=0$ em baixas frequências, Fig. (18)).

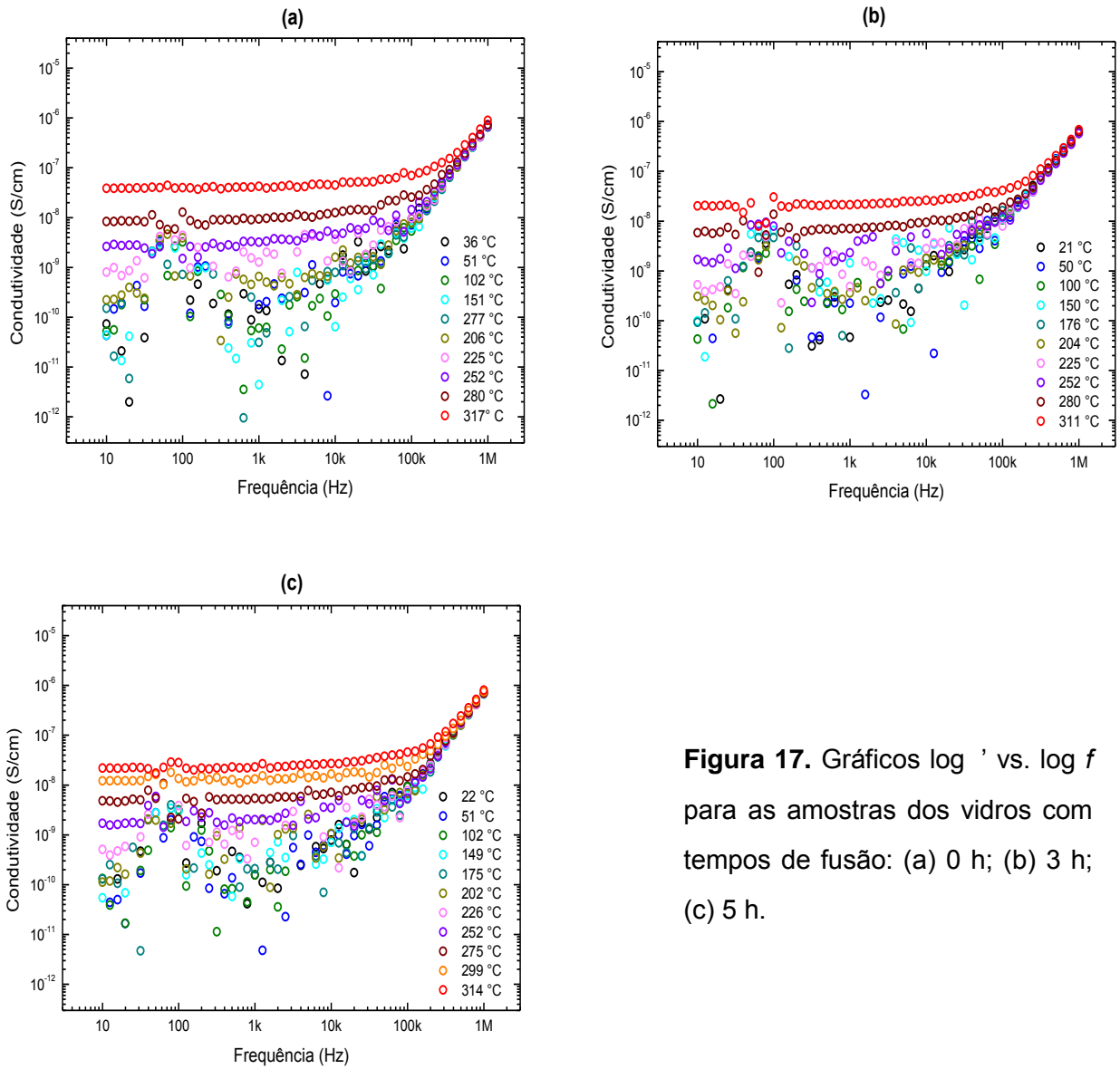


Figura 17. Gráficos log σ' vs. log f para as amostras dos vidros com tempos de fusão: (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h.

