

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

JOSÉ EZEQUIEL DE SOUZA

**Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros
 B_2O_3 -PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea**

São Carlos

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOSÉ EZEQUIEL DE SOUZA

**Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros
 B_2O_3 -PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko

São Carlos

2010

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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação – IFSC/USP

De Souza, José Ezequiel

Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B_2O_3 -PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea / José Ezequiel de Souza; orientador Jean Claude M'Peko. - São Carlos, 2010.

166 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Vidros oxifluoroboratos de chumbo. 2. Cristalização induzida. 3. Propriedades elétricas. 4. Eletroquímica. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

José Ezequiel de Souza

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.


Aprovado(a) em: 29.06.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Jean Claude M'Peko

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Ana Cândida Martins Rodrigues

Instituição: UFSCar

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Eudes Borges de Araújo

Instituição: UNESP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Maximo Siu Li

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Rodrigo Fernando Bianchi

Instituição: UFOP

Assinatura



*À minha esposa Seila
e à minha filha Maria Clara*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko pela orientação irrestrita, amizade e confiança, elementos essenciais à realização e conclusão deste trabalho.

Aos professores do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, Prof. Dr. José Pedro Andreetta e Prof. Dr. Valmor Mastelaro, que direta ou indiretamente incentivaram-me durante os anos de estadia no IFSC.

Aos pesquisadores Dra. Maria Inês Basso Bernardi e Dr. Marcello Andreetta pela inestimável solicitude e apoio, mostrando outros pontos de vista da ciência experimental.

Ao Me. Eng. Luís Carlos Caraschi pela ajuda e ensinamentos sobre instrumentação e eletrônica, e pelos inúmeros ajustes das montagens experimentais.

Aos técnicos do CCMC: Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo e Manoel Roncon pelo apoio com a preparação e caracterização das amostras, mas principalmente pelas conversas e pela amizade.

À secretária Erica Signini pela ajuda, amizade, diálogos e cafezinhos de final de tarde.

Aos amigos do CCMC, recentes e de longa data: André Martinez, Ronaldo Silva, Agnaldo Garcia, Higor Favarim, Bruno Saggioro, Alexandre Mesquita, Livia Nunes, Fábio Ferreira e todos com quem convivi e dividi bons momentos.

Ao amigo Eduardo Antonelli que, no laboratório ou mesmo durante as corridas, contribuiu na discussão e entendimento dos resultados deste trabalho.

À minha querida amiga Maria Sílvia pelos momentos de descontração, pelas orações e pela música.

Ao padrinho e melhor amigo Leonardo que, distante ou ao meu lado, sempre teve boas palavras de incentivo a me dizer.

Aos meus irmãos Ernani, Erasmo, Eduardo e Pe. Evaldo, os quais sempre foram e sempre serão os meus exemplos.

Aos meus pais Maria José e Acir Gonçalves de Souza, os quais acompanham com orações todos os meus passos e me dão a certeza de que vale a pena lutar para viver melhor.

À minha namorada e esposa Seila Rojas que compartilhou comigo, desde o primeiro dia, o meu trabalho de Doutorado, oferecendo companheirismo, paciência e ciência também.

A Deus pela minha vida, e por todas as pessoas que de alguma forma fizeram ou fazem parte da minha história, e as quais gostaria de agradecer também neste momento.

The science of electricity is that state in which every part of it requires experimental investigation; not merely for the discovery of new effects, but the development of the means by which the old effects are produced, and the consequent more accurate determination of the first principles of action of the most extraordinary and universal power in nature.

One thing, however, is fortunate, which is, that whatever our opinions, they do not alter nor derange the laws of nature.

Michael Faraday (1791-1867)

RESUMO

De Souza, J. E. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B₂O₃-PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010. 166 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Neste trabalho foi avaliada a influência da adição de PbF₂ em várias propriedades, de interesse geral e específico, de vidros oxifluoroboratos de chumbo. As amostras estudadas foram sintetizadas seguindo a fórmula 50BO_{1,5}-(50-x)PbO-xPbF₂ (BPP), com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 30 (% catiônica), e usando o método convencional de fusão seguida de resfriamento rápido (*quenching*). A modificação da estrutura local destes vidros BPP, causada pela introdução do PbF₂, foi avaliada por Espectroscopia no Infravermelho (*FTIR*). Além do mais, as implicações destas mudanças estruturais sobre as propriedades ópticas, térmicas e elétricas foram monitoradas através das técnicas de Absorção Óptica no Ultravioleta-Visível (*UV-Vis*), Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*) e Espectroscopia de Impedância (*EI*), respectivamente. As amostras vítreas foram também submetidas à ação de campos elétricos, observando-se um fenômeno de cristalização não espontânea da fase β -PbF₂, mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea. A partir de um estudo sistemático deste fenômeno, foi possível associar o seu desenvolvimento a um processo de redução: $\text{Pb}^{2+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{+}$, atuando como força motriz da nucleação dos cristais. Esta reação catódica pôde ser validada após constatação, por Difractometria de raios X (*DRX*), da presença de Pb⁰ em amostras eletricamente tratadas durante tempos longos, o que implica supor a seguinte reação adicional: $\text{Pb}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{0}$. Por outro lado, para completude do processo de oxirredução, foi proposta a ocorrência da reação $\text{F}^{-} \rightarrow \text{e}^{-} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})\uparrow$ no ânodo. A validação desta reação foi obtida através de ensaios sistemáticos de cristalização com células eletroquímicas do tipo Pt,Ag/BPP/YSZ:PbF₂/Ag,Pt, onde YSZ:PbF₂ representa um compósito condutor iônico, o qual foi usado para garantir um controle, através de um mecanismo percolativo, do grau de liberdade da migração dos íons F⁻ em direção ao ânodo. Completam esta investigação estudos elétricos no domínio do tempo, tendo sido possível estimar, para os processos de polarização ocorrentes durante a cristalização na interface material-eletrodo, capacitâncias características de reações eletroquímicas ($\sim 10^{-3}$ F), corroborando com a interpretação dada, neste trabalho, para a indução elétrica de cristalização nestes vidros. Por fim, em termos de características microestruturais, notou-se que a fase cristalina formada (β -PbF₂) apresentou uma morfologia ramificada (dendrítica), o que é, de fato, típico de cristalização na presença de campo elétrico, o fenômeno passando por reações do tipo redox e envolvendo, segundo a literatura científica, processos eletroconvectivos nos sistemas estudados.

Palavras-chave: 1. Vidros oxifluoroboratos de chumbo. 2. Propriedades elétricas. 3. Cristalização induzida. 4. Eletroquímica.

ABSTRACT

De Souza, J. E. **Electrochemically induced crystallization in B₂O₃–PbO–PbF₂ glasses below the glass transition temperature**. 2010. 166 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The influence of PbF₂ addition in various properties, of general and particular interest, of lead oxyfluoroborate glasses was evaluated in this work. The studied samples were prepared by the melt-quenching technique following the formula 50BO_{1.5}–(50–*x*)PbO–*x*PbF₂ (BPP), with *x* = 0, 5, 10, 15, 20 and 30 cationic %. The BPP structural modification, caused by PbF₂ introduction into the glass matrix, was evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Moreover, the implications of these structural changes on the optical, thermal and electrical properties were monitored, respectively, through Ultraviolet-Visible Optical Absorption (UV-Vis), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Impedance Spectroscopy techniques. For the electric field-treated glassy samples, a non-spontaneous crystallization phenomenon was observed, resulting in β-PbF₂ phase formation, surprisingly even below the glass transition temperature. From a systematic study, it was possible to associate the development of this phenomenon with a reduction process: $\text{Pb}^{2+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{+}$, which acts as the driving force for crystals nucleation. This cathodic reaction was validated after noting, through X-ray Diffractometry (XRD), presence of metallic lead (Pb⁰) in those samples electrically treated during long times, what implies to infer the following additional reaction: $\text{Pb}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{0}$. On the other hand, for completeness of the redox process, occurrence of the anodic reaction $\text{F}^{-} \rightarrow \text{e}^{-} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})\uparrow$ was proposed. This reaction was validated through systematic crystallization experiments with electrochemical cells of type Pt,Ag/BPP/YSZ:PbF₂/Ag,Pt, where YSZ:PbF₂ represents composite-like mixtures used in order to guarantee a control, through a percolative mechanism, of the degree of freedom for fluoride migration towards the anode. This investigation is completed by electrical studies in the time domain, from which it was possible to estimate, for processes occurring at the material-electrodes interface, capacitance values ($\sim 10^{-3}$ F) which are characteristic of electrochemical reactions, in agreement with the interpretation given, in this work, for the electrically-induced crystallization in these glasses. Finally, in terms of (micro)structural aspects, it was noted that the formed crystalline phase (β-PbF₂) appears with a branched (dendritic) morphology, what is usual during crystallization phenomena in presence of an electric field, these phenomena being likewise a result of redox-type reactions involving, according to scientific literature, electroconvective processes in the studied systems.

Keywords: 1. Lead oxyfluoroborate glasses. 2. Induced crystallization. 3. Electrical properties. 4. Electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico (ou da entalpia H) com a temperatura (l: líquido; sl: líquido super-resfriado; v: vidro; c: cristal). (b) variação das quantidades derivadas: coeficiente de expansão γ (ou calor específico c_p). Figura adaptada da Ref. (1). 40
- Figura 2 - Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição, T_g . Taxas de resfriamento $U_1 < U_2 < U_3$. A região com hachuras corresponde ao intervalo de transição vítrea $[T_g]$. Figura adaptada da Ref. (1). 41
- Figura 3 - Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e, (b) da forma vítrea do mesmo composto. Figura adaptada da Ref. (31). 42
- Figura 4 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação, I , e de crescimento, u , de cristais em líquidos super-resfriados. Figura adaptada da Ref. (1). 43
- Figura 5 - Mecanismo de crescimento controlado pela interface. Figura adaptada da Ref. (1). 45
- Figura 6 - Tratamento térmico no processo convencional de preparação de vitrocerâmicas. Figura adaptada da Ref. (1). 47
- Figura 7 - Modificação do potencial devido à aplicação de um campo elétrico. Figura adaptada da Ref. (1). 57
- Figura 8 - Potencial típico para um vidro descrito pelo modelo *RFEB* em uma dimensão. Figura adaptada da Ref. (1). 57
- Figura 9 - (a) Capacitor de placas planas e paralelas conectado a uma diferença de potencial V . Com vácuo entre as placas o deslocamento elétrico é $D_0 = q$. (b) Com a introdução do dielétrico, as cargas nas placas se alteram para $q + P$ e $-(q + P)$. A região circular destacada traz um aumento da interface entre a placa e o dielétrico. Figura extraída da Ref. (29). 59
- Figura 10 - Comportamento da carga e corrente de um dielétrico sujeito a um potencial barreira: (a) caso ideal, (b) caso real. Figura adaptada da Ref. (1). 61
- Figura 11 - Dependência temporal da polarização e despolarização de um dielétrico sujeito a um potencial degrau. Figura adaptada da Ref. (58). 62
- Figura 12 - (a) Variação temporal dos diferentes tipos de polarização causados por um potencial degrau. Figura adaptada da Ref. (58). (b) Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico. *Radio*: ondas de rádio; *MW*: Microondas; *IR*: Infravermelho; *Vis*: Visível; *UV*: Ultravioleta. Figura adaptada da Ref. (57). 64

Figura 13 -	Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas.	68
Figura 14 -	(a) Circuito $R\parallel C$ paralelo e (b) sua resposta de impedância no plano complexo.	71
Figura 15 -	(a) Circuito $R\parallel CPE$ paralelo e (b) sua resposta de impedância no plano complexo como um arco circular descentralizado. Figura adaptada da Ref. (55).	72
Figura 16 -	Curva típica de <i>DSC</i> de um vidro exibindo a mudança no calor específico em T_g , um pico exotérmico devido à cristalização, e um pico endotérmico devido à fusão do material. T_g , T_x e T_f podem ser obtidas experimentalmente por extrapolações lineares. Adaptado da Ref. (2).	82
Figura 17 -	Difratometria de raios X do pó das amostras como preparadas. Para todas as composições observa-se o halo característico de um sistema vítreo, sendo que no caso da amostra BPP30 também se observa os picos referentes à cristalização da fase β - PbF_2 .	90
Figura 18 -	Espectros de absorção <i>IR</i> das amostras BPP. As setas indicam os máximos das bandas de absorção para a composição BPP00.	92
Figura 19 -	Comparação quantitativa entre os espectros de absorção no <i>IR</i> para as amostras BPP00, BPP10 e BPP20. Com o acréscimo de PbF_2 na composição do sistema vítreo BPP há um claro aumento das bandas referentes aos grupos BO_4 em detrimento das bandas relativas às vibrações de grupos BO_3 .	94
Figura 20 -	Curvas de calorimetria exploratória diferencial (<i>DSC</i>), obtidas durante aquecimento, para todas as amostras preparadas.	96
Figura 21 -	Imagem fotográfica dos vidros BPP00, BPP10 e BPP20 após moldagem, corte e polimento.	98
Figura 22 -	Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) no ultravioleta-visível (<i>UV-Vis</i>) para os vidros BPP00, BPP10 e BPP20.	98
Figura 23 -	Dependência linear entre o comprimento de onda da borda de absorção, λ_c , e a porcentagem de PbF_2 , referentes às composições BPP00 a BPP20.	100
Figura 24 -	Espectros típicos de impedância, ilustrados em termos de ρ'' vs. ρ' , para uma voltagem <i>AC</i> aplicada de 0,75 V e obtidos a 225 °C para: (a) BPP00, (b) BPP05 e (c) BPP10.	102
Figura 25 -	Valores de resistividade da matriz vítrea (ρ_{vb}) em função da quantidade de PbF_2 para todas as composições estudadas.	103

Figura 26 -	Gráfico de Arrhenius para os valores de resistividade das matrizes vítreas BPP (ρ_{vb}) extraídos da análise dos dados de <i>EI</i> .	103
Figura 27 -	Comportamento dos valores estimados de energia de ativação (E_{vb}), escala à esquerda, e do volume molar (V_m), escala à direita (o pontilhado sendo apenas um guia para os olhos).	104
Figura 28 -	Aspectos morfológicos de amostras BPP15 submetidas a um campo elétrico <i>DC</i> duradouro a 240 °C: (a) $0,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 20 h; e (b) $3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 10 h. A porção cristalizada observada foi identificada como sendo a fase β -PbF ₂ .	105
Figura 29 -	Diagramas típicos de impedância, ilustrados em termos de ρ'' vs. ρ' , para os vidros (a) BPP10, (b) BPP15 e (c) BPP20 depois de vários ciclos de medida em 225 °C, com aplicação de uma voltagem <i>AC</i> de 0,75 V. Nota-se um segundo semicírculo em frequências intermediárias, além das contribuições de volume (altas frequências) e dos efeitos de interface material-eletrodo (baixas frequências).	106
Figura 30 -	Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância das amostras BPP10, BPP15 e BPP20.	107
Figura 31 -	Difratogramas de raios X a temperatura ambiente de diferentes amostras BPP15. BPP15A: amostra como preparada; BPP15B: amostra tratada a 400 °C por 30 min; e BPP15C: amostra submetida a uma voltagem <i>DC</i> de 1,25 V por 10 h a 240 °C.	108
Figura 32 -	Dispersões de impedância de uma amostra BPP15 medidas a 240 °C em dois momentos distintos: (a) após algumas medições elétricas, (b) depois de manter a amostra sem nenhum campo elétrico aplicado por ~41 h.	109
Figura 33 -	Resistividade complexa de uma amostra BPP20 coletada a 180 °C com voltagem <i>AC</i> de 1 V em distintos momentos: (a) condição inicial; (b) após sobreposição de um pulso de voltagem <i>DC</i> de +5 V; (c) e (d) após sobreposição de um pulso de voltagem <i>DC</i> de -5 V; (e) e (f) após sobreposição de um pulso de voltagem <i>DC</i> de +5 V; (g) após nova sobreposição de um pulso de voltagem <i>DC</i> de -5 V.	111
Figura 34 -	Difratogramas de raios X, a temperatura ambiente, para uma amostra BPP15, tratada termicamente a 200 °C durante 48 h e, para uma amostra BPP20, tratada termicamente a 150 °C por 12 h. Em ambos os casos, além da temperatura, as amostras foram submetidas a um campo elétrico de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$.	114
Figura 35 -	Imagens fotográficas mostrando a cristalização em uma amostra BPP15 tratada a 200 °C com um campo elétrico <i>DC</i> de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 48 h: (a) visão geral em perspectiva 3D; (b) visão lateral 2D na qual se evidencia a cristalização somente na região que ficou adjacente ao cátodo; e (c) visão da superfície onde a tinta prata foi depositada.;	117
Figura 36 -	Imagem por microscopia óptica de uma amostra BPP15 tratada com um campo elétrico <i>DC</i> de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 20 h a 200 °C. Pela inversão da polaridade do campo elétrico (10 h em cada sentido) foi possível cristalizar as duas regiões da amostra contíguas aos eletrodos.	118

- Figura 37 - Distintas configurações do conjunto vidro-eletródos: vidro em contato com os dois eletródos, enquanto (a) $E \neq 0$ e (b) $E = 0$; (c) amostra sem contato com os eletródos, ou somente em contato com o (d) cátodo ou com o (e) ânodo, enquanto $E \neq 0$ (o isolamento vidro-eletródo foi feito através de cerâmicas condutoras de zircônia). 120
- Figura 38 - Dependência com a frequência da parte real da impedância para uma amostra de zircônia estabilizada com ítrio (curva A) e para uma amostra BPP15 como preparada (curva B). Quando colocadas uma sobre a outra, a resistência final (impedância em baixas frequências) do sistema BPP15/YSZ (curva C para o arranjo (d) da Figura 37) aumenta consideravelmente, mas de forma finita, indicando um fluxo de corrente, mas com a condução iônica por F^- frustrada na interface entre os dois materiais. 120
- Figura 39 - Representação esquemática de células eletroquímicas (no estado sólido) do tipo Pt,Ag/BPP15/YSZ:PbF₂/Ag,Pt estudadas neste trabalho. 123
- Figura 40 - (a) Resistividade complexa observada para o compósito 70YSZ:30PbF₂ a 200 °C e a deconvolução das contribuições das partes integrantes do sistema. Os valores aproximados de capacitâncias para cada contribuição são: (1) $1,1 \times 10^{-11}$ F, (2) $1,6 \times 10^{-11}$ F, (3) $8,4 \times 10^{-10}$ F e (4) $1,1 \times 10^{-6}$ F. Gráfico do tipo Arrhenius para: (b) condutividade AC total do compósito [respostas 1, 2 e 3 em (a), veja texto]; (c) condutividade DC de algumas composições representativas do compósito YSZ:PbF₂ estudado. 125
- Figura 41 - Dependência composicional da condutividade elétrica DC das misturas de pós (100-x)YSZ:xPbF₂ evidenciando um comportamento percolativo. Pelo aumento da região de baixas concentrações de PbF₂, mostrado no interior da figura, é possível estimar um limiar percolativo (v_c) entre 10 e 13 % em volume de PbF₂. 127
- Figura 42 - Resistividade complexa da célula eletroquímica Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF₂/Ag,Pt ($v_{PbF_2} = 16$ %) medida a 200 °C. Para fins de comparação são incluídos os dados para a mistura 70YSZ:30PbF₂ (Figura 40a). 128
- Figura 43 - Imagem por microscopia óptica da amostra BPP15 que compunha a célula eletroquímica Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF₂/Ag,Pt após o tratamento a 200 °C por 10 h, sob um campo DC de $\sim 3,7$ V · mm⁻¹, e na qual se observa a cristalização induzida eletroquimicamente. 129
- Figura 44 - (a) Valores de resistividade total, ρ_{tot} , de uma amostra BPP15 a 240 °C submetida a uma voltagem DC de 1,25 V durante 20 h (curva ρ_{tot} indicada pelos quadrados abertos). (b) Medidas subsequentes de EI feitas a 240 °C com uma voltagem AC de 0,75 V, imediatamente após o desligamento da voltagem DC. Em (a), o comportamento dos valores de resistividade correspondentes a 10 Hz são também mostrados (curva ρ_{mat} indicada pelos círculos fechados). A diferença quantitativa entre a curva ρ_{tot} e (i) o valor de resistividade inicial em $t = 0$ h (indicado pela estrela) e (ii) o valor de ρ_{mat} em $t = 20$ h deve-se majoritariamente a contribuição adicional do eletródo para ρ_{tot} . 133
- Figura 45 - Gráfico monolog da dependência temporal da condutividade associada ao processo de polarização de uma amostra BPP15 mostrado na Figura 44a. 136