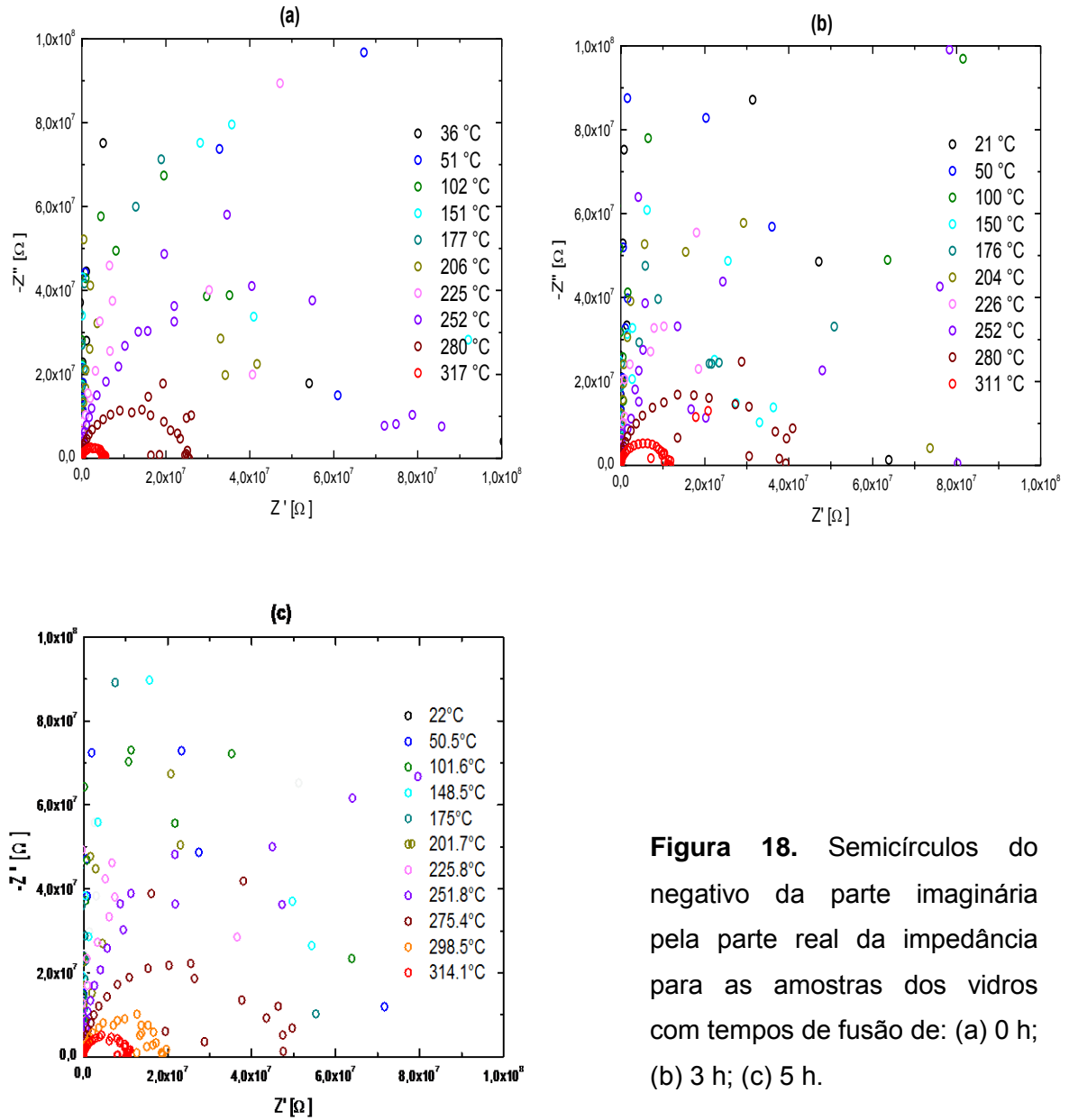


Figura 18. Semicírculos do negativo da parte imaginária pela parte real da impedância para as amostras dos vidros com tempos de fusão de: (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h.

Das medidas de capacitância foram analisadas: 1) a variação da constante dielétrica com a temperatura (Fig. 19); 2) Variação da perda dielétrica com a temperatura (Fig. 20); 3) Logaritmo da condutividade (obtida da eq. (28.b)) pelo logaritmo da frequência (Fig. 21).

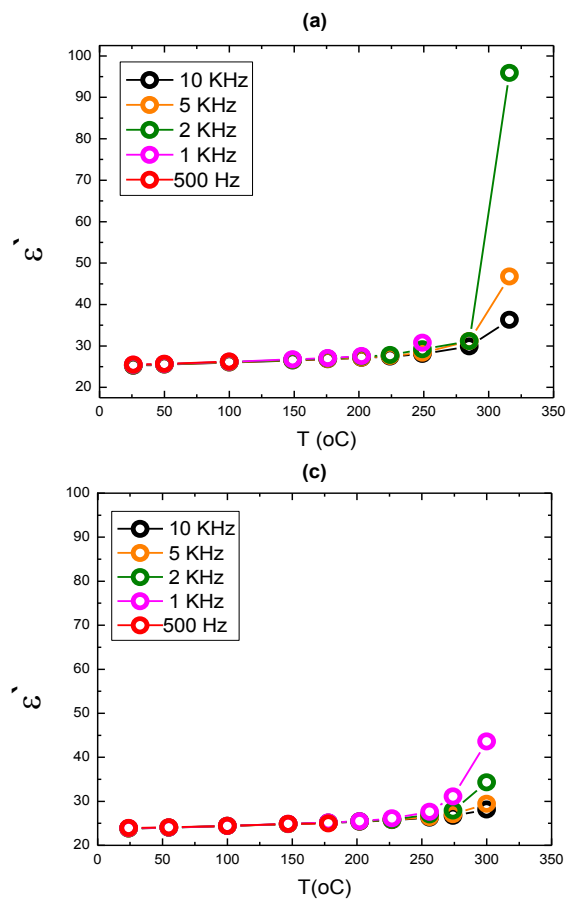


Figura 19. Parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras dos vidros: (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h.