- Figura 46 - Dependência temporal da resistividade *DC* e da temperatura coletadas durante o experimento de cristalização envolvendo o tratamento térmico da célula eletroquímica Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF₂/Ag,Pt sujeita a um campo elétrico de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. O ajuste da curva foi feito através da Equação (84) (veja texto). 138
- Figura 47 - Dependência temporal da corrente *DC* coletada durante um experimento, feito com uma célula do tipo Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt mantida a 240 °C, onde a voltagem *DC* aplicada (+1,25 V) teve sua polaridade invertida depois de uma hora de tratamento. O potencial de $-1,25 \text{ V}$ também foi mantido por uma hora e, na sequência, foi coletada a corrente de despolarização durante 17 h. O ajuste da curva de despolarização foi feito através de uma relação de decaimento exponencial semelhante à Equação (79). 139
- Figura 48 - Imagens fotográficas evidenciando a cristalização em uma amostra BPP15 tratada a 240 °C com uma voltagem *DC* de 1,25 V ($\sim 0,58 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) por 8 h: (a) visão geral em perspectiva 3D; (b) e (c) duas visões laterais em 2D. Vale assinalar que a cristalização ocorreu na face que ficou adjacente ao cátodo. 141
- Figura 49 - Imagem por microscopia óptica de uma amostra BPP15 tratada com um campo elétrico *DC* de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 10 h a 100 °C. A cristalização se deu de forma mais tênue, apesar do crescimento mais intenso de alguns poucos cristais. 144
- Figura 50 - Imagens comparativas entre a cristalização de vidros BPP15 obtidas (a) pelo método convencional (300 °C por 5 h) e, (b) pela indução eletroquímica. As imagens denotadas por A, B e C são ampliações das delimitações indicadas na Figura 35 (imagem A, amostra tratada a 300 °C por 48 h, com $E \cong 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) e na Figura 49 (imagens B e C, amostra tratada a 100 °C por 10 h, com $E \cong 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$). 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores típicos de capacitância e as possíveis interpretações em termos da origem.	74
Tabela 2 -	Massa nominal de YSZ e PbF ₂ e espessura final das pastilhas, juntamente com a correspondente fração volumar de PbF ₂ nas misturas de (100-x)YSZ:xPbF ₂ .	78
Tabela 3 -	Máximo das bandas de absorção IR para o vidro BPP00 e suas possíveis atribuições.	95
Tabela 4 -	Temperaturas de transição vítrea, T_g , de cristalização, T_x , e também a diferença $\Delta T = T_x - T_g$ obtidas para todas as composições pela análise das curvas de calorimetria (DSC) apresentadas na Figura 20.	97
Tabela 5 -	Valores estimados do comprimento de onda da borda de absorção óptica, λ_c , e da energia do <i>gap</i> óptico, E_{gap} , para as composições vítreas de BPP.	100
Tabela 6 -	Valores de resistividade (ρ_{vb}) e capacitância (C_{vb}) estimados a partir dos espectros de EI obtidos a 225 °C, e energias de ativação aparente (E_{vb}) obtidas pelo ajuste linear mostrado na Figura 26.	102

LISTA DE ABREVIATURAS

BPP:	$\text{BO}_{1,5}\text{-PbO-PbF}_2$	ou	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$
BPP00:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-50PbO}$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-66,67PbO}$
BPP05:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-45PbO-5PbF}_2$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-60PbO-6,67PbF}_2$
BPP10:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-40PbO-10PbF}_2$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-53,33PbO-13,33PbF}_2$
BPP15:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-35PbO-15PbF}_2$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-46,67PbO-20PbF}_2$
BPP20:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-30PbO-20PbF}_2$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-40PbO-26,67PbF}_2$
BPP30:	$50\text{BO}_{1,5}\text{-20PbO-30PbF}_2$	ou	$33,33\text{B}_2\text{O}_3\text{-26,67PbO-40PbF}_2$

YSZ: Zircônia estabilizada com 3 % em mol de ítria ($3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)

YSZ:PbF₂ Pastilha compósita da mistura de YSZ e PbF₂

AC: Corrente, voltagem ou campo elétrico alternados

DC: Corrente, voltagem ou campo elétrico contínuos

CPE: *Constant Phase Element* (elemento de fase constante)

R||C: Circuito composto de um resistor e um capacitor em paralelo

R||CPE: Circuito composto de um resistor e um CPE em paralelo

MW: *Microwave* (Microondas)

IR: *Infrared* (Infravermelho)

Vis: Luz visível

UV: Ultravioleta

DRX: Difractometria de raios X

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria exploratória diferencial)

EI: Espectroscopia de impedância

FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no IR)

LISTA DE SÍMBOLOS

α^*	polarizabilidade do meio	I	taxa de nucleação dos cristais
γ	coeficiente de expansão volumétrica	\vec{I}^*	corrente elétrica
ε^*	permissividade dielétrica	\vec{J}^*	densidade de corrente elétrica
ε_0	permissividade dielétrica do vácuo	k_B	constante de Boltzmann
η	viscosidade do meio	\vec{m}	momento de dipolo elétrico
θ	ângulo de descentralização	M	mobilidade
κ^*	constante dielétrica	M^*	módulo elétrico
λ	comprimento de onda	N_A	número de Avogadro
μ	mobilidade elétrica	p	pressão
$\tilde{\nu}$	número de onda	\vec{P}^*	polarização do meio
ξ	potencial químico	q	carga elétrica por unidade de área
ρ^*	resistividade elétrica	Q	carga elétrica
σ^*	condutividade elétrica	R	constante universal dos gases
τ_0	tempo de relaxação	S	entropia
χ^*	suscetibilidade elétrica do meio	t	tempo
ω	frequência angular do sinal AC	T	temperatura
A	área	T_f	temperatura de fusão
B	mobilidade absoluta	T_x	temperatura de cristalização
C^*	capacitância	T_g	temperatura de transição vítrea
c_p	calor específico a pressão constante	$[T_g]$	intervalo de transição vítrea
d	espessura	$T(\%)$	transmitância óptica percentual
D	coeficiente de difusão	$\tan\varphi$	tangente de perda
\vec{D}^*	deslocamento elétrico	u	taxa de crescimento dos cristais
E_a	energia de ativação	U	energia interna
\vec{E}^*	campo elétrico	V^*	potencial elétrico
f	frequência do sinal AC	V	volume
F	fluxo	V_e	volume específico
G	energia livre	V_m	volume molar
H	entalpia	Y^*	admitância elétrica
i	operador imaginário	Z^*	impedância elétrica

As grandezas indicadas pelo símbolo * podem ser complexas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1 Definições de vidro e de transição vítrea	39
2.2 Condições de vitrificação e cristalização	41
2.3 Vitrocerâmicas: preparação e propriedades	46
2.4 Cristalização não espontânea: alguns casos de interesse	48
2.5 Vidros oxifluoroboratos de chumbo	50
2.6 Processos de difusão em materiais	52
2.7 Propriedades elétricas de materiais	55
2.7.1 Condutividade elétrica DC	55
2.7.2 Polarização dielétrica DC	58
2.7.3 Polarização dielétrica dependente do tempo	60
2.7.4 Propriedades dielétricas no domínio da frequência	62
2.7.4.1 Descrição pela escola dielétrica	65
2.7.4.2 Descrição pela escola semicondutora	66
2.8 Caracterização elétrica de materiais em termos de espectroscopia de impedância	67
2.8.1 Análise de espectros de impedância através de circuitos equivalentes	69
2.8.2 Espectroscopia de impedância para sistemas não ideais	71
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	77
3.1 Preparação dos vidros oxifluoroboratos de chumbo	77
3.2 Preparação dos compósitos (100-x)YSZ:xPbF ₂	78
3.3 Difratomia de raios X	79
3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho	80
3.5 Análise térmica	81
3.6 Absorção óptica no ultravioleta-visível	83
3.7 Caracterização elétrica	83
3.7.1 Espectroscopia de impedância e caracterização pela técnica DC	84
3.7.2 Caracterização elétrica em função da temperatura	84
3.8 Microscopia óptica e imagens fotográficas	85
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
4.1 Influência do PbF ₂ nas propriedades dos vidros oxifluoroboratos de chumbo	89
4.2 Cristalização não espontânea abaixo da temperatura de transição vítrea	105
4.3 Origem da cristalização não espontânea nos vidros oxifluoroboratos de chumbo	112
4.3.1 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de redução no sistema BPP	113
4.3.2 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de oxidação no sistema BPP (parte I)	118
4.3.3 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de oxidação no sistema BPP (parte II)	122
4.4 Processos de relaxação e mecanismo de cristalização analisados por espectroscopia de impedância e técnicas de polarização DC	130
4.5 Aspectos microscópicos característicos da cristalização induzida eletroquimicamente em vidros oxifluoroboratos de chumbo	140
5 CONCLUSÕES	149
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	153
REFERÊNCIAS	155
ANEXO A: Artigos referentes ao trabalho de doutoramento	165

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A demanda por novos dispositivos de estado sólido para aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas e industriais tem resultado em uma crescente procura por novos materiais com propriedades físico-químicas otimizadas para cumprir eficientemente as funções associadas a estas aplicações (1-3). Nesse domínio, vidros e vitrocerâmicas, sendo materiais mais fáceis de manufaturar que a maioria dos cristais, os quais requerem da aplicação de rigorosas técnicas de preparação, tornaram-se atraentes, principalmente pelo baixo custo de sua produção, e também por poderem assumir variadas formas, como anéis, cilindros, barras e fibras (3). No setor industrial, as aplicações para os vidros e vitrocerâmicas são inúmeras, como na fabricação de lâmpadas, fornos, instrumentos laboratoriais, soldas e selantes, fibras de vidro, tubos de televisores, etc. (3). Na área científico-tecnológica, também são variadas as aplicações dos vidros, como na produção de dispositivos ópticos e optoeletrônicos e, também, dispositivos eletroquímicos e eletrocromáticos: como baterias, sensores e displays. Nesses últimos casos, vidros que são condutores de íons rápidos, ou supercondutores iônicos, se apresentam como materiais alternativos, em substituição aos materiais poliméricos ou vitrocerâmicos (2-5). Em particular, a habilidade de alguns eletrólitos vítreos condutores iônicos de alcançar condutividades da ordem de 10^{-2} a $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, mesmo à temperatura ambiente, tem atraído o interesse dos pesquisadores da área de vidros. A estrutura amorfa do vidro traz vantagens sobre outros eletrólitos como, por exemplo, a existência de uma condutividade iônica isotrópica, a eliminação de problemas associados aos efeitos de contorno de grão em cerâmicas, fraca ou nenhuma contribuição eletrônica, além de boa estabilidade física e química ante ao ambiente (6,7). Neste sentido, o estudo das propriedades elétricas de vidros fluoroboratos tem sido considerado (8-11), apresentando os íons flúor nessas matrizes uma alta mobilidade, não deixando dúvida de serem os principais portadores de carga nestes materiais (9-11).

Todavia, para as aplicações e o devido funcionamento de alguns dos dispositivos acima mencionados, os vidros são comumente expostos a campos elétricos ou a atmosferas específicas, de forma a induzir uma eletromigração (transporte de íons) através dos mesmos. No entanto, tem-se observado que a sujeição de certos vidros a campos elétricos pode levar ao aparecimento de uma cristalização não espontânea (12). Em geral, dois processos físicos

ocorrem durante o fenômeno de cristalização: a nucleação e o crescimento dos cristais. No caso específico de materiais vítreos, pelo controle destes dois processos é possível obter então vitrocerâmicas, sendo que, de forma clássica, o processo de fabricação das mesmas envolve o tratamento térmico de um vidro em temperaturas próximas à temperatura conhecida como de cristalização, T_x (4,5). No entanto, a aplicação de um campo elétrico tem sido usada para promover a cristalização em vidros a temperaturas onde esse fenômeno é considerado improvável sobre condições usuais. Este é o caso de alguns vidros, onde a ação de um campo elétrico tem possibilitado o crescimento orientado de fases cristalinas como, por exemplo, a fresnoita ($Ba_2TiSi_2O_8$), no sistema BaO - TiO_2 - SiO_2 - B_2O_3 , e o niobato de lítio ($LiNbO_3$), no sistema Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 (12-16). Nestes casos específicos, os experimentos foram conduzidos em temperaturas próximas ao ponto de fusão (bem acima de T_x), onde a taxa de crescimento é alta, mas a taxa de nucleação é baixíssima, o que em condições normais (para a obtenção de vitrocerâmicas) implicaria a inibição da cristalização. Para explicar este fenômeno, foi proposto na literatura que a ocorrência desta cristalização não espontânea deve envolver uma redução de cátions no eletrodo catódico, Ti^{4+} para Ti^{3+} e Nb^{5+} para Nb^{4+} , respectivamente, nos dois sistemas vítreos citados acima, sendo esta reação ativada pelo campo elétrico e considerada a força motriz na promoção da nucleação de cristalitos (15,16). Note que, do ponto de vista eletroquímico, tais reações de redução devem ser compensadas, logicamente, por reações de oxidação no ânodo: O^{2-} para $\frac{1}{2}O_2(g)$, por exemplo, como proposto nas referências acima, ou, em geral, compensadas até mesmo no próprio cátodo (oxidação dos eletrodos). No entanto, não têm sido relatadas provas concretas da ocorrência das mesmas em nenhum dos trabalhos supracitados (12-16). Na literatura são também relatados alguns outros casos de cristalizações promovidas por uma diferença de potencial elétrico. Em soluções líquidas, por exemplo, a cristalização induzida eletroquimicamente tem sido usada na deposição de filmes metálicos em substratos (17-23). No caso de sistemas no estado sólido, tem-se a descrição do fenômeno de cristalização de monocristais de óxidos de terras-raras, a partir da aplicação de um campo elétrico em cerâmicas sinterizadas (24-27). De forma similar ao caso das cristalizações nos sistemas vítreos ou líquidos, reações de oxirredução têm sido também propostas nestes casos.

Por outra parte, é bom assinalar que, de acordo com Mazurin[†] [apud (28)], por exemplo, a condutividade iônica de vidros silicato de sódio cai significativamente durante o

[†] MAZURIN, O. V. **The structure of glasses** - electrical properties and structure of glass. New York: Consultants Bureau, 1965. v. 4. 158 p.

fenômeno de cristalização volumétrica dos mesmos, sendo que as vitrocerâmicas obtidas apresentam valores de energia de ativação, para o processo de condução, maiores do que os encontrados para os vidros dos quais elas foram derivadas. Deste modo, quando se procura por materiais vítreos com altos valores de condutividade, como pode ser intuído e, de fato, será descrito neste trabalho, a formação de uma fase cristalina pode ser inconveniente, pois a mesma pode reduzir a habilidade do transporte elétrico no material devido ao desenvolvimento de efeitos bloqueantes que restringem a mobilidade dos íons. Neste sentido, é importante assinalar que o entendimento profundo do processo de oxirredução que pode ocorrer quando um material vítreo é submetido à influência de campos elétricos é um passo importante para se minimizar ou, até, maximizar o desenvolvimento da cristalização e seus efeitos, dependendo das aplicações de interesse.

Neste trabalho, o fenômeno de cristalização induzida por campos elétricos, no sistema vítreo oxifluoroborato de chumbo ($\text{BO}_{1,5}\text{-PbO-PbF}_2$, aqui chamado BPP) é estudado em detalhes no que se refere à sua natureza, podendo ser a origem eletroquímica uma possibilidade. Do ponto de vista de estruturação, esta tese está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos principais conceitos usados no decorrer do texto, a começar pela definição de vidro e de transição vítrea. Também são relatadas, brevemente, as condições necessárias para a ocorrência da vitrificação e cristalização, bem como o procedimento convencional de obtenção de vitrocerâmicas. Na Seção 2.4 são descritos alguns casos de cristalização não espontânea que nortearam, em parte, as discussões deste trabalho e, na seção seguinte, são dadas referências dos principais trabalhos envolvendo vidros oxifluoroboratos de chumbo, os quais são o alvo deste estudo. Ainda no Capítulo 2, é feita uma avaliação detalhada dos conceitos relativos a propriedades elétricas de materiais e à determinação das mesmas no domínio do tempo e da frequência, principalmente, considerando a relevância do tema para a discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Já no Capítulo 3, é apresentada a descrição das principais técnicas de caracterização utilizadas, bem como dos detalhes de preparação dos materiais avaliados.

O Capítulo 4 divide-se em cinco seções onde são apresentados os resultados que foram obtidos, os quais são discutidos e correlacionados entre si. Na primeira seção, a influência da substituição de PbO por PbF_2 sobre as propriedades microestruturais, ópticas, térmicas e elétricas dos vidros oxifluoroboratos de chumbo são reportadas e analisadas, considerando os efeitos associados à presença do PbF_2 como agente modificador da estrutura vítrea, sendo também o fornecedor dos íons F^- , os quais são os principais portadores de carga nestas matrizes vítreas estudadas. Na Seção 4.2, a ocorrência do fenômeno de cristalização não

espontânea nestas matrizes BPP, quando sujeitas à ação de campos elétricos, é apresentada, e suas possíveis causas (em termos de mecanismo) são brevemente discutidas. De forma adicional, a influência desta cristalização sobre as propriedades elétricas do sistema BPP é discutida, considerando, principalmente, os resultados de experimentos de espectroscopia de impedância conduzidos com células do tipo Pt,Ag/BPP/Ag,Pt. É importante assinalar que, de forma distinta aos trabalhos supracitados (12-16), os quais descrevem a cristalização de vidros em altas temperaturas (bastante próximas à temperatura de fusão, T_f), neste trabalho, todos os experimentos foram conduzidos abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , onde o fenômeno de cristalização é, na prática, igualmente improvável (2-5). Vale lembrar que, como bem estabelecido na literatura clássica sobre vidros, quando há o resfriamento de um material a partir do ponto de fusão do cristal correspondente, o processo de nucleação de cristais se inicia e aumenta até atingir um máximo em uma determinada temperatura. Com a continuidade do resfriamento, o aumento da viscosidade associado à rigidez da rede vítrea acaba por inibir o processo de nucleação. Todavia, neste trabalho, foi observado o desenvolvimento de cristalização, no estado vítreo, como efeito da aplicação de um campo elétrico.

De fato, as Seções 4.3 e 4.4 trazem uma extensa discussão sobre o mecanismo global mais provável e capaz de promover o desenvolvimento de uma cristalização não espontânea nos vidros estudados, mesmo abaixo de T_g . Em particular, a Seção 4.3 discorre sobre a origem desta cristalização não espontânea. Tal fenômeno é analisado considerando a possível ocorrência de reações eletroquímicas de oxirredução nos eletrodos. Neste sentido, para uma avaliação detalhada desta proposição, foram realizados experimentos de condução elétrica com diversas configurações de células eletrolíticas, usadas para contornar a limitação experimental que significa tentar detectar pequenas quantidades dos produtos da atividade de oxidação no ânodo. Células eletroquímicas do tipo Pt,Ag/Vidro/Compósito/Ag,Pt, onde o compósito se refere a um meio condutor iônico composto pela mistura de pós de ZrO_2 estabilizada com 3 % em mol de Y_2O_3 e de PbF_2 , foram usadas para verificar a ocorrência ou não da reação de oxidação até aqui proposta (literatura incluída) para o ânodo. A estratégia de utilizar o meio condutor iônico mencionado acima se baseou no fato do fluoreto de chumbo ser normalmente muito mais condutivo que a zircônia dopada com ítria. Isto implica imaginar que ambos os compostos possam vir a formar um compósito com características percolativas (a partir de certo limiar), podendo, assim, permitir o controle do grau de liberdade dos íons F^- . Observe que este fato pode ser uma via para estudar possíveis reações no eletrodo anódico.

Na Seção 4.4, são discutidos os resultados de experimentos de polarização *DC* (dependente do tempo), realizados em células convencionais do tipo Pt,Ag/Vidro/Ag,Pt, assim como em células do tipo Pt,Ag/Vidro/Compósito/Ag,Pt. Vale assinalar que, nestes experimentos, a técnica de espectroscopia de impedância foi novamente usada durante a despolarização das células. A idéia neste caso foi determinar o tempo característico dos processos de polarização/despolarização experimentalmente mensuráveis (segundo a resolução temporal dos equipamentos utilizados) e, proceder a uma estimativa dos valores de capacitância envolvidos, permitindo a sua comparação com os valores relatados na literatura para a origem microestrutural e/ou fenomenológica deste tipo de processos. Por fim, a Seção 4.5 traz uma descrição dos aspectos morfológicos da fase cristalina obtida pelo fenômeno de cristalização assistido pelo campo elétrico aplicado. Como possível ajuda adicional na determinação da origem desta cristalização não espontânea, foram realizadas comparações com a morfologia de cristais obtidos pelo procedimento convencional de cristalização, isto é, obtidos pelo tratamento apenas com temperatura.

O Capítulo 5 traz as conclusões deste trabalho, baseadas sobre a análise e discussão de todos os resultados experimentais apresentados. Por fim, o Capítulo 6 apresenta algumas sugestões e propostas para trabalhos futuros, considerando a possível importância da obtenção de vitrocerâmicas a partir da cristalização induzida por campos elétricos, mesmo abaixo do intervalo de transição vítrea, tudo em termos de baixo custo de produção, cristalização espacial e temporalmente controlável e aplicações.

CAPÍTULO 2

REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma breve exposição das definições usadas no decorrer desta tese, começando pela definição de vidro e de transição vítrea, e abordando rapidamente as condições clássicas de vitrificação e cristalização. Será dada a definição de vitrocerâmica, evidenciando a maneira clássica de sua obtenção, e descrevendo algumas de suas propriedades e aplicações. Outros aspectos pertinentes ao estudo de vidros serão também reportados, tais como processos de difusão, de condução elétrica e de polarização dielétrica. Por fim, será apresentado um breve histórico dos vidros oxifluoroboratos de chumbo.

2.1 Definições de vidro e de transição vítrea

A definição de vidro adotada por Zarzycki pode ser escrita como: “um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”, onde o correspondente estado físico pode ser chamado *estado vítreo*. Note que essa definição não impõe nenhuma restrição relativa à maneira como o material vítreo é obtido (4). De forma similar, Shelby apresenta a seguinte definição: “vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de periodicidade da estrutura atômica de longo alcance, e exibindo uma região com comportamento de transformação vítrea”; complementada pela sentença: “qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, e que exiba o comportamento de transformação vítrea, é um vidro” (5).

As definições de vidro dadas acima são iguais em essência e de ambas surge a necessidade de se definir o fenômeno de transição vítrea ou comportamento de transformação vítrea. Uma maneira simples de entender e definir a transição vítrea é através do estudo do processo clássico de produção de um vidro por fusão e moldagem. Nesse intuito, observa-se a evolução de uma variável termodinâmica, como por exemplo, o volume específico, V_e , do material, em função da temperatura, configurando um *diagrama V-T* (Figura 1a). Partindo do estado líquido, em temperaturas elevadas, o resfriamento do material causa primeiramente uma contração do mesmo. Tão pouco o ponto de solidificação ou congelamento (ou o ponto

de fusão, T_f) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer: ou o líquido se cristaliza e com isso uma descontinuidade ΔV_f é introduzida na curva V - T , ou a cristalização é evitada e o sistema passa para um estado super-resfriado. Na condição do super-resfriamento, a curva segue como uma extensão da curva do líquido, passando por T_f sem descontinuidade, como se o sistema não percebesse a existência de um ponto de fusão.