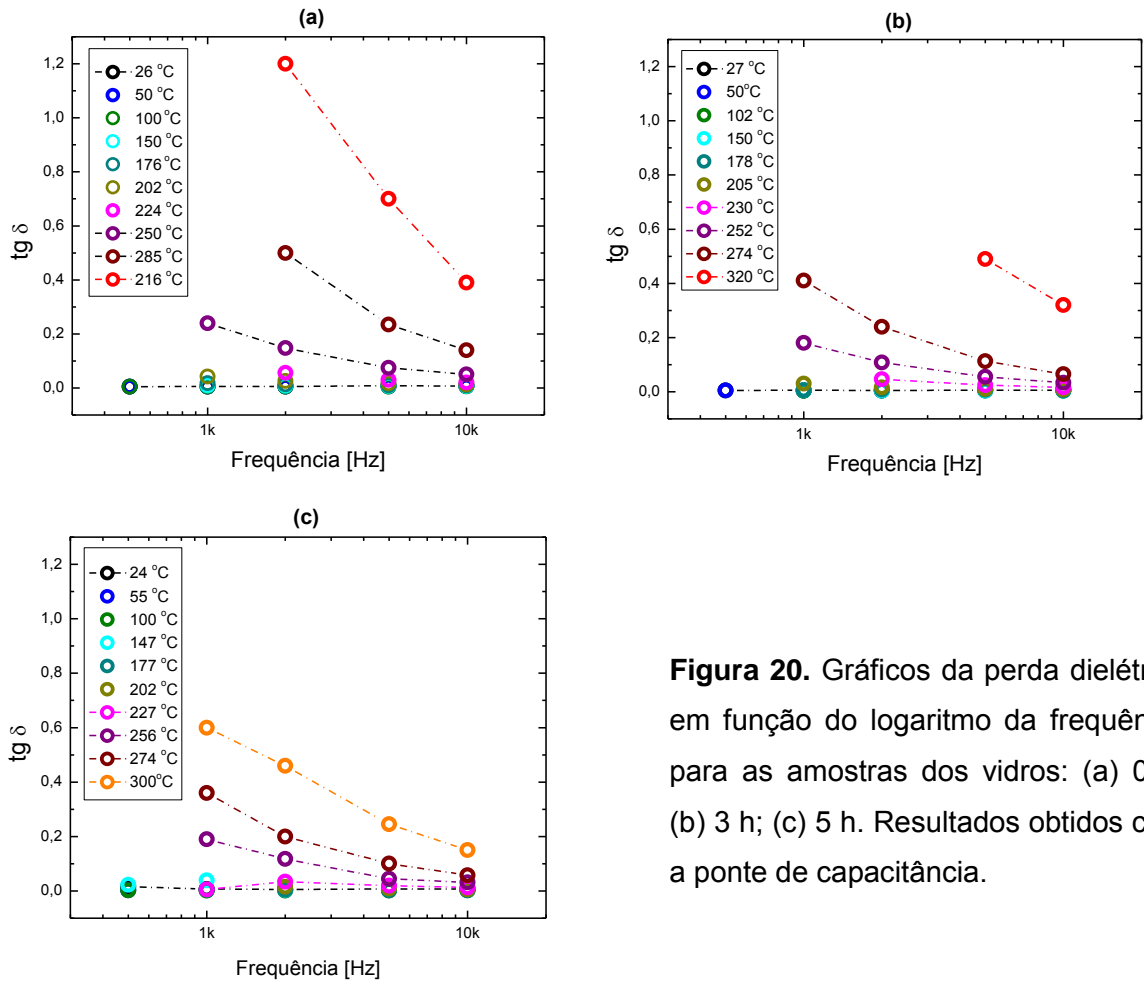


Figura 20. Gráficos da perda dielétrica em função do logaritmo da frequência para as amostras dos vidros: (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h. Resultados obtidos com a ponte de capacitância.