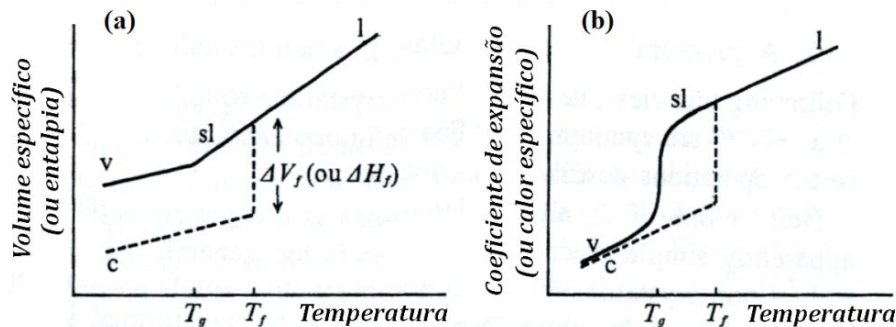


Figura 1 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico (ou da entalpia H) com a temperatura (l: líquido; sl: líquido super-resfriado; v: vidro; c: cristal). (b) variação das quantidades derivadas: coeficiente de expansão γ (ou calor específico c_p). Figura adaptada da Ref. (4).

No primeiro caso, após a completa cristalização, com o decréscimo da temperatura o sólido cristalino começa a se contrair, porém, a inclinação da curva é menor do que a do líquido inicial (em aproximadamente $1/3$). No segundo caso, com a diminuição da temperatura a curva de contratura do líquido super-resfriado segue o mesmo coeficiente angular que o da curva do líquido original. No entanto, ao passar por certa temperatura T_g , a inclinação da curva diminui e torna-se próxima daquela do sólido cristalino. Esta variação de coeficiente angular marca a passagem do líquido super-resfriado para um vidro, e a temperatura T_g é então chamada de *temperatura de transição vítrea* ou *temperatura de transformação vítrea*. Note que, diferentemente de V_e , o coeficiente de expansão volumétrica, $\gamma = \frac{1}{V_e} \frac{\Delta V_e}{\Delta T}$, mostra uma mudança rápida ao passar por T_g (Figura 1b) (4).

Diferente do ponto de fusão que é fixo a pressão constante, a temperatura de transição vítrea pode variar ligeiramente dependendo da taxa de resfriamento. Para taxas maiores, a T_g é deslocada para temperaturas mais altas, enquanto o resfriamento mais lento causa o deslocamento de T_g para temperaturas menores. Assim, em alguns casos pode-se substituir o ponto de transição vítrea pelo conceito de *intervalo de transição vítrea* $[T_g]$ (4). A Figura 2 mostra o intervalo $[T_g]$ definido por três taxas de resfriamento distintas, sendo $U_1 < U_2 < U_3$, onde $U = \Delta T / \Delta t$.

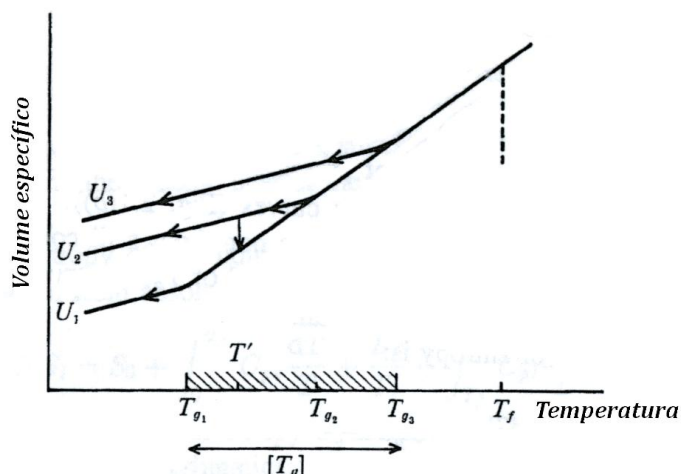


Figura 2 - Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição, T_g . Taxas de resfriamento $U_1 < U_2 < U_3$. A região com hachuras corresponde ao intervalo de transição vítrea $[T_g]$. Figura adaptada da Ref. (4).

Outra maneira de se retratar a transição vítrea pode ser obtida pela análise da viscosidade do líquido, η , a qual aumenta continuamente com o decréscimo da temperatura e ao passar por T_g corresponde a uma viscosidade da ordem de $10^{12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ (ou $\text{Pa} \cdot \text{s}$) (29). Pode-se também interpretar o fenômeno de transição vítrea em termos do tempo de relaxação estrutural, $\tau_e = \eta/K$, onde K é uma constante com dimensão de módulo elástico. Nesse caso, T_g representa a temperatura abaixo da qual os tempos de relaxação moleculares são tão grandes que o equilíbrio termodinâmico não ocorre, mesmo nos mais demorados experimentos. Pode-se dizer que o intervalo de transição vítrea, apesar de ter muitas implicações práticas na produção e no processamento dos vidros, tem um caráter dependente de uma escala temporal de percepção humana, onde os fenômenos de relaxação estrutural acontecem entre dezenas e centenas de segundos. Para tempos de relaxação menores que o tempo observacional, o sistema terá o comportamento de um líquido e, para tempos de relaxação longos comparados ao tempo de observação, o material se comportará como um sólido (29,30).

2.2 Condições de vitrificação e cristalização

Do ponto de vista estrutural, os vidros não possuem ordem a longo alcance, mas é possível avaliar a ordem local de curtas e médias distâncias. Para tal análise é utilizada uma *função de distribuição radial*, *RDF* (do Inglês: *Radial Distribution Function*) com a qual são

avaliados os átomos vizinhos a um determinado centro. Experimentalmente, para se determinar a ordem a curta distância, três técnicas complementares são usadas: espalhamento de raios X monocromáticos, de elétrons ou, ainda, espalhamento de nêutrons, sendo possível reconstituir a vizinhança de um átomo que esteja em um sólido cristalino ou não cristalino. A Figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura de um cristal e um vidro com fórmula A_2O_3 (4,29,31). O desvio em relação à estrutura do cristal correspondente é da ordem de 3 a 5 por cento e pode ser estimado pelos valores da entalpia molar medidos por calorimetria de dissolução. Por exemplo, para o SiO_2 o valor estimado é de 3,7 % (32).

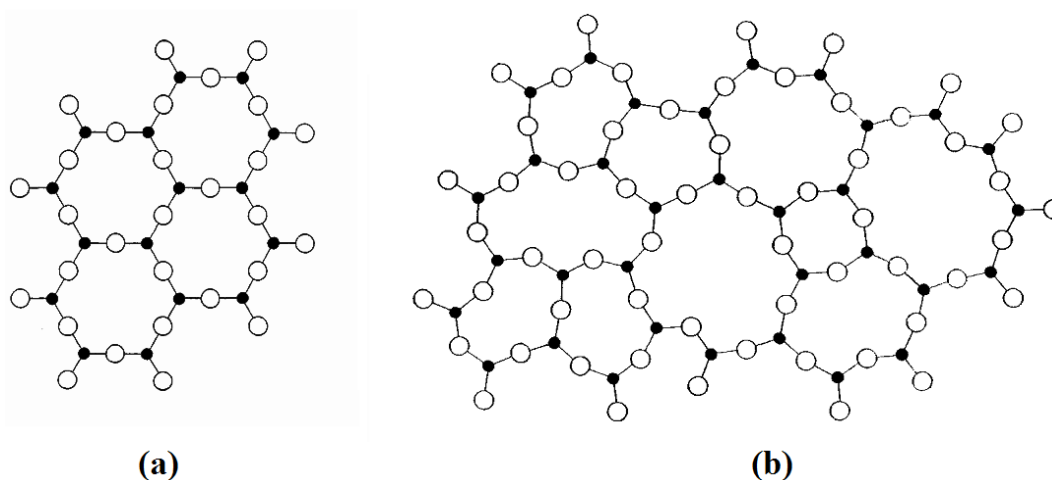


Figura 3 - Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e, (b) da forma vítrea do mesmo composto. Figura adaptada da Ref. (33).

No que concerne a formação de vidros, várias teorias foram formuladas, e elas podem ser divididas em dois grupos maiores, as que consideram critérios estruturais e as que levam em conta parâmetros cinéticos. Historicamente, as teorias estruturais foram desenvolvidas primeiro e deram origem a vários *critérios de vitrificação*, principalmente para vidros óxidos. Dentre eles estão as *Regras de Zachariasen* (33), as quais consideram, em essência, fatores geométricos e a estequiometria dos óxidos. Outros pesquisadores consideraram ainda correlações entre a habilidade para vitrificar e parâmetros como ligações químicas mistas, eletronegatividade e força das ligações (4).

As teorias cinéticas partem do princípio de que os vidros são formados a partir de um líquido super-resfriado o qual não sofreu o fenômeno de cristalização. Dessa forma, a análise é feita justamente considerando os mecanismos de cristalização. Em um líquido ou um vidro, a cristalização não se dá no volume todo de uma só vez: ela começa em centros discretos distribuídos através da massa. Nesse processo, duas etapas podem ser distinguidas: a nucleação e o crescimento dos cristais.

A nucleação tem sua origem na formação de embriões que aparecem e desaparecem de acordo com flutuações estruturais advindas da agitação térmica (4). Se um embrião chega a certo tamanho crítico, ele passa a se desenvolver e formar uma fase cristalina e, nesse caso, ele é chamado de núcleo. Se a formação de núcleos se dá de forma randômica no volume, tem-se uma *nucleação homogênea*. Porém, a energia necessária para a nucleação pode ser diminuída pela presença de imperfeições estruturais como, por exemplo, a presença de impurezas. A própria superfície de um vidro é naturalmente uma fonte de imperfeições e quando a nucleação se dá preferencialmente nessas regiões ela é chamada de *heterogênea*. Durante o crescimento dos cristais, os embriões que se tornaram núcleos crescem pela adição sucessiva de átomos contidos no líquido ou no vidro. Assim, esse processo leva à formação de uma partícula cristalina que cresce com uma determinada taxa e em detrimento das fases vizinhas. Uma representação das taxas de nucleação, I , e de crescimento dos cristais, u , em função da temperatura pode ser vista na Figura 4, onde o crescimento de uma fase cristalina ocorre na região entre T_2 e T_3 . No intervalo ΔT indicado na figura ($\Delta T = T_f - T_2$), o líquido super-resfriado está em equilíbrio metaestável com relação ao cristal.

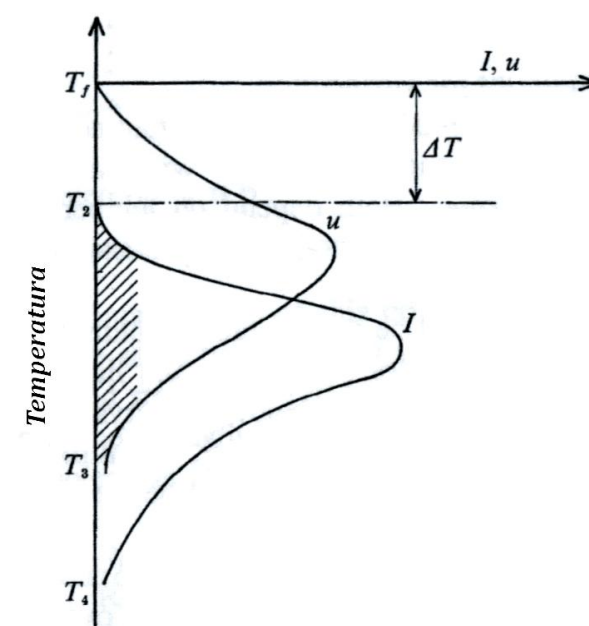


Figura 4 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação, I , e de crescimento, u , de cristais em líquidos super-resfriados. Figura adaptada da Ref. (4).

A mínima energia necessária para a formação de um núcleo estável é chamada de barreira termodinâmica para a nucleação, W . No caso de uma nucleação homogênea, pode-se supor que a distribuição de tamanho e a formação dos núcleos são governadas por flutuações estatísticas e, no caso crítico, é proporcional a $\exp(-W/k_B T)$, onde T é a temperatura

absoluta em Kelvin e $k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann (4). No equilíbrio, o número de núcleos deve ser aproximadamente igual a $n \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$, com $n = N_A/V_m$, onde V_m é o volume molar e $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro. Por sua vez, o crescimento dos núcleos depende do mecanismo de difusão de átomos da matriz para o núcleo. Se essa passagem pela interface matriz-núcleo é controlada por uma energia livre de ativação, $\Delta G'$, a taxa de nucleação (núcleos formados por segundo e por unidade de volume) pode ser escrita como (4):

$$I \propto \exp\left(-\frac{W N_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (1)$$

onde $\Delta G'$ representa a *barreira cinética* à nucleação e $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante universal dos gases.

Os núcleos estáveis, formados tanto na nucleação homogênea quanto na heterogênea, crescem a uma taxa que depende da difusão dos átomos formadores da fase cristalina através da matriz até chegarem à região de interface com o cristal, e da maneira como eles cruzam a mesma (4). O crescimento pode ser limitado por qualquer um dos dois processos. Para sistemas de componente único, apenas rearranjos de curto alcance são necessários, sendo o processo interfacial o principal limitador. Já para os casos onde a cristalização é acompanhada de mudanças significativas na composição, o processo difusivo torna-se o limitante. A taxa de crescimento limitada pela interface pode ser tratada seguindo as considerações de Turnbull[†] [apud (4)], onde a interface cristal-líquido é representada por dois poços de potencial separados pela distância de salto a_0 (veja Figura 5). A variação na energia livre molar, ΔG_v , correspondente à cristalização é:

$$\Delta G_v = G_c - G_l \quad (\Delta G_v < 0) \quad (2)$$

onde G_c e G_l são, respectivamente, as energias livres correspondentes ao material cristalino e na forma líquida, as quais estão ilustradas na Figura 5. Considerando processos termicamente ativados, duas direções de transferência de átomos são possíveis: a direção líquido \rightarrow cristal e a cristal \rightarrow líquido. No primeiro caso a barreira de energia livre a ser transposta é $\Delta G''$ e no segundo caso $|\Delta G_v| + \Delta G''$. Nesse caso, a taxa resultante de crescimento será proporcional à

[†] TURNBULL, D. Phase changes. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. **Solid state physics**: advances in research and applications, v. 3. New York: Academic Press, 1956. p. 226-306. ISBN 0126077037.

diferença entre as frequências das transições nas duas direções, ν_{lc} e ν_{cl} , dadas por:

$$\nu_{lc} = \nu \exp(-\Delta G''/RT) \quad (3)$$

$$\nu_{cl} = \nu \exp[-(|\Delta G_v| + \Delta G'')/RT] \quad (4)$$

A taxa de crescimento, u , é obtida após a introdução da fração de sítios na superfície que estão disponíveis para o crescimento, f , com $0 < f < 1$, ou seja:

$$u = f a_0 (\nu_{ls} - \nu_{sl}) \quad (5)$$

que, considerando as Equações (3) e (4), pode ser reescrita como:

$$u = f a_0 \nu \exp(-\Delta G''/RT)[1 - \exp(|\Delta G_v|/RT)] \quad (6)$$

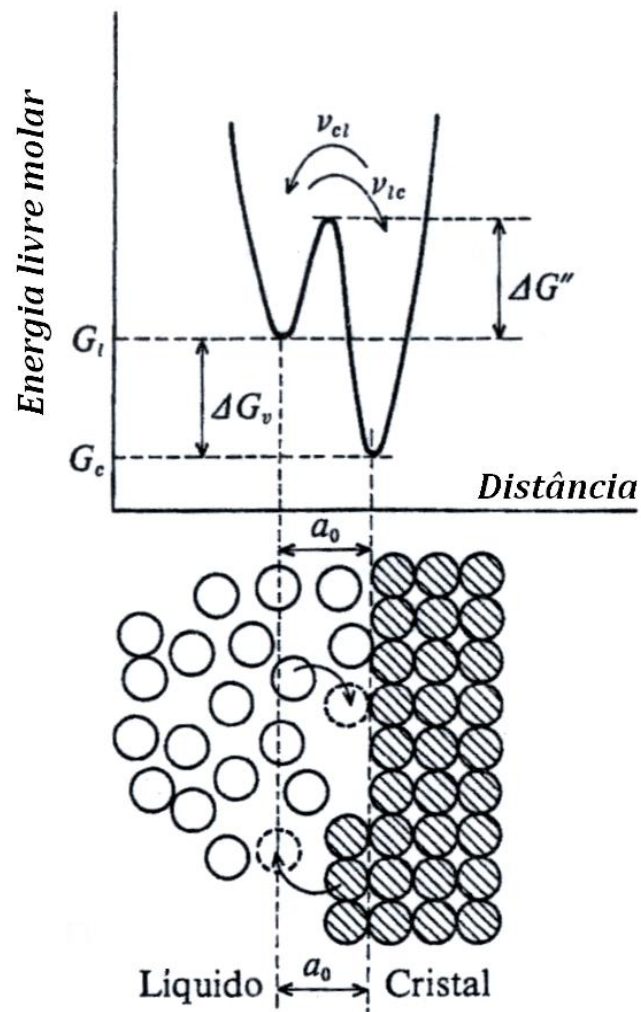


Figura 5 - Mecanismo de crescimento controlado pela interface. Figura adaptada da Ref. (4).

2.3 Vitrocerâmicas: preparação e propriedades

No processo de fabricação de vidros, o devido cuidado é tomado de forma a evitar uma cristalização acidental, chamada *devitrificação*. A escolha de certas composições para grande parte dos vidros é feita de modo a minimizar esse fenômeno. No entanto, existe uma classe de materiais chamada de *vitrocerâmicas*, as quais são obtidas pela cristalização controlada do vidro. Na preparação de vitrocerâmicas, vidros são submetidos a tratamentos térmicos cuidadosamente programados de forma a causar a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Esse processo visa à obtenção de um material policristalino, todavia, uma porção do vidro inicial geralmente permanece ao fim do tratamento. Dependendo da natureza do vidro de partida e do tratamento térmico usado, uma grande variedade de materiais vitrocerâmicos pode ser obtida (4).

A idéia básica envolvida na preparação de vitrocerâmicas é a substituição do processo normal de devitrificação, o qual se inicia a partir de um número limitado de núcleos, por um processo de devitrificação catalisado pela criação de um grande número de centros nucleantes distribuídos no volume do vidro (4). O primeiro passo rumo à obtenção de vitrocerâmicas foi a descoberta dos vidros fotossensíveis contendo pequenas quantidades de metais (Cu, Ag, Au). Os metais podem se precipitar na forma de pequenos cristalitos por tratamentos térmicos, mas esse processo é ainda mais efetivo se os vidros forem previamente expostos a radiação ultravioleta. Outros materiais também podem ser usados como agentes catalíticos. Alguns exemplos são a adição de compostos fluoretos aos vidros, propiciando a formação de microcristais que podem agir como centros nucleantes; ou a adição de óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , etc., os quais, induzindo uma separação de fases no vidro, levam à formação de uma dispersão dos cristais que é bastante homogênea em toda a matriz vítrea (4).

O procedimento convencional de preparação de vitrocerâmicas consiste na fusão do material com a incorporação dos agentes nucleantes adequados e a obtenção da forma desejada através das técnicas clássicas de preparação de vidros. Depois do recozimento, o vidro é submetido a um novo tratamento térmico, esquematizado na Figura 6. No primeiro estágio, o material é aquecido até uma temperatura de nucleação T_1 onde permanece por um determinado período de tempo. Logo em seguida, faz-se o aquecimento até uma temperatura otimizada de crescimento (veja a região com hachuras na Figura 4). O material é mantido nessa temperatura por certo tempo e depois resfriado até a temperatura ambiente.

Os mecanismos catalíticos que levam à cristalização no volume não são completamente entendidos, e algumas interpretações podem ser destacadas (4):

- (i) a formação de interfaces durante a separação de fases pode servir como um sítio preferencial para a nucleação da fase cristalina;
- (ii) a separação de fases causa um desvio na concentração dos constituintes no sentido das composições próximas às fases suscetíveis a cristalização;
- (iii) a separação de fases metaestáveis constituem um estado precursor para a precipitação de uma fase mais estável.

Assim, no fenômeno convencional de cristalização, consideram-se somente os fatores associados à própria energia térmica adquirida nos tratamentos térmicos controlados em temperaturas que variam entre T_g e T_f , por assumir que abaixo de T_g não há mobilidade suficiente para que os átomos possam se reorganizar para formar uma estrutura cristalina.

As vitrocerâmicas, possuindo novas propriedades térmicas, elétricas, ópticas, mecânicas, etc., são tecnologicamente importantes, pois possibilitam a aplicação das mesmas em diversos dispositivos. Por exemplo, vitrocerâmicas com baixíssimos coeficientes de expansão são usadas em fogões, painéis e espelhos para experimentos em Astronomia. Pelo fato de ser possível a obtenção de um material cerâmico mais homogêneo, com distribuição de tamanho de grãos uniforme e livre de porosidade, pode-se aliar a facilidade de moldagem dos vidros com a resistência mecânica das cerâmicas. Vitrocerâmicas podem ser também usadas como isolantes elétricos, biovitrocerâmicas porosas, vitrocerâmicas transparentes para uso em optoeletrônica e fotônica, etc. (4,34,35).