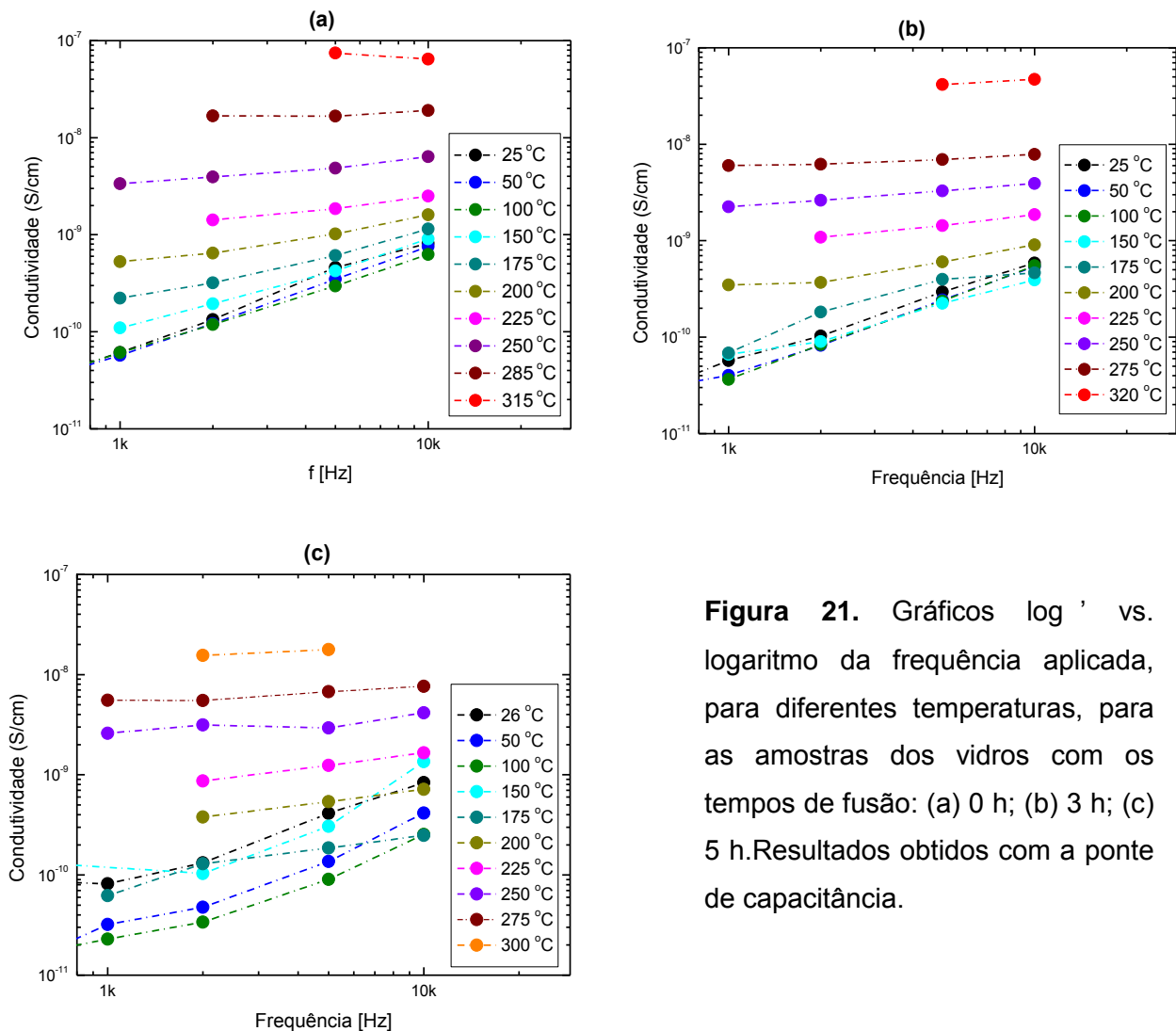


Figura 21. Gráficos log ' vs. logaritmo da frequência aplicada, para diferentes temperaturas, para as amostras dos vidros com os tempos de fusão: (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h. Resultados obtidos com a ponte de capacitância.

Existe uma correlação entre os gráficos das figuras 17 e 21, pois são medidas equivalentes para as mesmas amostras, obtidas com dois equipamentos distintos (impedancímetro e ponte de capacitância). Observa-se claramente que a ponte de capacitância possui boa resolução para medidas em baixas temperaturas pois a impedância das amostras é muito elevada, apesar de reduzido o intervalo de frequências mensuráveis com o equipamento. A medida torna-se imprecisa para as altas temperaturas, onde a perda dielétrica é alta, ou seja, onde a condutividade

elétrica começa a ficar mais elevada. Contrariamente, nesta mesma faixa de altas temperaturas, quando a amostra é mais condutiva, o impedancímetro possui boa resolução e os pontos medidos a baixas temperaturas, onde o material torna-se muito resistivo, são dispersos fornecendo resultados pouco conclusivos.

Visando comprovar a compatibilidade de tais medidas, na Tabela 3 são apresentados valores de σ' no regime dc em função da temperatura. Na primeira coluna de resultados são apresentados os valores da condutividade obtida da Fig. 17 (com o impedancímetro), através do prolongamento da reta que ajusta os valores aproximadamente constantes da condutividade, no limite $f \rightarrow 0$. Os valores de σ' apresentados na segunda coluna da Tabela 3 foram calculados através do gráfico da Fig. 18 (semicírculos $-Z''$ vs. Z'). Do intercepto desses semicírculos em $Z''=0$, para baixas frequências, obtêm-se valores da resistência R em função da temperatura, e através da eq. (18) calcula-se a parte real da condutividade. Na terceira coluna da Tabela 3 foram colocados os valores da condutividade obtidos da mesma maneira que para a Fig. 17, mas utilizando as medidas da Fig. 21 (ponte de capacitância).

Durante síntese das amostras que permaneceram no forno de fusão por mais tempo, foi observada a volatilização de óxido de antimônio na forma de um pó branco depositado na superfície do refratário que tampava o cadinho. A análise composicional desse pó foi feita por EDS, e o resultado apontou para uma grande concentração de antimônio. Foi feita também a análise em cada uma das amostras com variação do tempo de fusão, e notou-se que a proporção em quantidade de antimônio e fósforo diminui em até 6% para as amostras submetidas aos maiores tempos de fusão, em relação à composição nominal do vidro. Em termos quantitativos, calcula-se que a amostra que permaneceu 5 h em fusão, possui na realidade $x=0.60$ ao invés de $x=0.75$. Por este motivo na Tabela 3 também é apresentado o valor de x corrigido para cada uma das amostras.

Tabela 3. Resultados da condutividade calculada através dos gráficos das Figuras. 17, 18 e 21.

Amostra 0h	T [°C]	condutividade DC (S/cm)		
		Fig. 17	Fig. 18	Fig. 21
<i>composição real:</i> 0.73Sb2O3-0.27P2O5 <i>espessura:</i> 0.081 cm <i>raio eletrodo:</i> 0.35 cm	225	$1,4 \times 10^{-9}$	–	$1,9 \times 10^{-9}$
	250	$3,2 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-9}$
	280	$9,4 \times 10^{-9}$	$9,5 \times 10^{-9}$	–
	285	–	–	$1,8 \times 10^{-8}$
	300	–	–	–
	315	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$6,9 \times 10^{-8}$

Amostra 3h	T [°C]	condutividade DC (S/cm)		
		Fig. 17	Fig. 18	Fig. 21
<i>composição real:</i> 0.70Sb2O3-0.30P2O5 <i>espessura:</i> 0.088 cm <i>raio eletrodo:</i> 0.35 cm	225	–	–	$1,5 \times 10^{-9}$
	250	$1,8 \times 10^{-9}$	–	$3,0 \times 10^{-9}$
	275	$6,9 \times 10^{-9}$	$5,9 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-9}$
	300	–	–	–
	320	$2,2 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$4,4 \times 10^{-8}$

Amostra 5h	T [°C]	Condutividade DC (S/cm)		
		Fig. 17	Fig. 18	Fig. 21
<i>composição real:</i> 0.60Sb2O3-0.40P2O5 <i>espessura:</i> 0.088 cm <i>raio eletrodo:</i> 0.35 cm	225	–	–	$1,3 \times 10^{-9}$
	250	$2,1 \times 10^{-9}$	–	–
	255	–	–	$3,2 \times 10^{-9}$
	275	$5,4 \times 10^{-9}$	$4,8 \times 10^{-9}$	$6,4 \times 10^{-9}$
	300	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$
	315	$2,3 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$	–