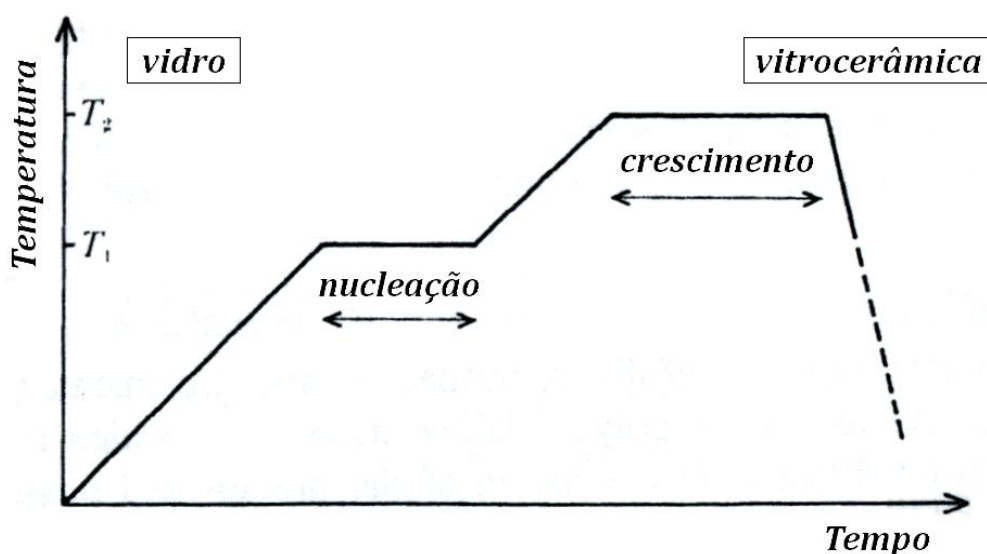


Figura 6 - Tratamento térmico no processo convencional de preparação de vitrocerâmicas. Figura adaptada da Ref. (4).

2.4 Cristalização não espontânea: alguns casos de interesse

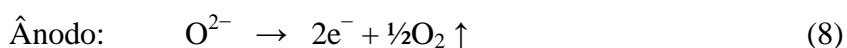
Até o início da década de 70 considerava-se que a cristalização em vidros não poderia ocorrer a temperaturas abaixo do intervalo de transição vítrea, por assumir que a mobilidade das cadeias ou dos segmentos de cadeias amorfas não seria suficientemente alta para permitir o rearranjo em uma estrutura cristalina (36). No entanto, em 1976, Yoshihiro Abe observou que vidros metafosfatos Ca(PO₃)₂ apresentavam um mecanismo de cristalização não usual, podendo facilmente ocorrer abaixo de T_g (37). O fenômeno foi explicado em termos de uma tensão induzida nas cadeias moleculares na interface cristal/vidro, devido a uma diferença de volume da fase cristalina e do vidro residual (37,38).

Na literatura, são relatados alguns outros poucos casos de cristalização de materiais vítreos abaixo da temperatura de transição vítrea. No trabalho de Chryssikos e colaboradores, a cristalização das fases β' - e γ -LiBO₂ em vidros metaboratos de lítio e sódio foi obtida por tratamentos térmicos em temperaturas ligeiramente abaixo de T_g , sendo esta cristalização associada ao crescimento de núcleos estruturalmente similares aos arranjos da rede e que já estavam presentes no vidro (39). No trabalho de Grincourt e colaboradores a técnica de espectroscopia de impedância é usada para acompanhar os efeitos do recozimento em vidros AgPO₃. Nesse trabalho, tratamentos de até 30 dias em temperaturas menores que T_g foram considerados serem responsáveis pelo aparecimento de uma cristalização superficial do vidro com a presença da fase cristalina AgPO₃ e de oxalato de prata junto ao eletrodo de grafite, formada de acordo com a reação $2\text{AgPO}_3 + 2\text{C} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (40). No que se refere a outros processos de relaxação estrutural ocorrendo abaixo de T_g , foram também relatados casos de relaxação de estresse em vidros silicatos soda lima (41) e a cristalização de fibras de vidro silicato de lítio a partir do estresse causado pelo dobramento das mesmas (42). Como conclusão, tem-se que, a despeito da obtenção de vitrocerâmicas de forma convencional como descrito na Seção 2.3, o uso de outras formas de energia pode iniciar ou acelerar o fenômeno de cristalização em vidros, sendo até mesmo possível ocorrer em temperaturas abaixo de T_g .

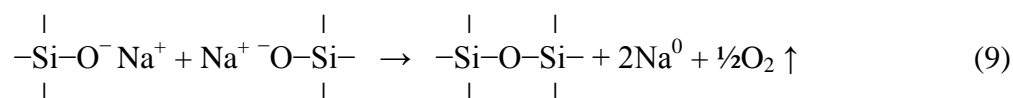
De forma geral, são relatados na literatura três diferentes casos onde um campo elétrico é usado para promover a cristalização de materiais distintos. O primeiro caso é a eletrodeposição, ou deposição eletroquímica, a partir de eletrólitos líquidos contendo os

cátions de interesse. Geralmente, os depósitos são filmes monometálicos, como os depósitos formados por Zn e Cu (17-19), ou ligas bi- ou multicomponentes, como eletrodepósitos de Pb-Sn (20,21) e PbTe (22) ou ainda ligas de Zn-Ni-Co (23). No entanto, também é possível produzir filmes ou recobrimentos óxidos pela mesma técnica (43). No segundo caso, o campo elétrico é usado para promover o crescimento de monocristais de óxidos de terras raras, os quais são normalmente de difícil síntese (24). A técnica de *crescimento eletroquímico de monocristais* foi introduzida no ano 2000 por Imanaka e colaboradores (25) e usa um procedimento simples de eletrólise em altas temperaturas. Como exemplo, crescimento seletivo de cristais de Sc_2O_3 tem sido obtido a partir da eletrólise de íons Sc^{3+} em eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, após submissão a uma voltagem *DC* de 11 V a 950 °C durante duas semanas em atmosfera ambiente. O processo como um todo envolve a redução de íons Sc^{3+} que migram do interior do eletrólito em direção à superfície catódica, seguida pela formação dos monocristais de Sc_2O_3 . Nesse caso, foi observado que o crescimento dos cristais é regulado pelas condições eletrolíticas; assim, o tamanho dos mesmos pode ser intencionalmente controlado pelo ajuste do tempo de eletrólise (24-27). O terceiro caso pode ser encontrado em vários trabalhos publicados por Keding e Rüssel (12-14). Nesses trabalhos, o uso de campos elétricos levou à obtenção de vitrocerâmicas com cristais orientados de fresnoita no sistema vítreo $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e de niobato de lítio no sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, em temperaturas próximas às correspondentes temperaturas de fusão, onde a cristalização espontânea é improvável (4). Segundo os mesmos autores, nesse caso a cristalização pode ser associada a reações de oxirredução nos eletrodos, sendo que a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} ou de Nb^{5+} para Nb^{4+} no cátodo é responsável por um decréscimo da viscosidade do material, estimulando a formação de núcleos mesmo em temperaturas elevadas (14,15).

Em nível microscópico, a evolução estrutural de um vidro sujeito à um campo elétrico pode ser encontrada, por exemplo, na Ref. (31). Do ponto de vista estritamente elétrico, pode-se dizer que, sob a aplicação de uma voltagem *DC*, a condução de carga elétrica por íons implica a eletrólise gradual do material. Cátions se moverão em direção à região catódica, enquanto os ânions se dirigirão rumo à região do ânodo e, para o caso específico de um vidro silicato alcalino, no qual os ânions são oxigênios não ligantes, as reações no eletrodo podem ser escritas como (31):



E em termos de reajuste da estrutura do vidro tem-se que:



Ou seja, como resultado da eletrólise, dois oxigênios não ligantes se colapsam para formar uma ponte de oxigênio. Também é liberado oxigênio na forma de gás no ânodo, e átomos alcalinos neutros são depositados no cátodo.

2.5 Vidros oxifluoroboratos de chumbo

Matrizes vítreas a base de óxido de Boro têm sido amplamente utilizadas na indústria e nas áreas científico-tecnológicas, e conseqüentemente, têm sido alvo de estudos científicos no intuito de entender e melhorar suas propriedades físico-químicas. O sistema oxifluoroborato de chumbo, B₂O₃-PbO-PbF₂ (BPP), foi proposto por Gressler e Shelby (44) por ocasião de seus estudos na área de condutividade elétrica de vidros silicatos, SiO₂-PbO-PbX₂ (X = F, Cl, Br, I). Estes vidros, a despeito de apresentarem alta condutividade, exibiam pouca estabilidade física e química em uma região de formação vítrea muito limitada (45). Com o objetivo de aumentar a estabilidade das matrizes e a região de formação vítrea sem perder a condição de alta condutividade dos vidros fluorosilicatos, substituiu-se o SiO₂ por B₂O₃. Compostos a base de B₂O₃ apresentam boa estabilidade térmica e mecânica, além de alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de transição vítrea.

Um modelo simplificado para a estrutura dos vidros oxifluoroboratos de chumbo foi proposto por Gressler e Shelby (44-46) em analogia aos modelos utilizados para os sistemas boratos alcalinos. Embora o modelo explique razoavelmente algumas ocorrências, ele não inclui as diferenças entre os íons chumbo e íons alcalinos. Em vidros com baixas concentrações de PbO (≤ 40 % em mol), as ligações predominantes são as B-O-B. Pelo modelo acima, a adição de PbO resulta na conversão de unidades BO₃ em unidades BO₄ até que aproximadamente metade das unidades B-O sejam tetraédricas, com a presença de íons Pb²⁺ atuando como compensadores de carga para os tetraedros negativamente carregados. Acima desta concentração de PbO, a estrutura começa a perder conectividade e oxigênios não ligantes são formados. Em altas concentrações de PbO (> 40 % em mol), os íons de chumbo

entram na rede substituindo os íons de boro e desfazendo as ligações B–O–B. Alguns autores afirmam que o chumbo pode entrar na rede através de ligações O–Pb–O ou como unidades piramidais PbO_4 , estando o chumbo no vértice da pirâmide (44). Neste caso, acredita-se que as unidades PbO_4 ligam-se preferencialmente a unidades BO_3 do que às BO_4 , sendo a ponte feita por oxigênios partilhados nas ligações Pb–O–B. Por outra parte, nota-se também que, quando as concentrações dos compostos de chumbo tornam-se iguais ou maiores do que a concentração do óxido de boro, os íons de flúor podem atuar como pontes na forma de ligações B–F–Pb ou Pb–F–Pb, ou ainda, dois íons de flúor podem substituir um íon oxigênio na forma de um íon não ligante ou Pb–F. Nesse caso, a migração dos íons de flúor requer a quebra de ligações fracas Pb–F, com um decréscimo progressivo na energia necessária para romper tais ligações na ordem B–F–Pb > Pb–F–Pb > Pb–F.

O estudo estrutural detalhado dessas matrizes foi realizado por Pan e colaboradores (47), o qual investigou o papel do flúor na rede vítrea. Souza Filho e colaboradores (48) realizaram a análise estrutural do sistema $(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 20$ % em mol) pelas técnicas de espectroscopia Raman e de Infravermelho. Em sua análise, as unidades estruturais presentes no sistema são: BO_3 , BO_4 e PbO_4 , além de outras estruturas complexas do boro. Estudou-se também o papel dos íons F^- nas ligações $\text{BO}_3\text{--PbO}_4$, as quais são quebradas, liberando o íon Pb^{2+} na rede vítrea. Wang e colaboradores (49), através de medidas de espectroscopia fotoeletrônica, *XPS* (do Inglês: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), relatam o aparecimento de um pico no espectro de vidros oxifluoroboratos de chumbo com o aumento da quantidade de PbF_2 , pico este com mesma energia de ligação Pb–F que a de cristais $\alpha\text{-PbF}_2$. Por fim, considerando suas propriedades estruturais, vidros oxifluoroboratos de chumbo, bem como algumas variações multicomponentes na forma de vitrocerâmicas transparentes, surgem como bons receptores de íons terras raras, e dessa forma passíveis de serem utilizados na produção de lasers e dispositivos luminescentes (50-53).

Do ponto de vista elétrico, como já mencionado no capítulo introdutório, existe um grande interesse em sólidos com alta condutividade iônica para aplicações em dispositivos eletroquímicos como baterias, células combustíveis, sensores e displays (3,5,8). Dos vários materiais que exibem altas condutividades, os vidros condutores iônicos têm atraído uma atenção particular por serem fáceis de preparar e processar. Vários vidros boratos exibem uma ótima condutividade catiônica, especialmente aqueles contendo íons de lítio e prata (54). Um estudo sobre a condutividade iônica em vidros fluoroboratos de chumbo foi relatado por Gopalakrishnan e colaboradores (9), sendo sugerido através de medidas de *XPS* que os íons de chumbo e de flúor entram na rede do vidro borato, dando indicativos de que os íons de flúor

são os portadores de carga. No trabalho de Sokolov e colaboradores (10,11), tem-se a confirmação da participação do flúor como portador de carga. Assim, através de variações da composição em vidros boratos de chumbo, foi evidenciada uma predominância dos íons flúor no número real de portadores. Recentemente, Veerabhadra Rao e colaboradores (55,56) também relatam altos valores de condutividade elétrica em matrizes BPP nas quais foram incorporados FeO e Cr₂O₃ como dopantes (entre 0 e 0,4 % molar).

2.6 Processos de difusão em materiais

Os fenômenos de transporte ou difusão de átomos e moléculas são muito importantes em ciência dos materiais. No caso de vidros, tais mecanismos controlam desde a sua própria formação, a partir do material fundido, até fenômenos de cristalização, separação de fases e relaxação de estresse residual. Em vidros óxidos e halogenetos, o movimento de íons é responsável pela condutividade elétrica, perdas dielétricas e perdas mecânicas (anelasticidade), estando esses fenômenos relacionados entre si. A troca de íons por difusão também ocorre na superfície dos vidros e pode ser usada para aumentar a resistência mecânica dos mesmos. Além disso, processos de difusão de bolhas estão presentes durante o refino na preparação dos vidros. Fenômenos como permeação e solubilidade de moléculas também podem ser considerados como processos difusivos.

A *primeira lei de Fick* expressa de forma matemática a lei do transporte difusivo pela relação (4):

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

onde F é o fluxo da espécie difusiva na direção x (ou seja, a quantidade de espécies transportada por unidade de tempo e através de uma unidade de seção de corte), c é a concentração e D é o coeficiente de difusão. E, aplicando a equação de continuidade, pode-se estabelecer a variação de concentração no tempo (4):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(-F)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (11)$$

e, sendo D uma constante independente da concentração, chega-se a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12)$$

que é a *segunda lei de Fick* (4).

Porém, Einstein mostrou que a verdadeira força motriz da difusão é um gradiente do potencial químico e, assim, o fluxo pode ser escrito como (4):

$$F = -M \frac{\partial \xi}{\partial x} \quad (13)$$

onde ξ é o potencial químico e M é a mobilidade. De acordo a este tratamento, uma *mobilidade absoluta*, B_i , pode ser definida para um átomo i como sendo a velocidade que este adquire sob uma unidade de força aplicada (4). Assim, pela ação de uma força virtual devida a um gradiente do potencial químico, a velocidade v_i é dada por:

$$v_i = -B_i \frac{1}{N_A} \frac{\partial \xi_i}{\partial x} \quad (14)$$

e o fluxo é dado por:

$$F_i = c_i v_i \quad (15)$$

onde ξ_i é o potencial químico da espécie i e c_i é a sua concentração. Supondo um coeficiente de atividade unitário, tem-se (4):

$$d\xi_i = RT \ln c_i \quad (16)$$

e, por substituição das Equações (14) e (16) em (15), chega-se a:

$$F_i = -\frac{RT}{N_A} B_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (17)$$

Pela comparação da Equação (17) com a primeira lei de Fick, dada pela Equação (10), chega-se à chamada *relação de Nernst-Einstein* para o coeficiente de difusão da espécie i (4):

$$D_i = k_B T B_i \quad (18)$$

Supondo que a espécie difusiva é uma esfera de raio r movendo-se a uma velocidade v em um meio de viscosidade η , a força exercida sobre ela é dada pela lei de Stokes (4):

$$f = 6\pi r \eta v \quad (19)$$

Usando a definição de mobilidade absoluta, a velocidade por unidade de força é:

$$B = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (20)$$

Substituindo em (15), chega-se à conhecida *relação de Stokes-Einstein* (4):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (21)$$

A relação de Stokes-Einstein não é obedecida pelos vidros e leva a valores de D que são geralmente 10^{10} vezes menores. Assim, pode-se dizer que a difusão de íons em vidros ocorre por um mecanismo muito mais rápido que o fluxo viscoso.

Nesse contexto, dois enfoques podem ser usados para analisar a difusão em vidros. O primeiro faz analogia com os cristais onde são usados mecanismos de defeitos na rede, onde os defeitos pontuais são sítios vagos na malha (vacâncias) ou íons intersticiais que não ocupam pontos normais da rede. O segundo enfoque considera a difusão como um processo ativado termicamente, o que de forma geral é notado experimentalmente, com um coeficiente de difusão seguindo uma relação de Arrhenius (4):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (22)$$

onde E_a é a energia de ativação aparente para a difusão e D_0 o fator de frequência.

2.7 Propriedades elétricas de materiais

Várias monografias especializadas tratam das propriedades elétricas em sólidos (57-60). Nesta seção, serão dados os elementos essenciais para a análise das propriedades elétricas de sólidos, priorizando os vidros condutores iônicos e, considerando a estreita correlação destas com os processos de difusão. Um campo elétrico aplicado a um sólido pode produzir dois efeitos: condução e polarização, e que não são excludentes entre si. Todavia, apesar de muitos livros tratarem de forma independente a condução elétrica e as propriedades dielétricas (ou de polarização), a conexão entre as duas pode ser feita em termos de quantidades complexas dependentes do tempo ou da frequência, onde o regime estacionário é obtido no limite de baixas frequências. Neste ponto, definem-se os mecanismos de transporte de cargas que ocorrem sob a ação de um campo elétrico unidirecional, e onde as cargas elétricas fluem em um único sentido, como processos *DC* (do Inglês: *Direct Current*). Para o caso onde o campo elétrico é alternado, e as cargas elétricas tem o sentido do seu movimento mudado periodicamente, usa-se o termo *AC* (do Inglês: *Alternating Current*) (4,29).

2.7.1 Condutividade elétrica DC

O processo de transporte ou condução de cargas elétricas em um material é caracterizado pela *condutividade elétrica*, σ , definida pela relação (4):

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (23)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente por unidade de área e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. Para o caso de materiais isotrópicos, como os vidros, σ é uma grandeza escalar. A *resistividade elétrica*, ρ , é dada pelo inverso de σ . As unidades no Sistema Internacional (SI) para ρ e σ são respectivamente $\text{ohm} \cdot \text{metro}$ ($\Omega \cdot \text{m}$) e $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{metro}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), porém é bastante comum a utilização do centímetro como unidade de comprimento, e também da unidade siemens (S) que é o inverso de ohm. A corrente elétrica resulta do movimento dos portadores

de carga, que podem ser íons (condução iônica) ou elétrons e/ou buracos (condução eletrônica). Os dois mecanismos podem aparecer simultaneamente; assim, a condutividade associada a cada espécie i pode ser dada por (4,31):

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad \text{ou} \quad \rho_i = (n_i q_i \mu_i)^{-1} \quad (24)$$

onde n_i é o número de portadores por unidade de volume, os quais têm mobilidade μ_i e carga $q_i = |eZ|$, onde $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C é a carga elementar do elétron e Z é um número inteiro.

A condução em vidros condutores iônicos pode ser descrita como um processo de difusão termicamente ativado, ou seja, o movimento dos íons na rede, sujeitos a uma agitação térmica, é influenciado pelo campo elétrico aplicado, o qual modifica a distribuição do potencial. Considera-se a seguir o caso unidirecional no qual o movimento dos íons é paralelo ao eixo cartesiano x , como descrito na Figura 7. Na ausência de campo elétrico, os íons transpõem a barreira ΔG_m do duplo poço potencial separados por uma distância de salto a . Nesse caso, sendo ν a frequência de vibração dos íons, a probabilidade de saltos nos dois sentidos é igual e pode ser escrita como (4):

$$\psi = \nu \exp(-\Delta G_m / k_B T) \quad (25)$$

No entanto, a presença de um campo elétrico aumenta a profundidade do poço da direita por $u = \frac{1}{2} a q_i E$ (o trabalho sendo igual ao produto da força $q_i E$ atuando sobre a distância $a/2$) e eleva o potencial da esquerda pela mesma quantidade. Nessas condições, a probabilidade dos saltos depende do sentido de movimento da carga e obedece às seguintes relações (4):

$$\psi_1 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m - u}{k_B T}\right) \quad (\text{no sentido à direita}) \quad (26)$$

$$\psi_2 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m + u}{k_B T}\right) \quad (\text{no sentido à esquerda}) \quad (27)$$

e como resultado tem-se uma densidade de corrente líquida dependente do sentido do campo e do sinal da carga do portador.

De forma geral, os sistemas cristalinos são descritos por potenciais periódicos; porém, para o caso dos vidros, a energia potencial é melhor descrita pelo modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre, *RFEB* (do Inglês: *Random Free Energy Barrier*

Model), onde ΔG_m e a (veja Figura 7) podem ser variáveis, como ilustrado na Figura 8 (61,62). Mas, independentemente do potencial, por analogia ao processo de difusão que ocorre por ativação térmica, a dependência da condutividade com a temperatura pode ser expressa seguindo também uma relação de Arrhenius (4):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (28)$$

onde E_a é a energia de ativação aparente relacionada com a mobilidade das cargas.

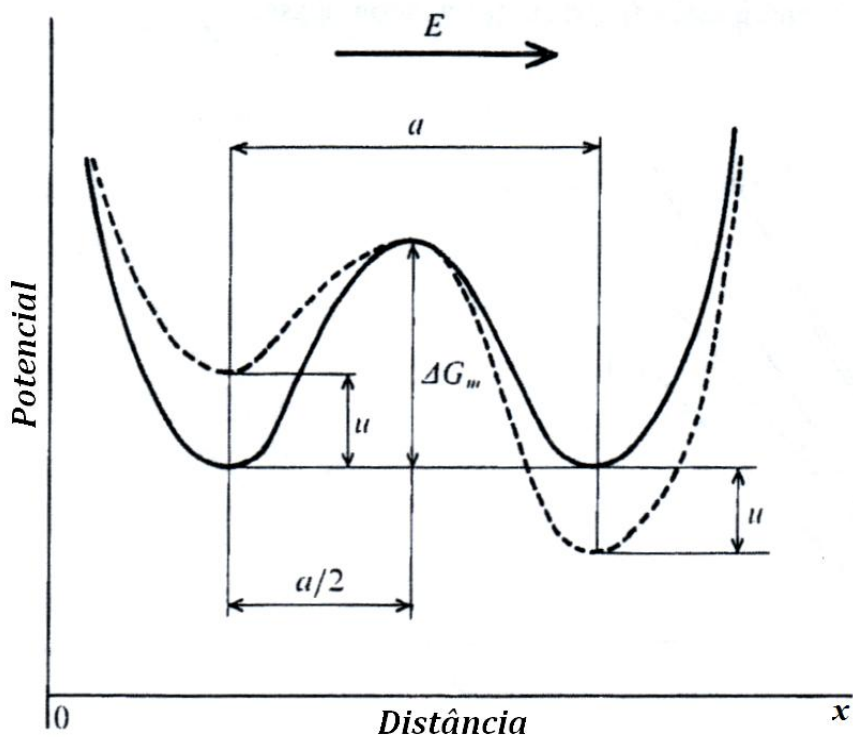


Figura 7 - Modificação do potencial devido à aplicação de um campo elétrico. Figura adaptada da Ref. (4).

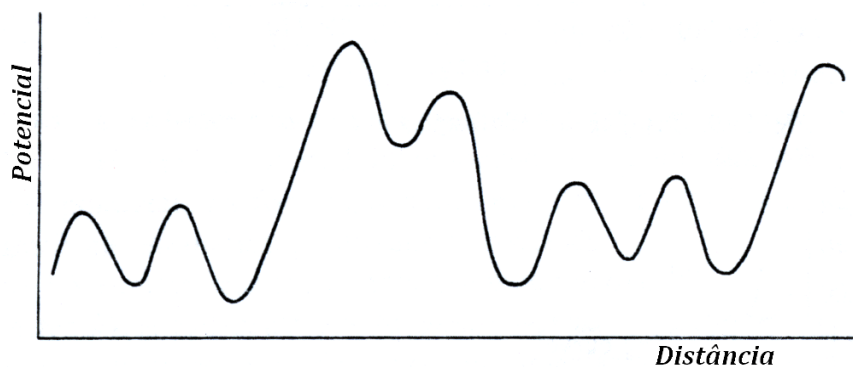


Figura 8 - Potencial típico para um vidro descrito pelo modelo *RFEb* em uma dimensão. Figura adaptada da Ref. (4).

2.7.2 Polarização dielétrica DC

Do ponto de vista da polarização, a aplicação de um campo elétrico externo, \vec{E} , causa um fluxo ou deslocamento elétrico dado por $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$, onde a constante de proporcionalidade ϵ é a permissividade elétrica do material (4,31). No caso de sistemas isotrópicos como os vidros, ϵ é um escalar. Para definir e detalhar as propriedades básicas relacionadas aos processos de polarização, o caso de um capacitor no vácuo com duas placas paralelas de área A dispostas a uma distância d uma da outra pode ser utilizado (Figura 9a). Quando uma voltagem DC é aplicada ao capacitor, suas placas são carregadas instantaneamente com cargas $+q$ e $-q$ por unidade de área ($q = Q/A$). O fluxo de densidade elétrica ou o vetor deslocamento elétrico \vec{D} é definido pela forma integral da *primeira lei de Maxwell* (Lei de Gauss), a qual estabelece que a integral de superfície da componente normal de \vec{D} sobre uma superfície fechada arbitrária é igual à carga líquida envolvida por essa superfície (31):

$$\oint \vec{D} \cdot \hat{n} dS = Aq \quad (29)$$

onde \hat{n} é o vetor unitário normal ao elemento de superfície dS . Em um capacitor de placas planas, as linhas de fluxo se originam na placa carregada positivamente e terminam na placa com cargas negativas. Assim, as linhas de \vec{D} são paralelas a \hat{n} , e a Equação (29) se reduz a $D_0 = q$, onde o subscrito 0 é usado para reportar o caso ideal no vácuo. Neste caso, a relação entre os vetores deslocamento e campo elétrico pode ser definida como (31):

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (30)$$

onde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ é a permissividade absoluta do vácuo. Por outro lado, o campo elétrico é relacionado ao potencial elétrico, V , através da expressão (31):

$$V = \int_0^d \vec{E} \cdot \hat{j} dr_j = Ed \quad (31)$$

onde \hat{j} é o vetor unitário na direção da separação das placas. Assim, a capacitância (definida como a carga total adquirida por unidade de voltagem aplicada) das placas planas depende somente do fator geométrico e da permissividade do vácuo, sendo dada pela relação (31):

$$C_0 = Aq/V = \epsilon_0(A/d) \quad (32)$$

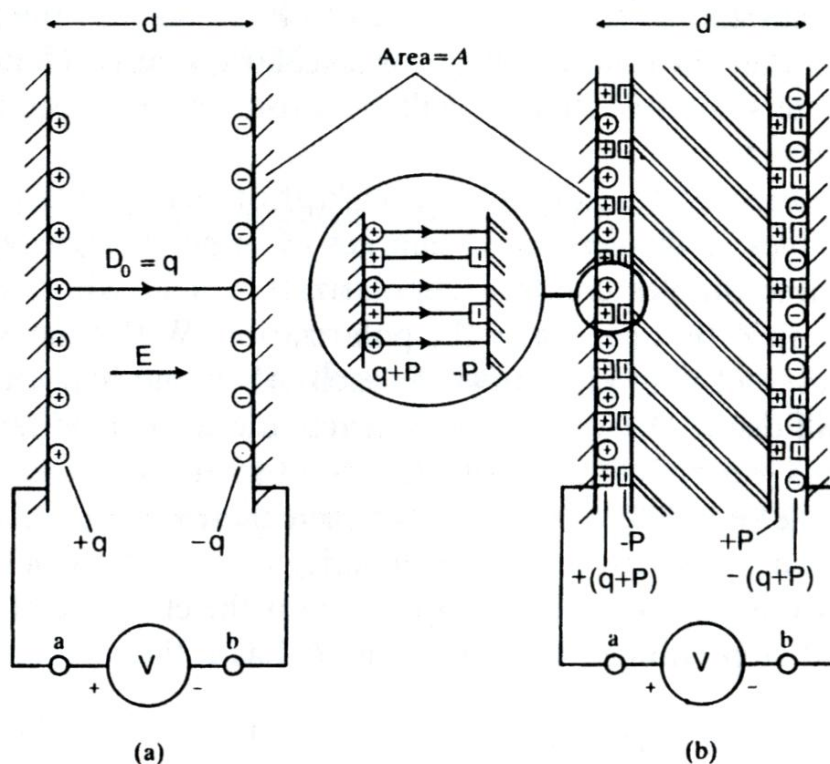


Figura 9 - (a) Capacitor de placas planas e paralelas conectado a uma diferença de potencial V . Com vácuo entre as placas o deslocamento elétrico é $D_0 = q$. (b) Com a introdução do dielétrico, as cargas nas placas se alteram para $(q + P)$ e $-(q + P)$. A região circular destacada traz um aumento da interface entre a placa e o dielétrico. Figura extraída da Ref. (31).

Se, em substituição ao vácuo, um *dielétrico* (ou seja, um mau condutor de eletricidade) é colocado entre as placas do capacitor, alguns efeitos aparecem. A primeira ação do dielétrico é reduzir a voltagem aplicada ou, se a voltagem é mantida constante, então as cargas das placas são alteradas para $+(q + P)$ no lado positivo e $-(q + P)$ no lado negativo (31). O incremento na carga, P , é chamado de polarização e pode ser considerado como o resultado da aparição de cargas ligadas, $-P$ e $+P$, nas superfícies adjacentes às placas positiva e negativa, respectivamente (veja Figura 9). Desta forma, na presença do dielétrico a capacitância é aumentada para $C = A(q + P)/V$ e a nova densidade de fluxo elétrico é $D = (q + P) = D_0 + P$. A divisão C/C_0 (que é sempre maior que 1) é chamada de

permissividade relativa estática ou constante dielétrica, κ_S , e pode relacionada de diversas formas (31):

$$\kappa_S = C/C_0 = (q + P)/q = D/D_0 = D/\varepsilon_0 E \quad (33)$$

Outras relações úteis podem ser obtidas da equação (33), como:

$$\kappa_S - 1 = P/q = P/\varepsilon_0 E = \chi \quad (34)$$

$$D = \varepsilon_0 E + P = \kappa_S \varepsilon_0 E = \varepsilon E \quad (35)$$

$$P = (\kappa_S - 1)\varepsilon_0 E = (\varepsilon - \varepsilon_0)E = \alpha E \quad (36)$$

onde χ é chamado de *suscetibilidade elétrica*, ε é a *permissividade elétrica*, e α é a polarizabilidade do meio, sendo todos parâmetros escalares para meios isotrópicos.

2.7.3 Polarização dielétrica dependente do tempo

Do ponto de vista microscópico, a carga de polarização está relacionada à formação de dipolos elétricos, que são cargas de igual magnitude Q e sinais opostos, separadas por uma distância pequena d no interior do dielétrico, de maneira a definir um momento de dipolo elétrico, $\vec{m} = Q \cdot \vec{d}$ (31,60). Os dipolos criados geram um campo de despolarização que está na direção oposta do campo aplicado. Com o decorrer do tempo as cargas induzidas tendem a migrar umas em direção as outras, e como consequência o campo de despolarização vai diminuindo (31). Para contabilizar o efeito dessa migração de cargas elétricas, a capacitância de um capacitor real (contendo um dielétrico) deve apresentar também um termo dissipativo (veja Subseção 2.7.4.2). Por conseguinte, a medida da carga como função do tempo distingue-se do comportamento ideal, pois o processo de polarização não se dá instantaneamente, como esquematizado na Figura 10.

No intuito de introduzir a dependência temporal da permissividade, considera-se o processo de carga ou descarga de um capacitor quando este é submetido a um potencial degrau fixo, $V(t)$. Pela Figura 11, nota-se que durante o processo de carga do capacitor, além de uma polarização quase instantânea, P_∞ , existe uma polarização que leva um determinado tempo para responder à excitação aplicada, $P_0(t)$, de forma que a polarização é dada por

$P(t) = P_\infty + P_0(t)$. Supondo que a polarização $P_0(t)$ varia com uma taxa proporcional a sua mudança, pode-se escrever que (60, 63):

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = -\frac{P_0(t)}{\tau_0} \quad (37)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação macroscópico ou constante de tempo. Com a aplicação das devidas condições de contorno, para a polarização chega-se à seguinte relação (60):

$$P(t) = P_\infty + P_0[1 - \exp(-t/\tau_0)] \quad (\text{para polarização}) \quad (38)$$

pela qual, considerando os limites em t , podem ser escritas como:

$$P(t \rightarrow 0) = P_\infty = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E = (\kappa_\infty - 1)\varepsilon_0 E \quad (39)$$

$$P(t \rightarrow \infty) = P_\infty + P_0 = P_S = (\varepsilon_S - \varepsilon_0)E = (\kappa_S - 1)\varepsilon_0 E \quad (40)$$

onde ε_S , ε_∞ e κ_∞ podem ser chamadas respectivamente de *permissividade dielétrica estática*, *permissividade dielétrica (quase) instantânea* e *constante dielétrica (quase) instantânea*.

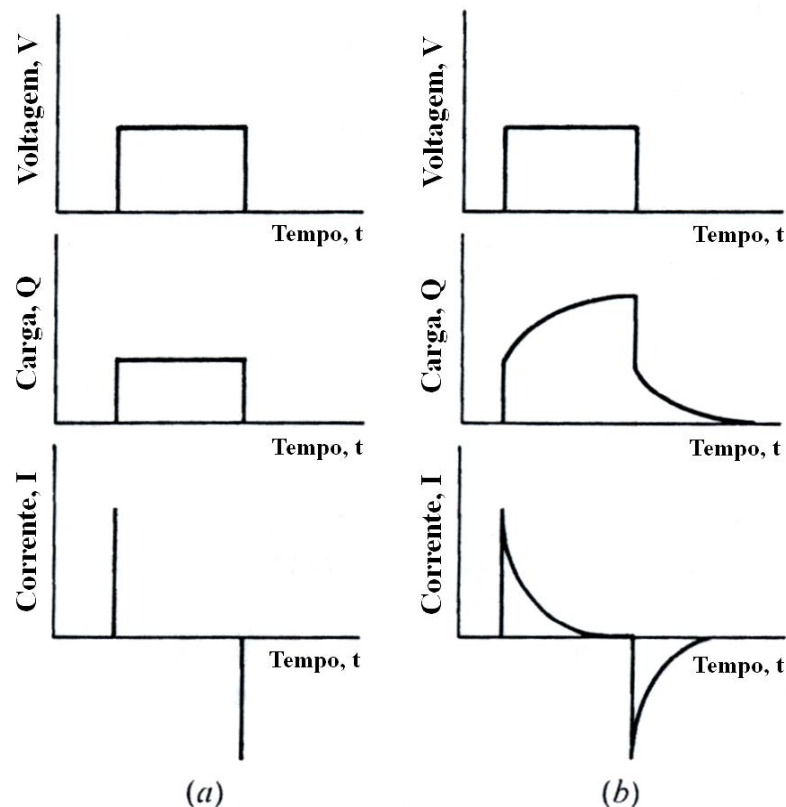


Figura 10 - Comportamento da carga e corrente de um dielétrico sujeito a um potencial barreira: (a) caso ideal, (b) caso real. Figura adaptada da Ref. (4).

Para o processo de despolarização, quando o capacitor é posto em curto-circuito, a corrente de descarga flui na direção oposta (ou sinal negativo, como indicado na Figura 10). Nesse caso, a polarização é representada por:

$$P(t) = (P_S - P_\infty) \exp(-t/\tau_0) \quad (\text{para despolarização}) \quad (41)$$

As correntes devidas ao atraso na polarização, apesar de acontecerem em todos os dielétricos, são difíceis de serem mensuradas em líquidos e cristais porque os tempos de relaxação correspondentes são muito curtos (veja Subseção 2.7.4.1). Porém, para alguns vidros o retorno ao equilíbrio pode dar-se na ordem de vários minutos ou mais (4).

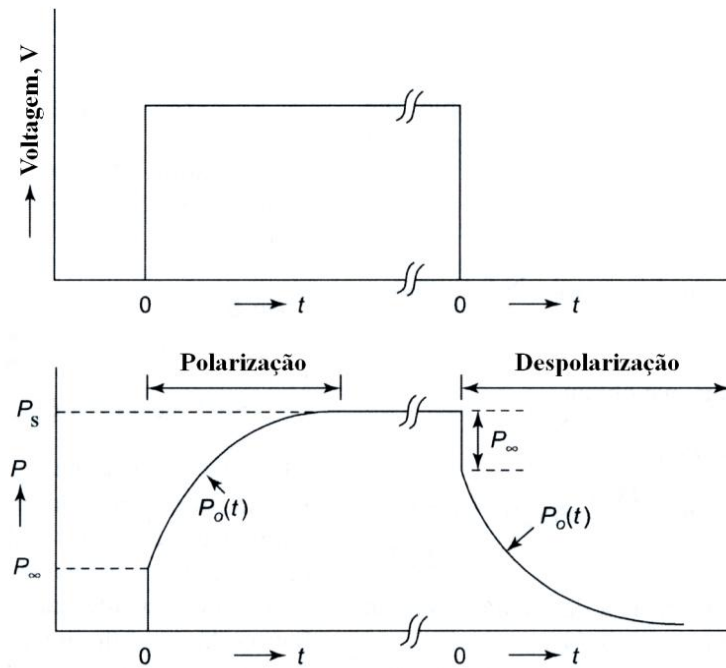


Figura 11 - Dependência temporal da polarização e despolarização de um dielétrico sujeito a um potencial degrau. Figura adaptada da Ref. (60).

2.7.4 Propriedades dielétricas no domínio da frequência

Todas as discussões e resultados obtidos nas subseções anteriores podem ser estendidos para o caso onde um campo elétrico (ou voltagem) alternado no tempo é aplicado sobre um material. Com a aplicação de campos alternados, os processos de condução e polarização aparecem de forma entrelaçada; contudo, deve-se manter em mente que processos

onde existem perdas de energia podem ser relacionados com uma condutividade (ou resistividade), e os processos de armazenamento de energia podem ser relacionados com a permissividade ou capacitância. Vale salientar também a equivalência e complementaridade entre a descrição no domínio do tempo e da frequência, relacionadas entre si por Transformadas de Fourier (57,58), e onde altas frequências são associadas a tempos curtos e vice-versa. Por razões de limitações experimentais, a completa caracterização dos processos elétricos que ocorrem em um material só é alcançada, geralmente, analisando-se os dois domínios (60). A Figura 12 traz, de forma esquematizada, o paralelo físico entre os domínios do tempo e da frequência. Na Figura 12a tem-se a representação da polarização no domínio temporal; enquanto que, na Figura 12b, a resposta dielétrica de materiais é dada em função da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade *versus* a frequência, sendo ϵ'' associada às perdas dielétricas no material (este ponto será retomado na Subseção 2.7.4.1). Note que, do ponto de vista do aparato experimental, medidas no domínio do tempo são mais simples, porém, quando se considera a análise dos dados, o domínio da frequência traz uma versatilidade sem igual. Neste trabalho, a descrição em termos de frequência será adotada preferencialmente; contudo, as considerações relacionadas ao domínio temporal serão usadas pontualmente, principalmente na Seção 4.4.

No vasto campo de estudo da dependência da resposta elétrica de materiais com a frequência do sinal aplicado, identificam-se duas “escolas” distintas, dependendo da maneira de apresentar os resultados: a escola “dielétrica”, que utiliza a *permissividade dielétrica*, $\epsilon^*(\omega)$, e a escola “semicondutora”, que prefere expressar os resultados em termos da *condutividade elétrica*, $\sigma^*(\omega)$ (61). Contudo, há uma perfeita equivalência entre as descrições, sendo possível recuperar a notação de uma através de manipulações matemáticas da outra. O tratamento no domínio dos números complexos facilita a descrição matemática de diversas grandezas físicas, e nesse caso usa-se o sobrescrito * para indicar as quantidades compostas de partes *real* (indicadas por ') e *imaginária* (indicadas por ''). Por simplicidade, no estudo das propriedades elétricas, supõe-se a aplicação, sobre um material, de um potencial elétrico cossenoidal (ou senoidal) representado pelo análogo complexo:

$$V^* = V_0 \exp(i\omega t) \quad (42)$$

onde $i \equiv \sqrt{-1}$ é o operador imaginário, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular. Assim, o campo elétrico gerado pelo potencial alternado pode ser escrito como:

$$E^* = V^*/d = (V_0/d) \exp(i\omega t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (43)$$

Note que, a partir de um potencial alternado, pode-se fazer a descrição das propriedades (di)elétricas de materiais seguindo qualquer uma das escolas “dielétrica” ou “semicondutora”.

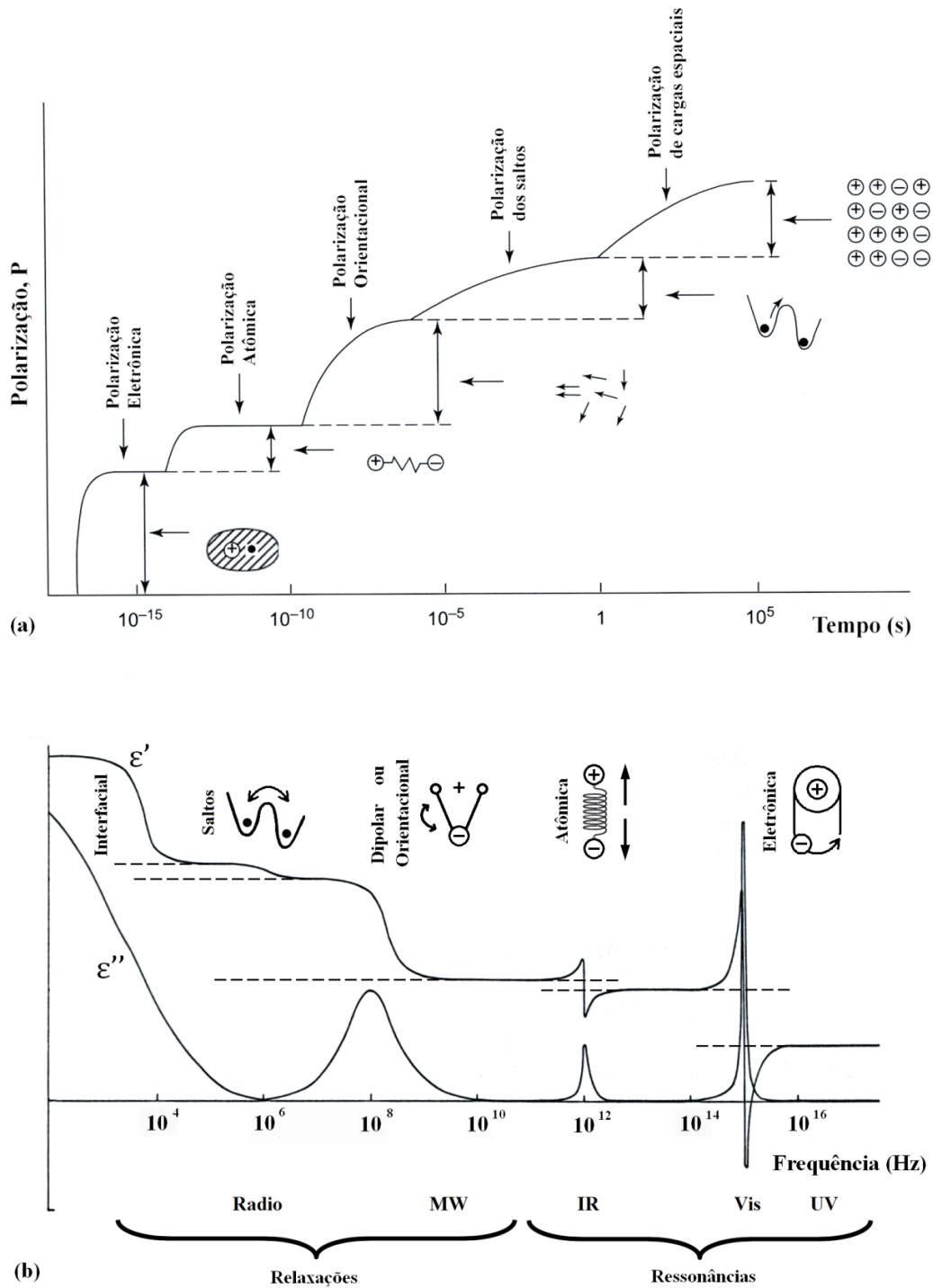


Figura 12 - (a) Variação temporal dos diferentes tipos de polarização causados por um potencial degrau. Figura adaptada da Ref. (60). (b) Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico. *Radio*: ondas de rádio; *MW*: Microondas; *IR*: Infravermelho; *Vis*: Visível; *UV*: Ultravioleta. Figura adaptada da Ref. (59).