Na Figura 22 são apresentados gráficos que permitem a obtenção da energia de ativação segundo a equação (19), a partir do coeficiente angular das retas que ajustam os pontos. Da Tabela 3 usamos os valores de σ'_{dc} da primeira coluna, representando as medidas obtidas com o impedancímetro (em azul nos gráficos), e valores da terceira coluna para obter resultados relacionados a medidas com a ponte de capacitância (em

vermelho nos gráficos). De fato, para calcular E_{σ} só devem ser considerados valores de σ' do regime dc, que resultam em pontos colineares nos gráficos da Fig. 22 (temperaturas mais altas). Foram traçadas, assim, duas retas separadas para cada um dos métodos de medida (impedância e capacitância).

Na Tabela 4 são apresentados separadamente valores das energias de ativação calculadas para cada método (impedância e capacitância) e, como estes dois métodos de medida devem fornecer resultados equivalentes, é apresentado também o valor médio da energia de ativação para a condutividade elétrica, E_{σ} . O valor do coeficiente angular de cada reta é apresentado nos gráficos correspondentes.

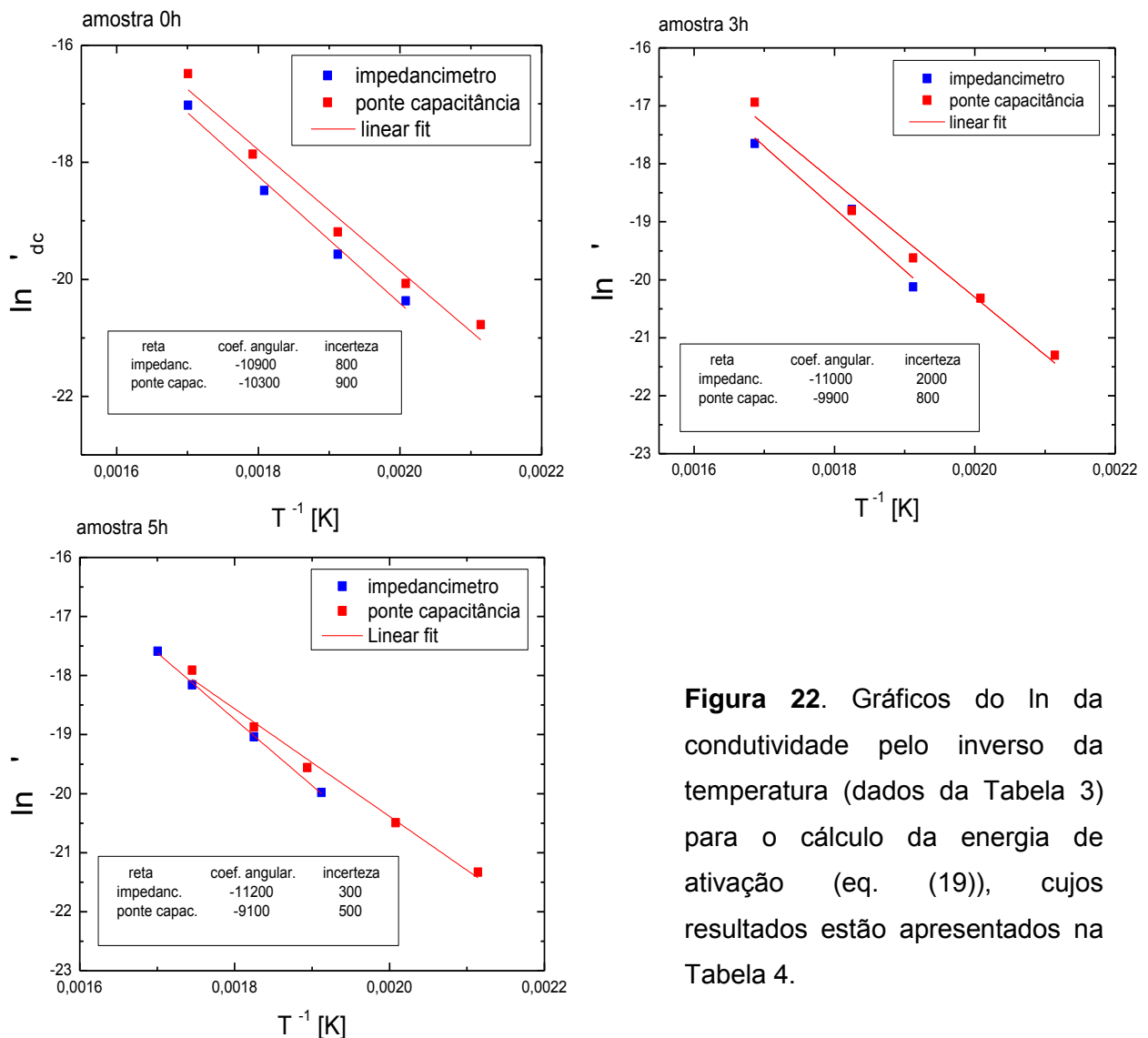


Figura 22. Gráficos do \ln da condutividade pelo inverso da temperatura (dados da Tabela 3) para o cálculo da energia de ativação (eq. (19)), cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Energias de ativação para a condutividade elétrica, E_{σ} , calculadas segundo os coeficientes angulares dos gráficos da Fig. 22.

vidro	E_{σ} (impedância) (eV)	E_{σ} (capacitância) (eV)	E_{σ} (médio) (eV)
0 h	0,94 ± 0,07	0,89 ± 0,08	0,9 ± 0,1
3 h	0,9 ± 0,2	0,86 ± 0,07	0,9 ± 0,1
5 h	0,97 ± 0,03	0,79 ± 0,04	0,9 ± 0,1