2.7.4.1 Descrição pela escola dielétrica

Na escola “dielétrica”, a permissividade dielétrica, $\varepsilon^*(\omega)$, é a quantidade central sob análise. Na derivação de $\varepsilon^*(\omega)$, considera-se que o deslocamento elétrico, D^* , para um dielétrico real não está geralmente em fase com o campo elétrico, E^* , e é descrito por (31):

$$D^* = D_0 \exp[i(\omega t - \varphi)] \quad (44)$$

onde φ é a diferença de fase. Nesse caso, a Equação (35) pode ser reescrita como:

$$D^* = \kappa^* \varepsilon_0 E^* = \varepsilon^* E^* \quad (45)$$

onde ε^* e κ^* são, respectivamente, a *permissividade dielétrica complexa* e a *constante dielétrica complexa* (ou permissividade dielétrica relativa), podendo ser escritas como (4):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad \text{e} \quad \kappa^* = \kappa' - i\kappa'' \quad (46)$$

A parte real, κ' , é a *constante dielétrica*, e a parte imaginária, κ'' , é o fator de perdas dielétricas. Para baixas frequências, κ^* aproxima-se da constante dielétrica estática, κ_S , dada pela Equação (33), e para altas frequências recupera a forma da *constante dielétrica ‘quase’ instantânea*, κ_∞ , definida pela Equação (39).

O termo ‘quase instantânea’ pode ser entendido à luz da Figura 12. Se um potencial do tipo degrau é aplicado sobre um material, vários processos de polarização ocorrem. Primeiramente há um deslocamento da nuvem eletrônica com respeito ao núcleo. Esse processo tem uma constante de tempo da ordem de 10^{-14} a 10^{-16} s ocorre na região correspondente à luz visível (*Vis*) e ultravioleta (*UV*) do espectro eletromagnético, ou seja, κ_∞ pode ser relacionada ao índice de refração (59). A seguir, em tempos da ordem de 10^{-11} a 10^{-14} s, ocorrem polarizações atômicas ou vibrações dos *fônons* da rede, as quais podem ser modeladas, *grosso modo*, como conjuntos massa-mola, e são mensuradas na região do infravermelho (*IV*) (59). As polarizações descritas acima acontecem em uma escala curta de tempo, sendo então consideradas ‘quase’ instantâneas e contribuindo com um valor P_∞ (ou

κ_{∞}) para a polarização total (57). Note que o acesso à permissividade dielétrica é conseguido pelo emprego de diferentes técnicas espectroscópicas onde, para escalas de tempos curtos, utiliza-se o domínio da frequência. Nas técnicas que empregam campos elétricos com frequências que estão muito abaixo da frequência de fônons, ou seja, $f \ll 10^{12}$ Hz, a polarização P_{∞} é, de fato, considerada instantânea (62).

Por fim, pelas Equações (43) a (46), pode-se estabelecer as seguintes relações:

$$\varepsilon^* = (D_0/E_0) \exp(-i\varphi) = (D_0/E_0)(\cos\varphi - i\sin\varphi) \quad (47)$$

$$\varepsilon''/\varepsilon' = \tan\varphi \quad (48)$$

onde o termo $\tan\varphi$ é chamado *tangente de perdas dielétricas*.

2.7.4.2 Descrição pela escola semicondutora

A notação em termos da condutividade elétrica é utilizada preferencialmente no estudo da resposta elétrica de materiais condutores, no entanto, pode ser perfeitamente estendida para qualquer tipo de material. Sendo J_{tot}^* a densidade de corrente total, com contribuições das cargas livres e ligadas (dipolos), e E^* o campo elétrico aplicado, pode-se considerar separadamente os efeitos de condução e polarização. Pela quarta lei de Maxwell (Lei de Ampère-Maxwell), a qual define a corrente de deslocamento, segue que (4):

$$J_{tot}^* = \sigma_{tot}^* E^* = \sigma_c^* E^* + \frac{\partial D^*}{\partial t} = \sigma_c^* E^* + \varepsilon^* \frac{\partial E^*}{\partial t} \quad (49)$$

Se o campo elétrico oscila harmonicamente, obedecendo a Equação (43), por exemplo, então:

$$J_{tot}^* = \sigma_c^* E + i\omega\varepsilon^* E = (\sigma_c^* + i\omega\varepsilon^*)E^* \quad (50)$$

e, por comparação, pode-se escrever a *condutividade complexa total*, σ_{tot}^* , como:

$$\sigma_{tot}^* = \sigma_c^* + i\omega\varepsilon^* = (\sigma_c' + i\sigma_c'') + i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')E = (\sigma_c' + \omega\varepsilon'') + i(\sigma_c'' + \omega\varepsilon') \quad (51)$$

Definindo $\sigma'_p \equiv \omega \varepsilon''$ e $\sigma'_c \equiv \omega \varepsilon'$, pode-se escrever a condutividade total como:

$$\sigma_{tot}^* = (\sigma'_c + \sigma'_p) + i(\sigma''_c + \sigma''_p) \quad (52)$$

onde os índices c e p significam condução e polarização, respectivamente. A quantidade $\sigma'_p = \omega \varepsilon''$ em fase com o campo elétrico é equivalente a uma *condutividade dielétrica* (59). Assim, σ'_c está relacionada aos efeitos dissipativos que resultam em perdas de energia por efeito joule (ôhmico) e σ'_p computa as perdas de energia causadas pela dispersão dielétrica. Para diferentes materiais, isolantes, condutores ou mistos, comportamentos elétricos distintos são esperados. Assim, a Equação (51) pode ser simplificada considerando argumentos físicos. Por exemplo, se a componente condutiva for muito maior que a componente de polarização, a parte capacitiva pode ser suprimida, ou vice-versa, no caso de materiais dielétricos.

2.8 Caracterização elétrica de materiais em termos de espectroscopia de impedância

Do ponto de vista experimental e prático, a resposta elétrica de um material pode ser obtida pela aplicação de um potencial alternado e medição da corrente elétrica resultante; assim, a formulação em termos da *impedância elétrica*, $Z^*(\omega)$, torna-se a mais direta. Na técnica de Espectroscopia de Impedância, *EI*, uma voltagem elétrica alternada, $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$, é aplicada sobre o material a ser analisado. O material responde a esse impulso com uma corrente elétrica do tipo $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente (57). Para se obter uma resposta linear entre a tensão aplicada e a corrente medida, usam-se pequenos valores de amplitude V_0 , e a impedância elétrica pode ser considerada uma generalização da relação $R = V/I$ (a qual, se o valor de R é constante, é chamada de *Lei de Ohm*), sendo dada por (57):

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]} = |Z^*| \exp(i\varphi) \quad (53)$$

ou seja, $Z^*(\omega)$ é um número complexo e pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z^*|$ e a fase φ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] - i\text{Im}[Z^*] = |Z^*| \cos \varphi - i|Z^*| \sin \varphi = Z' - iZ'' \quad (54)$$

onde $\text{Re}[Z^*] \equiv Z'$ é a parte real da impedância e $\text{Im}[Z^*] \equiv Z''$ é a parte imaginária. Pela Equação (54), o ângulo de fase e o módulo são dados, respectivamente por:

$$\varphi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (55)$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (56)$$

O plano para a representação da impedância, chamado diagrama de Argand ou plano complexo, é tal que na abscissa tem-se a parte real (Z'), e na ordenada tem-se a parte imaginária ($-Z''$), como na Figura 13.

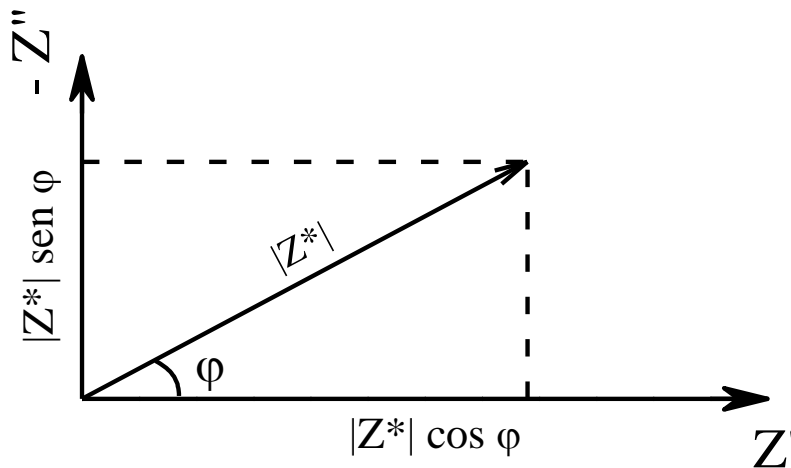


Figura 13 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas.

Como mencionado anteriormente, é possível relacionar a permissividade dielétrica e a impedância definindo ε^* como:

$$\varepsilon^* = 1/i\omega C_0 Z^* = \frac{1}{\omega C_0} \left[\frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (57)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida vazia (ou no vácuo), dada pela Equação (32). Ademais, considerando o fator geométrico da amostra medida, pode-se obter também a *resistividade complexa*, ρ^* , como:

$$\rho^* = (A/d)Z^* = (A/d)(Z' - iZ'') = \rho' - i\rho'' \quad (58)$$

e, de forma direta, a condutividade complexa como:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \frac{d}{A} \left[\frac{Z'}{|Z^*|^2} + i \frac{Z''}{|Z^*|^2} \right] = \sigma' + i\sigma'' \quad (59)$$

Por analogia à relação entre σ^* e ρ^* , pode-se definir um parâmetro conhecido como módulo elétrico, M^* , da seguinte forma:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = \omega C_0 Z^* = \omega C_0 (Z' - iZ'') = M' + iM'' \quad (60)$$

Na descrição das propriedades elétricas, as grandezas ε^* , ρ^* , σ^* e M^* devem ser preferencialmente usadas, pois refletem as propriedades intrínsecas do material analisado. Isto é, por serem independentes do tamanho ou forma, facilitam a comparação na análise de materiais ou amostras distintas.

2.8.1 Análise de espectros de impedância através de circuitos equivalentes

A análise de espectros de impedância por meio de modelos físicos que representam todos os processos que podem ocorrer em um sistema material-eletrodo pode ser muito complicada. Uma das formas mais usuais de análise de impedância é representar os dados experimentais pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores (R), capacitores (C) e, em alguns casos, indutores (L). A associação entre a impedância de materiais e de componentes eletrônicos torna a técnica de EI bastante versátil, pois é possível construir circuitos equivalentes, os quais podem facilitar o entendimento dos processos de condução e polarização que ocorrem durante a aplicação de um campo elétrico.

A associação de um resistor e um capacitor em paralelo é uma forma bastante simples utilizada, por exemplo, na representação de um material dielétrico real, como descrito na Subseção 2.7.3. De acordo com Daniel (64), a impedância do circuito $R\parallel C$ paralelo, $Z_{R\parallel C}^*$, esquematizado na Figura 14a, pode ser calculada analisando a corrente total que passa pelo mesmo. Assim:

$$I^*(t) = I_R(t) + I_C(t) \quad (61)$$

onde, no caso de um resistor ôhmico, com a corrente $I_R(t)$ e a tensão $V^*(t)$ em fase:

$$I_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t) \quad (62)$$

Uma vez que $Q(t) = CV(t)$, pode-se escrever a corrente no capacitor, I_C , como:

$$I_C(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{dV^*(t)}{dt} = c \frac{d}{dt} [V_0 \exp(i\omega t)] = Ci\omega V^*(t) \quad (63)$$

Então, a Equação (61) é reescrita como $I^*(t) = V^*(t)/R + i\omega CV^*(t)$. Logo, a admitância, $Y^* \equiv 1/Z^*$, obedece a relação (57):

$$\frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z_{R\parallel C}^*} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (64)$$

ou seja,

$$Z_{R\parallel C}^*(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R}{[1+(\omega\tau_0)^2]} - i \frac{R\omega\tau_0}{[1+(\omega\tau_0)^2]} = Z' - iZ'' \quad (65)$$

onde o parâmetro $\tau_0 = RC$ é a constante de tempo do circuito ou tempo de relaxação.

Note que é possível reescrever a Equação (65) representando $Z_{R\parallel C}^*$ em função de Z' e Z'' :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (66)$$

que é a equação de uma circunferência com raio $R/2$ e centro em $(Z', Z'') \equiv (R/2, 0)$. Desse modo, a representação do circuito $R\parallel C$ no plano complexo fornece o arco semicircular da Figura 14b, cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R . Nesse semicírculo, cada ponto corresponde à impedância em um valor determinado de frequência, sendo que no ponto de máximo tem-se que $Z'(\omega_0) = Z''(\omega_0) = R/2$, condição que combinada à Equação (65) fornece a seguinte relação:

$$\omega_0\tau_0 = 2\pi f_0\tau_0 = 1 \quad (67)$$

onde ω_0 , f_0 e τ_0 são, respectivamente, a frequência angular, a frequência linear e o tempo de relaxação (57). Com a determinação de R e da frequência de relaxação (ou de máximo) é possível, por fim, calcular a capacitância, C , do circuito como:

$$C = 1/2\pi f_0 R \quad (68)$$

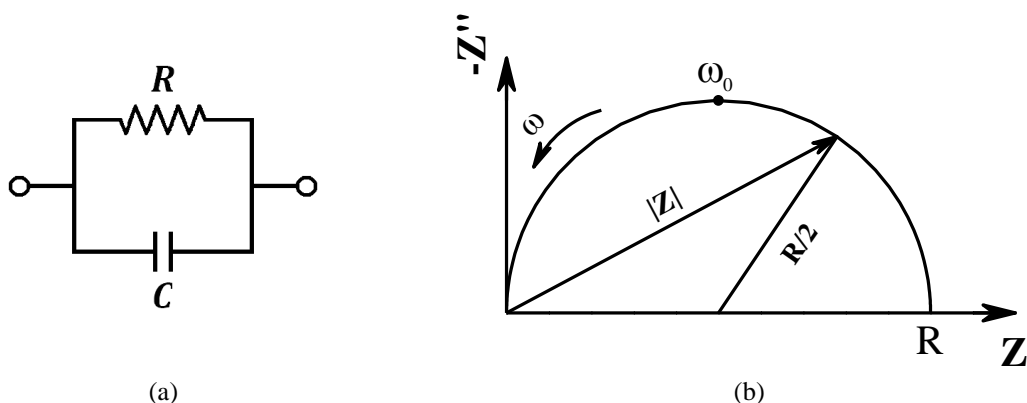


Figura 14 - (a) Circuito $R||C$ paralelo e (b) sua resposta de impedância no plano complexo.

2.8.2 Espectroscopia de impedância para sistemas não ideais

A resposta do circuito $R||C$, dada pela Equação (65), é equivalente, matematicamente, à solução encontrada no modelo de Debye[†] para a permissividade de um líquido apolar (ou levemente polar), representada por um circuito $R-C$ em série [apud (57)]. Porém, são poucos os sistemas sólidos que obedecem exatamente o mesmo modelo, sendo exceção os materiais monocristalinos. De forma geral, observa-se uma depressão no arco da impedância, que pode ser correlacionada com uma desordem do sistema, como por exemplo, em um sistema vítreo. A Figura 15 representa essa descentralização do semicírculo em relação ao eixo das abscissas. A descentralização de um arco obtido no plano complexo da impedância pode ser representada em um circuito equivalente através de elementos de circuito “distribuídos” (57). A interpretação física desses elementos é bastante evasiva, no entanto os mesmos são essenciais no entendimento e interpretação da maioria dos espectros de impedância. Há dois tipos de distribuição dos elementos em um circuito. O primeiro é associado diretamente com

[†] DEBYE, P. **Polar molecules**. New York: Chemical Catalog Co, 1929. 172 p.

processos não localizados, tais como difusão, que pode ocorrer em um material completamente homogêneo, e cujas propriedades físicas, tais como a mobilidade das cargas e a susceptibilidade dielétrica, são as mesmas em qualquer região do material. O outro tipo, exemplificado pelo elemento distribuído de fase constante, *CPE* (do Inglês: *Constant Phase Element*), aparece quando as propriedades microscópicas do material são “distribuídas”, podendo ser associado à existência de uma distribuição dos tempos de relaxação. Nesse caso, apenas o efeito médio da propriedade como um todo é experimentalmente mensurável (57). Arcos como o da Figura 15 podem ser descritos matematicamente pela resposta de uma associação em paralelo de um resistor e um *CPE*, tendo a seguinte expressão (57):

$$Z_{R\parallel CPE}^*(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega\tau_0)^\alpha} \quad (69)$$

onde $0 \leq \alpha \leq 1$ e relaciona-se com o ângulo de descentralização em radianos, θ , por

$$\theta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \quad (70)$$

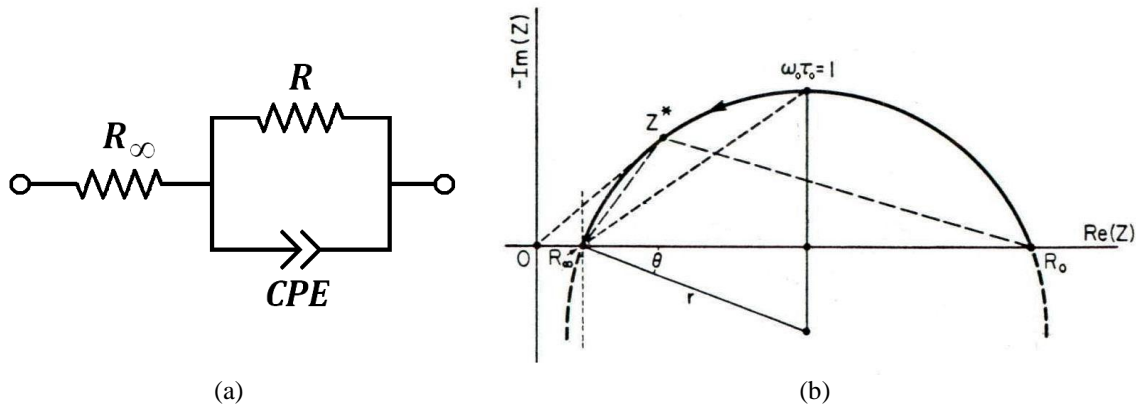


Figura 15 - (a) Circuito $R\parallel CPE$ paralelo e (b) sua resposta de impedância no plano complexo como um arco circular descentralizado. Figura adaptada da Ref. (57).

Foi através do estudo pioneiro de Bauerle (65) que a espectroscopia de impedância começou a ser aplicada em sólidos, tornando-se uma ferramenta analítica muito importante na pesquisa em materiais, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas e químicas como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade

total em corrente *AC* em uma ampla faixa de frequências que pode se estender de 10^{-4} Hz até 10^7 Hz ou mais. Como resultado, é possível acessar as diferentes frequências de relaxação características, ou seja, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais e, também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica (57). Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de alguma segunda fase precipitada (se for o caso). Também, efeitos de interface materiais-eletrodos podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grão, entre outras (57). Note que, pela Equação (68), pode-se relacionar propriedades intrínsecas dos materiais, de suas microestruturas e das interfaces (material-eletrodo e, inclusive, contato grão-grão em cerâmicas) com frequências de relaxação características (57), dada por $f_0 = 1/2\pi\rho\varepsilon$. Assim, para sistemas complexos, as medidas de impedância apresentam frequentemente mais do que um semicírculo, e nesse caso cada um deles pode ser representado por um conjunto $R\|C$ (ou $R\|CPE$) em paralelo, prosseguindo a análise como descrito para o caso do circuito com um único $R\|C$ (Subseção 2.8.1).

Em espectroscopia de impedância, a faixa de trabalho em frequência depende tanto do objetivo da análise – estudo do eletrólito ou das reações/processos de interfaces – como da própria impedância do sistema, no sentido de ser mensurável ou não, dependendo do equipamento utilizado. No caso de estudos das propriedades do material são utilizados valores de frequência entre 10 e 10^7 Hz e, para o estudo de processos interfaciais, valores entre 10^{-4} e 10^4 Hz (57). As amplitudes que podem ser utilizadas são definidas a partir de testes preliminares, de forma a não ultrapassar a linearidade ôhmica do sistema. De forma geral, quando se distinguem mais do que uma contribuição ou mecanismo de relaxação nos diagramas de impedância, o primeiro semicírculo, que aparece em altas frequências, descreve o comportamento interno do material, assim, pode-se determinar as propriedades volumétricas do mesmo, em particular, a condutividade elétrica e a permissividade dielétrica. O segundo semicírculo, que pode aparecer no sentido das baixas frequências, é associado aos defeitos microestruturais (contorno de grão, fase precipitada, ilhas condutoras etc.) do material. Esta contribuição não existe, evidentemente, quando a amostra estudada é um monocristal ou uma amostra vítrea homogênea. No entanto, além das duas contribuições citadas, pode ocorrer uma terceira contribuição relacionada com a polarização nas interfaces material-eletrodo.

O processo de separação de cada uma das contribuições é chamado de deconvolução, e através dele pode-se encontrar o valor das frequências de relaxação características, ou, de forma equivalente, as capacitâncias características. A ordem de grandeza dessas capacitâncias pode ser relacionada a diversos fenômenos elétricos, como dado na Tabela 1 (66-70). Em materiais cerâmicos, por exemplo, valores de capacitância da ordem de 10^{-12} a 10^{-11} F são geralmente atribuídos a processos de volume (*bulk* ou interior dos grãos), e entre 10^{-11} e 10^{-8} F são correlacionados aos processos nos contornos de grão. As polarizações devidas às cargas superficiais e à interface amostra-eletrodo refletem em capacitâncias entre 10^{-9} a 10^{-7} F e 10^{-7} a 10^{-5} F, respectivamente. Por fim, efeitos de reações eletroquímicas contribuem com os maiores valores de capacitâncias, da ordem de 10^{-4} F.

Tabela 1 - Valores típicos de capacitância e as possíveis interpretações em termos da origem.

Capacitância (F)	Fenômeno responsável
10^{-12} - 10^{-11}	<i>bulk</i> ou grão
10^{-11}	fase secundária ou minoritária
10^{-11} - 10^{-8}	contorno de grãos
10^{-10} - 10^{-9}	<i>bulk</i> ou grão ferroelétrico
10^{-9} - 10^{-7}	camadas interfaciais
10^{-7} - 10^{-5}	interface amostra-eletrodo
10^{-4}	reações eletroquímicas

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão detalhados os processos de preparação das amostras usadas no trabalho. Também serão descritas as principais técnicas de caracterização utilizadas. Os procedimentos usados na obtenção das amostras vítreas de oxifluoroboratos de chumbo são descritos na Seção 3.1. Por outro lado, como apontado no capítulo introdutório, para examinar a cristalização induzida pelo campo elétrico, optou-se pelo estudo de células do tipo eletrodo/vidro/eletrodo, bem como células do tipo eletrodo/vidro/zircônia/eletrodo e eletrodo/vidro/compósito/eletrodo, onde o compósito refere-se a pastilhas prensadas contendo misturas de fluoreto de chumbo e zircônia estabilizada com ítria. A preparação dessas pastilhas compósitas é detalhada na Seção 3.2.

3.1 Preparação dos vidros oxifluoroboratos de chumbo

Amostras vítreas foram preparadas nas composições $50\text{BO}_{1,5}-(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2$ [ou seja, $33,3\text{B}_2\text{O}_3-(66,7-y)\text{PbO}-y\text{PbF}_2$] com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 30 em porcentagem catiônica (aqui denominadas de BPP00, BPP05, BPP10, BPP15, BPP20 e BPP30, respectivamente). As amostras foram sintetizadas por mistura convencional e fusão/moldagem das quantidades apropriadas de reagentes de elevado grau de pureza (PbF_2 : Optipur Art.7386 Merck $MM = 245,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; PbO : FO Optipur Art.7400 Merck $MM = 223,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; e B_2O_3 : Suprapur Art.169 Merck $MM = 69,62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ previamente fundido). Os reagentes foram fundidos em um cadinho aberto de platina usando forno elétrico em uma temperatura de $780 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois de 5 min de permanência nessa temperatura, observou-se a fusão completa. Realizou-se então a homogeneização da massa fundida através de movimentos circulares do cadinho. O cadinho permaneceu no forno por mais 30 min, sendo realizadas mais duas homogeneizações durante este período. Em sequência, os vidros foram vertidos em um molde de latão previamente aquecido a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. O estresse mecânico residual foi diminuído por tratamento térmico em temperaturas de $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo das respectivas temperaturas de transição vítrea por 4,5 h. Nas condições acima,

amostras vítreas de BPP30 não puderam ser preparadas devido ao fenômeno de devitrificação, evidenciando uma saturação para a adição de PbF₂. As amostras vítreas foram cortadas na forma de paralelepípedos ou discos e o polimento de suas faces foi feito com lixa d'água e abrasivos de alumina.

3.2 Preparação dos compósitos (100-x)YSZ:xPbF₂

Misturas de pós de ZrO₂ estabilizado com 3 % molar de Y₂O₃ (YSZ, Tosoh Corporation) e de PbF₂ (Optipur, Merck) foram conformadas na forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro usando pressão uniaxial de 60 kgf · cm⁻² durante 30 s. A quantidade de PbF₂ nestes compósitos de (100-x)YSZ:xPbF₂ foi variada entre $x = 0$ até 100 % em massa, como mostrado na Tabela 2, que resume os dados de preparação das misturas, incluindo a correspondente fração volumar de PbF₂ calculada através da Equação (74), segundo o exposto na Subseção 4.3.3.

Tabela 2 - Massa nominal de YSZ e PbF₂ e espessura final das pastilhas, juntamente com a correspondente fração volumar de PbF₂ nas misturas de (100-x)YSZ:xPbF₂.

Rótulo	Massa de YSZ (g) (± 0,0003)	Massa de PbF ₂ (g) (± 0,0003)	Massa da pastilha (g) (± 0,0003)	Espessura (mm) (± 0,01)	Fração volumar de PbF ₂ (%) (± 0,2)
100YSZ	0,2003	–	0,1965	2,24	0
90YSZ:10PbF ₂	0,1801	0,0207	0,1937	2,07	5
85YSZ:15PbF ₂	0,1701	0,0301	0,1930	2,01	7
80YSZ:20PbF ₂	0,1604	0,0403	0,1945	1,95	10
75YSZ:25PbF ₂	0,1503	0,0501	0,1943	1,87	13
70YSZ:30PbF ₂	0,1406	0,0607	0,1939	1,81	16
60YSZ:40PbF ₂	0,1206	0,0802	0,1944	1,67	23
50YSZ:50PbF ₂	0,1003	0,1003	0,1941	1,57	31
35YSZ:65PbF ₂	0,0704	0,1301	0,1936	1,37	46
25YSZ:75PbF ₂	0,0502	0,1507	0,1921	1,23	58
10YSZ:90PbF ₂	0,0205	0,1800	0,1913	1,10	80
100PbF ₂	–	0,2000	0,1941	1,00	100

3.3 Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X, *DRX*, baseia-se na interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico *hkl* se comporta como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração. A condição de refração é dada pela Lei de Bragg (71):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (71)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar, e θ o ângulo de incidência do feixe. As características do padrão de difração de raios X de uma substância é consequência de sua estrutura cristalina. Isto é, a forma e o tamanho da cela unitária do material determinam as posições angulares das linhas de difração, e o arranjo dos átomos na cela determina as intensidades destas (71). Embora no caso de vidros não exista uma regularidade de longo alcance na disposição dos átomos, ainda é possível aplicar a técnica de difração de raios X. Neste caso, pode-se estudar a região de formação vítrea e detectar possíveis fases cristalinas induzidas por tratamentos térmicos ou outros processos.

Neste trabalho, os difratogramas foram obtidos em um difratômetro automático *Rigaku-Rotaflex RU-200B*, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em um intervalo de varredura 2θ que variou entre 20 e 80 °, com passo de 0,02 ° e taxa de aquisição de dados de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a análise qualitativa dos padrões de raios X das fases cristalinas descritas neste trabalho, foi utilizado o banco de dados *JCPDS* (do Inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA).

3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na investigação de ordem local caracterizando materiais, incluindo vidros e vitrocerâmicas (72,73). Grupos de moléculas de materiais vítreos têm certo número de modos de vibração característicos determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e dos arranjos geométricos, ou seja, da estrutura. As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico de tais materiais levando à absorção de ondas eletromagnéticas com número de onda, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, no intervalo de 10000 a 100 cm⁻¹, isto é, comprimentos de onda, λ , entre 1 e 100 μm , correspondendo ao domínio da *Espectroscopia IR* (72). Nos experimentos de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes, I_0 , e depois, I , de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento é determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz. O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância no eixo das coordenadas.

Neste estudo, medidas de espectroscopia na região do infravermelho, no modo absorbância, foram realizadas pelo método de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, *FTIR* (do Inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), utilizando um equipamento *Bruker Vertex 70 FT-IR*, instalado no grupo CCMC. Os espectros foram coletados no intervalo de 350 a 4500 cm⁻¹, com passo de 2 cm⁻¹, à temperatura ambiente. As amostras utilizadas nas medidas de absorção *IR* foram preparadas na forma de pastilhas de 0,3 g de KBr acrescidas de 2 % em massa do pó de cada composição em estudo. A homogeneização dos pós foi feita em almofariz de ágata e a pressão uniaxial usada para a conformação das pastilhas foi de aproximadamente 350 kgf · cm⁻².

3.5 Análise térmica

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. Na técnica de calorimetria exploratória diferencial, *DSC* (do Inglês: *Differential Scanning Calorimetry*), compara-se a diferença do calor absorvido entre a amostra objeto de estudo e uma amostra padrão, a qual não apresenta nenhuma mudança estrutural nem variação abrupta do calor específico na faixa de temperatura da medida. Se a amostra em estudo sofre uma variação no calor absorvido, na curva registrada pelo equipamento aparece uma descontinuidade (variação do calor específico) ou um pico (mudança estrutural) (5,74).

No estudo e caracterização de materiais vítreos, os parâmetros típicos a serem determinados a partir das curvas de *DSC* são: a temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de cristalização, T_x , e a temperatura de fusão, T_f , que podem ser chamadas de temperaturas características. A obtenção de T_g e T_x geralmente é feita através de extrapolações lineares da linha de base e da curva que determina cada processo, como esquematizado na Figura 16. Para a determinação de T_f , o mais usual é considerar o mínimo da curva do processo endotérmico. Todos estes parâmetros térmicos podem ser relacionados com a habilidade de formação e a estabilidade de um vidro (75,76). A habilidade de formação vítrea é definida em termos da resistência à cristalização de um fundido durante o resfriamento; já a estabilidade de um vidro é definida em termos da resistência à cristalização durante o aquecimento. A habilidade de formação é muito importante durante o processo de preparação de um vidro, enquanto, a estabilidade frente à devitrificação é mais importante em processos envolvendo tratamentos térmicos de vidros já preparados (5).

Em geral, os parâmetros de estabilidade térmica são usualmente definidos em termos do intervalo entre temperaturas características, tais como $T_x - T_g$, $T_p - T_x$, $T_f - T_x$, etc., onde T_p representa a temperatura de máximo do pico de cristalização. No entanto, em sua grande maioria, os vidros apresentam mais de um pico de cristalização e/ou fusão, com conseqüente multiplicidade de temperaturas características. Nestes casos, o julgamento de qual parâmetro usar é totalmente empírico; contudo, somente o pico de cristalização a temperaturas mais baixas é considerado na análise da estabilidade vítrea. Pois, uma vez que um número significativo de cristais é formado, subsequentes eventos a temperaturas mais elevadas não são

considerados importantes na discussão da estabilidade térmica de um vidro (5). Dos parâmetros de estabilidade, o mais simples e prático é a diferença $\Delta T = T_x - T_g$, que define o intervalo de temperatura no qual o vidro poderá ser formado sem que ocorra o fenômeno de devitrificação. A vantagem no uso deste parâmetro é que ele define simultaneamente a estabilidade térmica do vidro frente à devitrificação e a faixa de temperatura de trabalho do vidro. Neste sentido deseja-se que ΔT seja tão grande quanto possível (75).

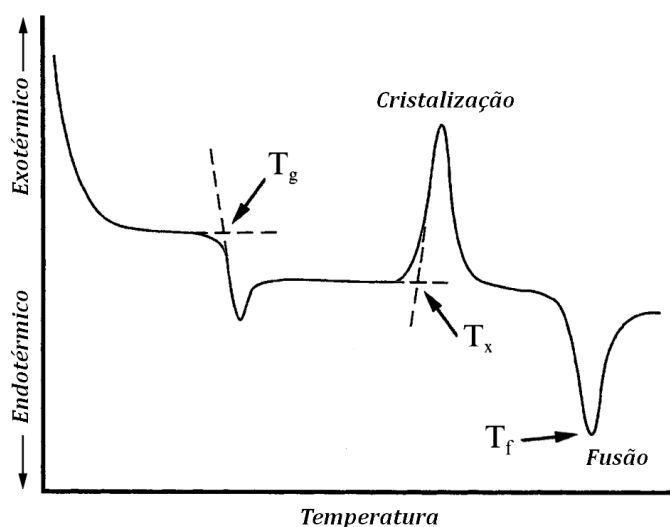


Figura 16 - Curva típica de DSC de um vidro exibindo a mudança no calor específico em T_g , um pico exotérmico devido à cristalização, e um pico endotérmico devido à fusão do material. T_g , T_x e T_f podem ser obtidas experimentalmente por extrapolações lineares. Adaptado da Ref. (5).

Neste trabalho, a análise térmica de quantidades iguais ($\cong 74,4$ mg) das amostras preparadas, na forma de pós com granulometria $< 38 \mu m$, foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando um calorímetro, modelo DSC 2090 *Differential Scanning Calorimeter* (TA Instruments).

3.6 Absorção óptica no ultravioleta-visível

Os espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível foram medidos a fim de se determinar a influência da composição dos vidros BPP nas suas propriedades ópticas, tais como a transparência e os valores de comprimento de onda da borda de absorção óptica, λ_c , também chamado de comprimento de onda de corte *UV* (em Inglês: *UV cut-off*). As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro *Hitachi U-2900 Spectrophotometer*, instalado no Grupo de Polímeros Bernard Gross, IFSC-USP. Os espectros foram obtidos em um intervalo de comprimentos de onda, λ , entre 200 e 1100 nm, com passo de 1 nm. Para todas as composições estudadas, foram cortadas amostras de iguais espessuras ($1,00 \pm 0,05$ mm), no intuito de comparar de forma direta todos os espectros obtidos. Para a estimativa de λ_c , em termos de aproximação, considerou-se o comprimento de onda no qual a transmitância percentual, $T(\%)$, apresentava valores entre 0,1 e 0,3 %, sendo os espectros obtidos pela relação $T(\%) = 100 \times 10^{-Abs}$, onde o termo *Abs* corresponde ao espectro experimental da absorbância. Note também que a energia da banda proibida ou *gap* óptico pode ser determinada através da relação E_{gap} (eV) = $hc/\lambda_c \cong 1239,8/\lambda_c$, onde λ_c está em unidades de nm.

3.7 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi uma das técnicas mais usadas neste trabalho para o estudo dos vidros e eventual ocorrência do fenômeno de cristalização. Neste sentido, foram usadas tanto a técnica de caracterização elétrica *AC* quanto a *DC* e, para as discussões e análises pertinentes, os valores de impedância e resistência foram convertidos em resistividade, levando em consideração os fatores geométricos de cada amostra, ou seja, para a impedância, a conversão foi feita pelo uso da relação dada pela Equação (58) e, para a resistência *DC*, foi considerada a relação $\rho = (A/d)R$.

3.7.1 Espectroscopia de impedância e caracterização pela técnica DC

Medidas de impedância elétrica foram realizadas no intervalo de frequências de 1 Hz a 1 MHz, por meio de um analisador comercial da marca *Solartron*, modelo *SI 1260*, conectado a um computador. Este analisador permite a medida de módulo de impedância compreendida entre 10^{-3} e $10^8 \Omega$ com uma precisão de 0,01 %. A análise dos dados de impedância foi feita através do *software* comercial *ZView*, o qual permite propor circuitos equivalentes e determinar, pelo método dos mínimos quadrados (77), os valores de resistência e capacitância envolvidos. Para a caracterização elétrica DC foi utilizada uma fonte de tensão *Keithley 228A Voltage/Current Source* e um eletrômetro *Keithley 610C*. A coleta dos valores de corrente elétrica foi feita de forma automatizada com o auxílio de um microcomputador.

3.7.2 Caracterização elétrica em função da temperatura

Para as medidas elétricas dos vidros BPP em função da temperatura, foi utilizada uma célula de medida constituída de aço inoxidável, suportada por três hastes presas a uma base por um suporte circular do mesmo material. Tal célula possibilita o contato elétrico simultâneo de três amostras. Os materiais em estudo são colocados sobre uma placa de platina (Pt), a qual é usada como um eletrodo comum e conectada ao equipamento de medida por um único terminal. Para o fechamento do circuito elétrico sobre cada uma das amostras, são utilizados eletrodos individuais, também de platina. O monitoramento da temperatura foi realizado por um termopar platina-platina ródio (10 %) disposto próximo e na região central da placa de platina inferior. O termopar foi apoiado sobre uma pequena peça cerâmica colocada bem próxima do conjunto de amostras estudadas, resultando em uma maior estabilidade térmica. Todo este sistema foi inserido em um forno elétrico controlado por um controlador *Eurotherm 808*, com precisão de medida de $\pm 0,5$ °C. Para melhorar o contato elétrico na célula de medida foi depositada uma camada de tinta de prata condutora (*R9045, Joint Metal*) diretamente sobre as faces polidas das amostras estudadas. Posteriormente, foi realizado um tratamento térmico para eliminação do solvente e aderência do eletrodo.

3.8 Microscopia óptica e imagens fotográficas

A estereografia das amostras vítreas e das vitrocerâmicas foi realizada por microscopia óptica e, também, por imagens fotográficas convencionais. Foram usados um microscópio *Leica MZI2.5*, um microscópio *Olympus BX51*, e uma câmera fotográfica *Sony Cyber-shot DSC-H50* para as observações realizadas. As imagens obtidas foram editadas através dos softwares *Corel Paint Shop Pro Photo X2* (*Corel Corporation*, 2008) e *FotoCanvas* (*ACD Systems, Ltd.*, 2001). Aspectos como coloração, transparência, perda parcial e/ou local de transparência por cristalização e morfologia de fases cristalinas induzidas foram aqui objeto de análise.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos no estudo do sistema vítreo oxifluoroborato de chumbo. A primeira seção traz uma discussão a respeito da influência da adição do fluoreto de chumbo nas propriedades estruturais do vidro e as consequências destas sobre as propriedades térmicas, ópticas e elétricas. A segunda seção apresenta a discussão sobre o fenômeno de cristalização não espontâneo induzido pelo campo elétrico. Como brevemente assinalado na introdução desta tese, e aqui será extensamente discutido, a cristalização, nos vidros BPP objetos de estudo deste trabalho, pode ocorrer mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea, mas o tamanho e distribuição espacial dos cristais dependem de parâmetros como a intensidade do campo elétrico aplicado, a temperatura e o tempo de tratamento. Em seguida, na Seção 4.3, são apresentados os resultados de vários experimentos elaborados no intuito de validar a origem eletroquímica da formação das fases cristalinas, sendo esta a proposta central deste trabalho. Na Seção 4.4, são apresentados os resultados da análise elétrica feita pela conexão de medidas no domínio do tempo e da frequência, e que corroboram a interpretação eletroquímica da origem do fenômeno de cristalização descrita na Seção 4.3. Por fim, na quinta e última seção é feita uma análise sobre o aspecto microscópico da cristalização não espontânea que ocorre nos vidros BPP.

4.1 Influência do PbF_2 nas propriedades dos vidros oxifluoroboratos de chumbo

Nesta seção, a influência da adição de PbF_2 na matriz vítrea de BPP é avaliada sob os pontos de vista estrutural, térmico, óptico e elétrico. Parte da discussão considera alguns resultados descritos previamente na dissertação de mestrado de Souza (78). Após preparação, segundo descrito na Seção 3.1, foram obtidos vidros homogêneos e transparentes do sistema $50\text{BO}_{1.5}-(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2$, com exceção da composição BPP30, onde o fenômeno de devitrificação não pôde ser controlado, gerando amostras altamente cristalizadas e quebradiças. A Figura 17 traz os dados de difratometria de raios X, *DRX*, das amostras como preparadas e na forma de pó, ilustrando as características estruturais à temperatura ambiente.

Para todas as composições os difratogramas apresentam halos característicos de um sistema não cristalino, ou seja, sem estrutura de longo alcance. No caso específico da composição BPP30, observa-se também a presença de picos de difração que foram identificados como pertencentes à fase cristalina β - PbF_2 (Ficha nº 060251 - *JCPDS*). Tal resultado sugere que o limite de solubilidade (ou saturação, x_L) de PbF_2 na síntese de vidros oxifluoroboratos de chumbo homogêneos e sem devitrificação deve ser suposto como $20 \leq x_L < 30$ PbF_2 (em % catiônica), concordando com os resultados de intervalo de solubilidade obtidos por Gressler e Shelby (44).

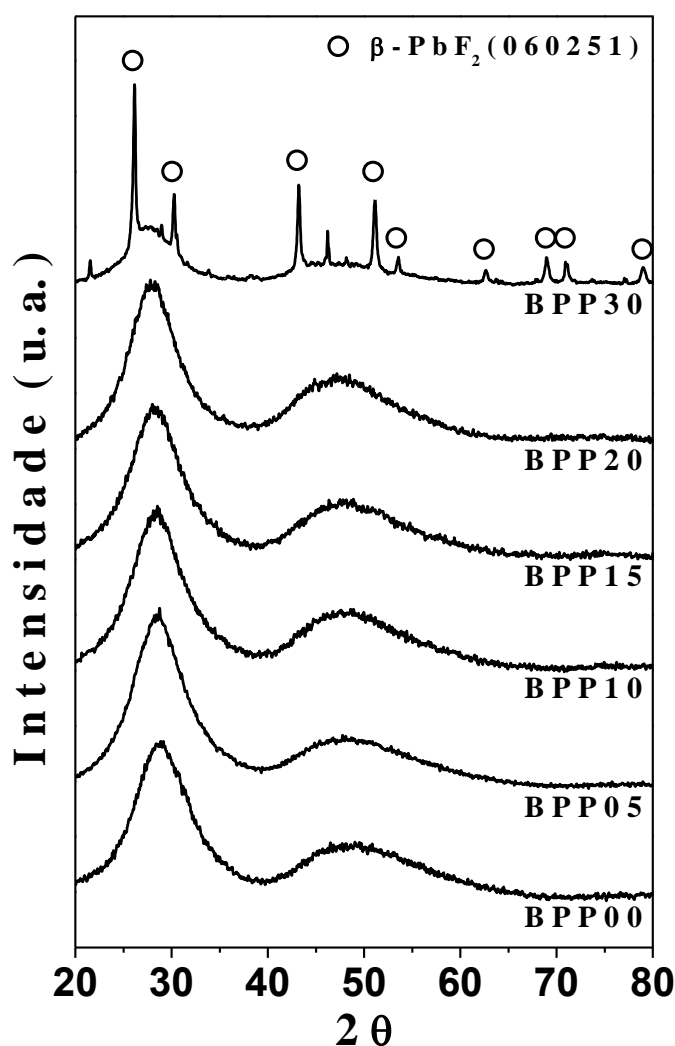


Figura 17 - Difratometria de raios X do pó das amostras como preparadas. Para todas as composições observa-se o halo característico de um sistema vítreo, sendo que no caso da amostra BPP30 também se observa os picos referentes à cristalização da fase β - PbF_2 .