4.2. Discussão

Na Figura 6 pode ser observado que ocorreu alteração na coloração do vidro, sendo a amostra com 5h de fusão e a amostra com $x=0.90$ mais escuras que as demais. Em outras tentativas de obtenção de vidros foi observado que um vidro escuro pode voltar a ter uma coloração clara se o fluido for agitado antes de ser vertido. Então existe a possibilidade de que durante a fusão o antimônio tenda a sofrer redução, passando de Sb^{3+} (ou Sb^{5+}) para Sb^0 , formando nanopartículas que tornam a coloração do vidro mais escura. Com a agitação do fluido antes de verter o vidro, o antimônio sofreria oxidação, voltando ao seu estado de oxidação original tornando o vidro claro novamente. Não foram observados indícios de micropartículas nas amostras quando observadas no microscópio ótico.

O aumento da densidade devido ao acréscimo de antimônio (Tab. 1) é justificado através de uma análise estequiométrica qualitativa, já que o Sb_2O_3 tem uma maior massa molar que o P_2O_5 . Assim, é natural esperar que o aumento na concentração de óxido de antimônio provoque o aumento na densidade do vidro.

O cálculo teórico da dureza proposto por Bartenev e Sanditov [30], que tem sido muito citado na literatura ultimamente, está distante do valor obtido experimentalmente para os vidros de fosfato. Apesar disso, ambos os resultados demonstram que o vidro possui baixa resistência mecânica, o que de fato é verificado comparando os valores de H_v destas amostras com os de um vidro mais resistente já bastante estudado, como o VPC (vidro plano comercial), um vidro soda-cal-sílica, cuja dureza está em torno de 5,6 GPa [34].

Os módulos elásticos complementam a discussão sobre resistência mecânica. Os valores do módulo de Young são bastante inferiores ao do VPC, que é de 70 GPa [34]. Observa-se uma tendência de diminuição desse módulo com o aumento da concentração de antimônio no vidro. Já o coeficiente de Poisson não difere muito do esperado para outros materiais vítreos [34] e, no caso do material em estudo, tende a aumentar com o acréscimo de antimônio.

Nos resultados dos ensaios de dilatométrica não se percebe uma diferença acentuada no coeficiente angular da reta no ponto onde se encontra a temperatura de transição vítrea, pois a T_g desses vidros está próxima do ponto de amolecimento dilatométrico. Através dos valores das temperaturas características obtidos por DSC é possível calcular o parâmetro de estabilidade térmica, relacionado com a habilidade de formação de vidro. Esse parâmetro é calculado como $T_x - T_g$. Quanto menor o parâmetro de estabilidade térmica maior a tendência a devitrificação. Nos gráficos de DSC observa-se que os pontos de T_g e T_x das amostras ficam mais próximos entre si com o acréscimo de antimônio no vidro. Dessa forma, as curvas de DSC comprovam que o material tem maior tendência a devitrificação para as composições de $x=0.90$ e 0.85 , e que a composição de $x=0.75$ é mais favorável para a obtenção de um sólido amorfo por apresentar o maior parâmetro de estabilidade térmica.

Na Figura 16 observa-se um deslocamento dos pontos experimentais para índice de refração obtido neste trabalho em relação aos valores apresentados por Dimitrov e Komatsu [35], estando nossos pontos sistematicamente abaixo da curva. Os autores da referência não fornecem o comprimento de onda para o qual haviam determinado o índice de refração apresentado em seu trabalho, nem se os valores apresentados são experimentais ou teóricos. Como nossas medidas foram realizadas

com luz branca os resultados obtidos são aceitáveis dentro do erro experimental próximo de 5%.

Através do impedancímetro houve uma dificuldade experimental de se obter valores precisos para a condutividade nas temperaturas mais baixas, uma vez que o vidro é extremamente resistivo e a corrente através da amostra é tão baixa que o equipamento não tem sensibilidade suficiente para que os resultados fornecidos sejam conclusivos. No entanto foi possível realizar medidas com melhor precisão em temperaturas acima de ~ 250 °C , pois a condutividade torna-se mais alta com o aumento da temperatura. O intervalo de temperatura para estas medidas está limitado pela temperatura de amolecimento do vidro, ou seja, abaixo de 320 °C.

Na Figura 17 observa-se que os valores de σ' apresentam um ruído apreciável entre 20 e 200 Hz. A causa deste ruído, e conseqüente dispersão dos resultados nesse intervalo de frequência, é uma limitação do impedancímetro para as condições experimentais em questão.

Como se esperava, a condutividade aumenta com a temperatura. Mesmo para as maiores temperaturas a condutividade é da ordem de 10^{-8} S/cm, ou seja, extremamente baixa para ser atribuída a saltos bipolarônicos [14] ou a alguma mobilidade iônica. Os semicírculos da impedância (Fig. 18) fornecem resistências elétricas da ordem de 10 M Ω para as maiores temperaturas medidas. Estes valores são extremamente altos, mesmo para materiais isolantes como o vidro.

Também foram analisadas as propriedades dielétricas da amostra através de medidas com a ponte de capacitância, que ficam mais bem definidas para temperaturas mais baixas. Na Fig. 19 observa-se que, para uma mesma frequência, ϵ' aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura. Como as medidas são realizadas com tensão alternada, o aumento da capacitância com a temperatura pode estar relacionado com o aumento da densidade superficial de cargas induzidas nas faces da amostra em contato com os eletrodos devido a polarizabilidade eletrônica dos átomos constituintes do vidro. A variação da frequência aplicada não contribui para o aumento da condutividade, mas o aumento da temperatura aumenta a amplitude de oscilação dos átomos na estrutura do vidro devido a agitação térmica, aumentando

também mobilidade da nuvem eletrônica do antimônio, resultando no aumento na condutividade.

Para altas temperaturas a perda dielétrica, $\text{tg}\delta$, aumenta apreciavelmente (Fig. 20). Segundo o diagrama fasor da Figura 4, o aumento da perda dielétrica significa o aumento da componente resistiva da corrente na amostra, I_R , comprovando a relação do aumento da condutividade com o aumento da temperatura também para as medidas com a ponte de capacitância.

Os gráficos da Fig. 21, que mostram a variação da condutividade elétrica com a frequência, obtidos através das medidas dielétricas, são complementares aos da Fig. 17, obtidos através das medidas de impedância. Apesar das medidas de impedância em baixas temperaturas fornecerem valores de σ' com grande dispersão, através da ponte de capacitância obtemos resultados destes valores com boa precisão em temperaturas baixas. Dessa forma, analisando as duas figuras (Fig. 17 e 21) em conjunto, tem-se uma visão mais ampla do comportamento da condutividade em função da frequência. Verifica-se o interessante efeito que pode ser ilustrado pela Fig. 3, onde o regime dc é deslocado para frequências menores com a redução da temperatura. Na temperatura ambiente já não se verifica a ocorrência do regime dc da condutividade uma vez que, neste caso, $\sigma \propto \omega^n$ [37]. Para baixas temperaturas, portanto, a condutividade σ' não é constante com a frequência para este material.

As energias de ativação para a condutividade elétrica, E_σ , determinadas para as três amostras de 0, 3 e 5 h (Tabela 4), possuem aproximadamente o mesmo valor, i.e., $\sim 0,9$ eV. Este valor está acima daquele obtido para a maioria dos vidros soda-cal-silica, que é da ordem de 0,78-0,86 eV [38]. Nos vidros silicatos, a condutividade elétrica é atribuída à mobilidade dos íons Na^+ , cuja energia de ligação com os oxigênios não ponteados é fraca [39]. Para vidros de sílica puros ou com algum teor de GeO_2 também se observa a ocorrência do regime dc da condutividade elétrica [28,29], o que leva a valores de 1,0 - 1,2 eV para a energia de ativação para condutividade elétrica, que é atribuída a impurezas, especialmente Na^+ , Al^{3+} e OH^- .

Acreditamos que a energia térmica fornecida com o aquecimento provoque não saltos eletrônicos ou iônicos, mas sim um aumento da amplitude de deslocamento da nuvem eletrônica do antimônio ($Z= 51$) devido ao campo elétrico alternado aplicado.

Esta polarizabilidade (não só do antimônio, mas também dos demais átomos) seria responsável por uma maior densidade de cargas superficiais nas interfaces amostra-eletrodo, resultando em medidas de corrente elétrica com maior amplitude e, conseqüentemente, no aumento da condutividade. O efeito é bem menor do que qualquer condução por íons móveis ou elétrons livres, o que justifica os valores tão reduzidos da condutividade medida.

Comparando entre si as amostras com diferentes tempos de fusão, percebemos que não há uma diferença significativa entre os valores de σ' medidos. Manter o material em fusão, portanto, não oxida o antimônio para Sb^{5+} de modo que não observamos indícios de que ocorra condutividade por saltos bipolarônicos, como era esperado.

5. CONCLUSÕES

São restritos os atrativos mecânicos para aplicação destes vidros. O aumento da concentração de Sb_2O_3 indica o enfraquecimento da estrutura do material quanto a sua resistência mecânica, e o aumento de sua resistência química ao contato com água, devido a menor quantidade de fósforo. Apesar disso o vidro também mostra ser um ótimo isolante elétrico, possuindo resistividade superior a $10^7 \Omega \cdot cm$. O tempo de fusão provoca alterações da coloração dos vidros e em sua composição química, porém as diferenças em sua condutividade não são tão pronunciadas quanto se esperava. Isto indica que não há íons ou elétrons móveis na estrutura vítrea das amostras, e a condutividade é atribuída apenas à polarização da nuvem eletrônica dos átomos que constituem o vidro, de acordo com a frequência do campo elétrico alternado aplicado.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] RAWSON, H. *Properties and applications of glass*. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [2] CHARTER, R.J. *Mixed alkali effect in glass*. J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 432-3.
- [3] INGRAM, M.D. *Ionic conductivity in glass*. Phys. Chem. Glasses 28 (1987) 215-234.
- [4] OWEN, A.E. *Semiconducting glasses. Part I: Glass as an electronic conductor Contemp. Phys. 11 (1970) 227-255; Semiconducting glasses. Part II: Properties and interpretation*
- [5] VARSHNEYA, A.K. *Fundamental of Inorganic Glasses*. Academic Press, Boston, 1994.
- [6] INGRAM, M.D. *Electrical properties of glasses*. In: Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (eds.), "*Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*", vol. 9 (J. Zarzycki, vol. ed., "Glasses and Amorphous Materials"), VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1991, p.715-750.
- [7] SAYER, M.; MANSINGH, A. *The application of small polaron theory to transition-metal oxide glasses*. J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 91-98.
- [8] MURAWSKI, L.; CHUNG, C.H.; MACKENZIE, J.J. *Electrical properties of semiconducting oxide glasses*. J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 91-104.
- [9] EMIN, D. in: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, Proceedings of the Thirteenth Session of the Scottish Universities' Summer School, Ed.: P.G. Le Comber and S. Mort, Academic Press, New York, 1973, p. 261.

- [10] ELLIOTT, S.R. *A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors*. Adv. Phys. 36 (1987) 135-218.
- [11] DENTON, E.P.; RAWSON, H.; STANWORTH, J.E. *Vanadate glasses*. Nature 173 (1954) 1030-1032.
- [12] BAYNTON, P.H.; RAWSON, H.; STANWORTH, J.E. *Semiconducting properties of some vanadate glasses*. Trans. Electrochem. Soc. 104 (1957) 237-40.
- [13] DUTTA, B.; DAY, D.E. *Electronic and ionic conduction in sodium borosilicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 345-57.
- [14] DATTA, A.; GIRI, K.; CHAKRAVORTY, D. *Ac conductivity of Sb_2O_3 - P_2O_5 glasses*. Phys. Rev. B 47 (1993) 16242-6.
- [15] TIGAU, N.; CIUPINA, V.; PRODAN, G. *Structural, optical and electrical properties of Sb_2O_3 thin films with different thickness*. J. Optoelectr. Adv. Mater. 8 (2006) 37-42.
- [16] CHOWDARI, B.V.R.; AKHTER, S.K. *Studies of lithium phosphoantimonite glassy system*. Solid State Ionics 25 (1987) 109-119.
- [17] MURUGANANDAM, K.; SESHASAYEE, M. *Structure studies on mixed glass former Li_2O - P_2O_5 - Sb_2O_3 system*. Phys. Chem. Glasses 40 (1999) 287-91.A.
- [18] BRAHMA, P.; BANERJEE, S.; CHAKRABORTY, S.; CHAKRAVORTY, D. *Small polaron and bipolaron transport in antimony oxide doped barium hexaferrites*. J. Appl. Phys. 88 (2000) 6526-8.
- [19] LITTLE FLOWER, G.; SAHAYA BASKARAN, G.; SRINIVASA REDDY, M.; VEERAIHAH, N. *The structural investigations of PbO - P_2O_5 - Sb_2O_3 glasses with MoO_3*

as additive by means of dielectric, spectroscopic and magnetic studies. *Physica B* 393 (2007) 61-72.

[20] SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S.K. *Study of structural aspects of PbO-P₂O₅-Sb₂O₃ glasses*. *J. Non-Cryst. Solids* 286 (2001) 99-107.

[21] KOUDELKA, L.; JIRÁK, J.; MOŠNER, P.; MONTAGNE, L.; DELEVOYE, L. *Study of zinc antimonate-phosphate glasses*. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 48 (2007) 33-38.

[22] NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; POULAIN, M.; BRIOIS, V. *Photosensitivity in antimony based glasses*. *J Optoelectron. Adv. Mater.* 3 (2001) 553-558.

[23] FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B.; ACIOLI, L. H. *Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses*. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1292-4.

[24] DE VICENTE, F. S. *Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio*. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Instituto de Física de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos-SP.

[25] NALIN, M.; POULAIN, M.; RIBEIRO, S.J.; MESSADDEQ, L. Y. *Crystallization study of the (1-x)Sb₂O₃– (x)SbPO₄ glass system*. *Mater. Chem. Phys.* 122 (2008) 1069-1073.

[26] ZHANG, B.; CHEN, Q.; SONG, L.; LI, H.; HOU, F.; ZHANG, J. *Fabrication and properties of novel low-melting glasses in the ternary system ZnO-Sb₂O₃-P₂O₅*. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1948-1954.

- [27] MARKHAM, M.F. *Measurement of elastic constants by the ultrasonic pulse method*. Brit. J. Appl. Phys. 8, Issue S6 (1957) S56-S63.
- [28] LANDAU, L.D.; LIFSHITZ, E.M. *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, London, 1959.
- [29] PETZOLD, A.; WIHSMANN, F. G.; KAMPTZ, H. V. *Die Microeindruckhärte einige Silikatgläser und ihre atomistische Deutung*. Glastech. Ber. 34 (1961) 56-71.
- [30] BARTENEV, G.M.; SANDITOV, D.S. *The strength and some mechanical and thermal characteristics of high-strength glasses*. J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 405-421.
- [31] DUTTA, A.; SINHA, T.P.; JENA, P.; ADAK, S. *Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda-lime-silicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3952–3957.
- [32] TANAKA, F. A. O.; KITAJIMA, E. W. “Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura”. (Apostila) 2ª edição, ESALQ - USP, Piracicaba - SP (1999).
- [33] PÉREZ, J.; PÉREZ, E.; DEL VAS, B.; GARCÍA, L.; SERRANO, J. L. *Analysis of $(NH_4)_2SO_4/(NH_4)H_2PO_4$ mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction*. Thermochim. Acta 443 (2006) 231-4.

- [34] ROUXEL, T.; *Elastic properties and short-to medium-range order in glasses*. J. Am Ceram. Soc. 90 (2007) 3019-3039.
- [35] DIMITROV, V.; KOMATSU, T. *Classification of oxide glasses: A polarizability approach*. J. Solid State Chem. 178 (2005) 831-843.
- [36] FELTRI, A.; GRANDI, S.; MUSTARELLI, P.; CUTRONI, P.; MANDANICI, A. *GeO₂-doped silica glasses an ac conductivity study*, Solid State Ionics 154-155 (2002) 217-221.
- [37] DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. *Universality of ac conduction in disordered solids*. Rev. Mod. Phys. 72 (2000) 873-892.
- [38] ESCANHOELA JUNIOR, C. A. *Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes*. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Física)-Instituto de geociências e ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho', Rio Claro-SP.
- [39] SUN, K.-H. *Fundamental condition of glass formation*, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 277-281.