Para uma melhor compreensão da estrutura e a influência da mesma sobre as propriedades ópticas, térmicas e elétricas dos vidros preparados, foram realizadas medidas de

absorção na região do infravermelho médio, *MIR* (do Inglês: *Mid-Infrared*). Como mencionado na Seção 2.5, vários trabalhos tratam dos aspectos estruturais dos vidros oxifluoroboratos de chumbo (44,47-49); no entanto, algumas questões ainda não foram completamente entendidas e serão aqui rediscutidas e analisadas. Antes de considerar a influência da substituição de PbO por PbF₂ nas matrizes BPP, deve-se lembrar que vidros do sistema binário B₂O₃-PbO apresentam características estruturais únicas, uma vez que o óxido de chumbo pode se comportar tanto como um formador quanto um modificador da estrutura vítrea, dependendo de sua concentração (79-81). É sabido que, para altas concentrações de PbO nesse sistema (> 65 % em mol), a maior parte dos elementos chumbo atuam como formadores da estrutura vítrea por gerar unidades PbO₄ piramidais, enquanto uma fração de íons Pb²⁺ atuam como compensadores de carga (modificadores de rede vítrea), formando ligações iônicas em associações do tipo Pb-O (47). Sabe-se também que as unidades estruturais básicas formadas pelos elementos B e O são BO₃ (triangular planar) e BO₄ (tetraedral), sendo predominante a presença de unidades triangulares, uma vez que as ligações entre chumbo e boro são feitas por pontes PbO₄-BO₃, em relação às ligações PbO₄-BO₄ (47). Além disso, a alta concentração de PbO altera a estrutura do vidro pelo aumento do número de oxigênios não ligantes, *NBOs* (do Inglês: *Non-Bridging Oxigens*), referidos aqui simplesmente por O⁻, que são oxigênios “soltos”, ou seja: oxigênios que não ligam duas unidades estruturais (46,47). Todavia, de acordo com a literatura, as bandas de absorção observadas na região do infravermelho médio são atribuídas principalmente a vibrações características de unidades complexas formadas pelos elementos boro e oxigênio, e não se relacionam diretamente com o elemento Pb (82). Por esta razão, as medidas de absorção na região do *MIR* foram usadas para a investigação de alterações estruturais causadas pela substituição de PbO por PbF₂ nas matrizes vítreas BPP, mas considerando principalmente a formação de *NBOs*.

Para chegar aos resultados de absorção no infravermelho médio, apresentados nesta tese, os dados experimentais foram tratados com o auxílio do *software OPUS* (83). Primeiramente, foi utilizado o método *Rubberband Correction* para a correção da linha de base. A seguir, foi feita a normalização segundo o método *Vector* e, por fim, foi feita a seleção do intervalo de *número de onda*, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, de interesse (375 a 1525 cm⁻¹) através da ferramenta *Cut*. A restrição em relação ao intervalo de $\tilde{\nu}$ medido experimentalmente deve-se principalmente ao fato de que, para maiores números de onda (1525 a 4500 cm⁻¹), não foram observadas bandas de absorção expressivas além das bem conhecidas bandas de absorção da água. No limite inferior foi excluído o intervalo de 350 a 375 cm⁻¹ por causa da

influência da banda de absorção do KBr. A adoção deste procedimento, somada à sistematização da preparação das amostras, teve a finalidade de possibilitar a comparação direta das intensidades das bandas de absorção obtidas para cada composição analisada.

A Figura 18 traz os espectros de absorção processados da forma descrita acima. O espectro de absorção da amostra BPP00 apresenta uma banda em $\sim 415\text{ cm}^{-1}$, ombros em $\sim 560\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 620\text{ cm}^{-1}$, uma banda bem definida centrada em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ e duas bandas largas e intensas, sendo a primeira entre 740 e 1090 cm^{-1} e a outra entre 1090 e 1480 cm^{-1} . Para fins de comparação, o máximo de cada banda indexada é assinalado na figura por uma seta. Dentro do intervalo analisado, a única banda associada diretamente ao átomo de chumbo é a que está centrada em $\sim 415\text{ cm}^{-1}$, sendo atribuída, segundo a literatura (84), ao movimento de estiramento simétrico do oxigênio em pontes Pb-Ø-Pb, onde Ø refere-se a um oxigênio ligado a dois outros átomos. Com o aumento da concentração de PbF₂ ocorre uma evidente diminuição da intensidade da absorção relativa a esta banda, chegando à sua completa supressão a partir do espectro da amostra BPP20. Este resultado é consequência direta da diminuição do óxido de chumbo como componente formador, que passa a atuar somente como modificador da rede vítrea nas amostras BPP20 e BPP30.

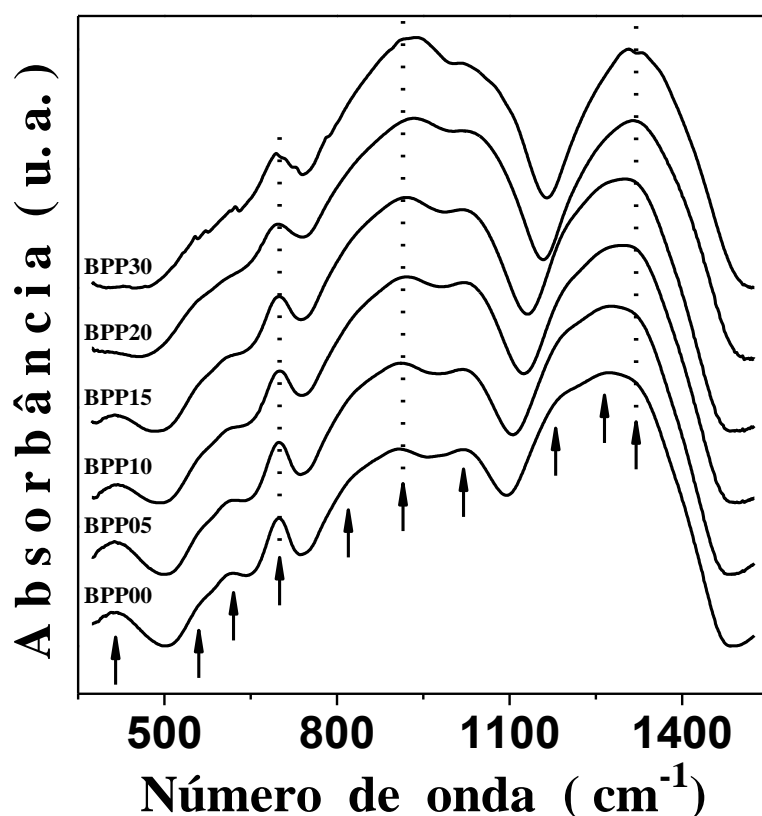


Figura 18 - Espectros de absorção IR das amostras BPP. As setas indicam os máximos das bandas de absorção para a composição BPP00.

O ombro em $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ observado na Figura 18 pode ser atribuído às vibrações de grupos metaborato com alto teor de Pb (79). Segundo Pan e colaboradores (47), as pontes $\text{BO}_3\text{-PbO}_4$ devem ser as responsáveis por esta vibração do grupo metaborato. Desta forma, com a substituição de íons de oxigênio por íons de flúor, é lógico observar uma diminuição deste ombro nos espectros, uma vez que algumas unidades estruturais PbO_4 serão desfeitas e, conseqüentemente, essas pontes $\text{BO}_3\text{-PbO}_4$ serão quebradas. Por outro lado, a banda em aproximadamente 620 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de anéis metaborato (anéis formados por unidades $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$), enquanto a banda centrada em $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ é característica de vibrações de grupos metaborato do tipo cadeia (também formadas por membros $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) (79). Em verdade, pode-se dizer que essas duas bandas de absorção são devidas a vibrações angulares de B-O-B em triângulos BO_3 nos quais estão presentes oxigênios não ligantes (85).

Novamente de acordo com a literatura (48,79), a banda larga observada entre 740 e 1090 cm^{-1} é composta por três diferentes vibrações características de superestruturas formadas a partir das unidades básicas BO_3 e BO_4 . A primeira banda centrada em $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída em trabalhos anteriores a possíveis vibrações de grupos pentaborato (48), no entanto, de acordo com Konijnendijk e Stevels (86), é mais plausível considerar que esta absorção seja devida às vibrações de grupos piroboratos, mantendo-se praticamente inalterada para todas as composições estudadas. São ainda observados mais dois máximos, um em $\sim 905 \text{ cm}^{-1}$, atribuído às vibrações de grupos pentaborato, e outro centrado em $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, atribuído às vibrações de grupos diborato (48,79). A substituição de PbO por PbF_2 causa uma modificação e aumento da complexidade da estrutura dos vidros BPP, evidenciada pela diminuição das vibrações de anéis e cadeias metaborato (~ 620 e $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) e conseqüente aumento de vibrações características de grupos pentaborato e diborato, ou seja, há um aumento claro da conversão de unidades BO_3 em BO_4 .

A larga e intensa banda observada entre 1090 e 1480 cm^{-1} parece deslocar-se para maiores números de onda com o aumento da adição de PbF_2 em substituição ao PbO . Este resultado foi o mesmo observado nos espectros de *IR* relatados por Souza e colaboradores (48) e também em espectros Raman descritos no trabalho de Pan e colaboradores (47); contudo, nenhuma suposição havia sido feita a este respeito. Recentemente, Knoblochova e colaboradores (84) propuseram que a ampla banda observada nesta região é devida à sobreposição de três diferentes modos vibracionais: (i) estiramento B-O^- em unidades $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, (ii) vibração de triângulos $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ conectados a unidades BO_4 e (iii) estiramento em triângulos BO_3 que estão assimetricamente conectados a outras unidades estruturais. Para o

espectro experimental da amostra BPP00, essas vibrações foram identificadas e associadas aos máximos em (i) $\sim 1185\text{ cm}^{-1}$ e (ii) $\sim 1265\text{ cm}^{-1}$, e por fim ao ombro em (iii) $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 19 apresenta uma sobreposição dos espectros das amostras BPP00, BPP10 e BPP20 com o intuito de tornar mais evidente a modificação estrutural devida à adição de PbF_2 nos vidros. Com esta sobreposição dos espectros fica claro que a substituição de PbO por PbF_2 torna a estrutura dos vidros mais complexa, por diminuir a quantidade de cadeias e anéis metaborato (bandas em ~ 620 e $\sim 700\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) e favorecer a formação de grupos pentaborato e diborato (bandas em ~ 905 e $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$), devido a uma maior conversão de unidades BO_3 em BO_4 . Além disso, o decréscimo, deslocamento e estreitamento da banda entre 1090 - 1480 cm^{-1} são consequência da diminuição do número de oxigênios não ligantes (O^-) e prevalência de unidades $B\text{O}_3$ assimetricamente conectadas. As atribuições das frequências de vibração observadas no espectro de absorção no *IR* da amostra BPP00 são resumidas na Tabela 3.

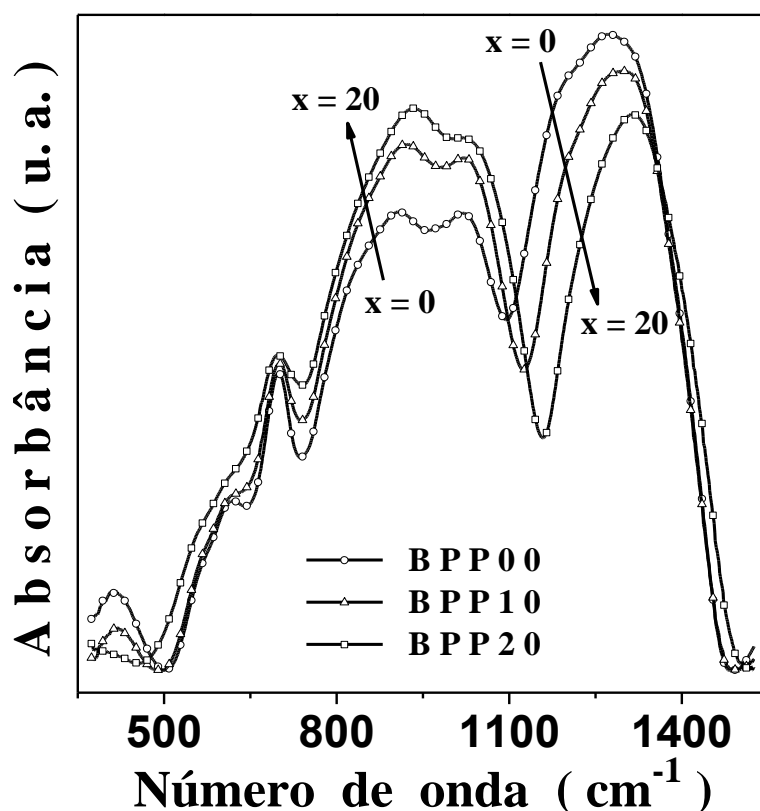


Figura 19 - Comparação quantitativa entre os espectros de absorção no IR para as amostras BPP00, BPP10 e BPP20. Com o acréscimo de PbF_2 na composição do sistema vítreo BPP há um claro aumento das bandas referentes aos grupos BO_4 em detrimento das bandas relativas às vibrações de grupos BO_3 .

Tabela 3 - Máximo das bandas de absorção IR para o vidro BPP00 e suas possíveis atribuições.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) [Ref. (48) / (79) / (84) / (86)]	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) [a]	Atribuições
- / - / 420 / -	~ 415	Estiramento simétrico do oxigênio em pontes Pb-Ø-Pb
570 / 570 / - / -	~ 560	Grupos diboratos isolados (<i>loose diborates</i>)
615 / 620 / - / -	~ 620	Vibrações de grupos metaborato tipo anel
705 / 700 / - / -	~ 700	Vibrações de grupos metaborato tipo cadeia
- / - / - / 820	~ 820	Presença de grupos piroborato
915 / 910 / - / -	~ 915	Possível presença de grupos pentaborato
1020 / 1030 / - / -	~ 1020	Grupos diborato
1185 / - / 1176 / -	~ 1185	Estiramento B-O ⁻ em unidades BØ ₂ O ⁻
1260 / 1270 / 1280 / -	~ 1265	Vibrações de BØ ₂ O ⁻ ligados a unidades BØ ₄
- / - / 1320 / -	~ 1320	Estiramento de unidades BØ ₃ assimetricamente conectadas

[a] refere-se aos valores deste trabalho.

A modificação estrutural causada pela substituição do óxido de chumbo por PbF₂ influencia diretamente várias propriedades dos vidros BPP. Aqui a discussão se restringirá às propriedades térmicas, ópticas e elétricas.

A análise térmica dos vidros BPP foi feita através da técnica de calorimetria exploratória diferencial, DSC, e os resultados coletados durante o ciclo de aquecimento são apresentados na Figura 20, onde curvas típicas de materiais vítreos são observadas para todas as composições preparadas. Com o intuito de maximizar os efeitos de cristalização, todas as medidas foram feitas com amostras na forma de pó. Um sumário das temperaturas de transição vítrea e de cristalização, T_g e T_x , respectivamente, bem como a diferença $\Delta T = T_x - T_g$, é dado na Tabela 4. Enquanto a curva de DSC da composição BPP00 é completamente lisa, a menos da ocorrência da transição em T_g , as das outras composições apresentam um claro fenômeno de cristalização evidenciado por um pico exotérmico ao redor de 400 °C. Para todas as composições, o valor de ΔT encontrado pode ser relacionado a um sistema bastante estável frente à devitrificação. Picos endotérmicos são geralmente associados à fusão de uma fase cristalina formada quando da passagem da temperatura do vidro por T_x . No caso da curva de DSC da amostra BPP00, não se observa nenhum pico de cristalização e, por conseguinte, não aparece também nenhum pico endotérmico na mesma. Para a curva da composição BPP05, o pico endotérmico observado entre 520 e 560 °C deve corresponder à fusão de uma única fase cristalina formada. Por outro lado, a presença de vários picos endotérmicos, nas curvas de DSC das amostras BPP10 e BPP15, pode ser relacionada à fusão de duas ou mais fases cristalinas, das quais a formação causa um alargamento da banda exotérmica ao redor de T_x . Para a amostra BPP30, mesmo já se apresentando bastante

cristalizada, como constatado por *DRX* (veja a Figura 17), é possível observar a transição vítrea do vidro residual; no entanto, o pico de cristalização é bem menos intenso, apresentando nitidamente dois máximos de cristalização e, conseqüentemente, dois processos de fusão. Vale salientar que a ausência de cristalização em amostras BPP00 é um forte indicativo de que o PbF_2 atua como agente ativo na formação de cristais no sistema oxifluorborato de chumbo.

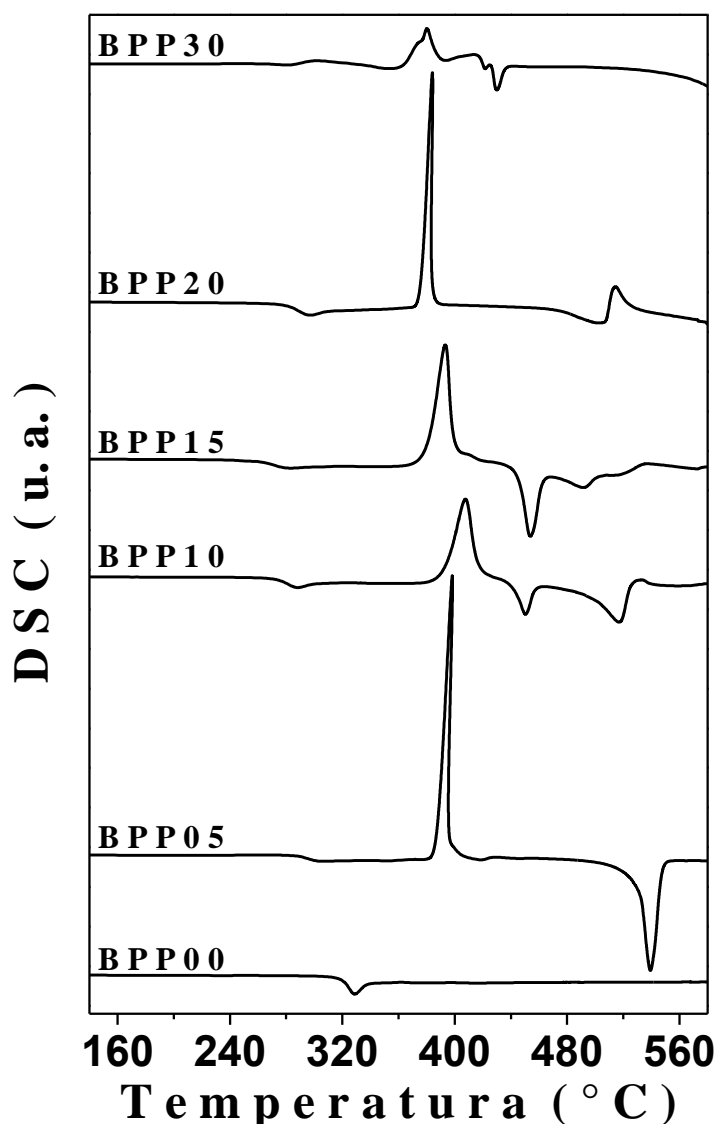


Figura 20 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*), obtidas durante aquecimento, para todas as amostras preparadas.

Gressler e Shelby (44) propuseram que, para altas concentrações de Pb , os íons F^- podem atuar como pontes em ligações do tipo $B-F-Pb$, $Pb-F-Pb$ ou $Pb-F$. Segundo os autores, estas ligações são progressivamente mais fracas, podendo ser mais facilmente quebradas. Além disso, é possível que com a substituição de um oxigênio por dois íons flúor,

estes últimos passem a atuar também como íons não ligantes e, conseqüentemente, uma diminuição da T_g deve ser observada. Esta suposição concorda com os resultados obtidos neste trabalho para as amostras BPP00 a BPP15; contudo, para a composição BPP20, a T_g sofre um aumento, sendo uma possível conseqüência do aumento das unidades tetraedrais BO_4 e diminuição de O^- , o que deve aumentar a conectividade da rede vítrea levando a uma combinação ótima entre a estrutura amorfa e as ligações químicas presentes. Note que, para a composição BPP30, o valor de T_g volta a diminuir pelo aumento da adição de PbF_2 , como ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas de transição vítrea, T_g , de cristalização, T_x , e também a diferença $\Delta T = T_x - T_g$ obtidas para todas as composições pela análise das curvas de calorimetria (DSC) apresentadas na Figura 20.

	BPP00	BPP05	BPP10	BPP15	BPP20	BPP30
T_g (°C)	319	287	273	258	279	265
T_x (°C)	–	388	393	380	376	363
ΔT (°C)	–	101	120	122	97	98

A influência da substituição do PbO por PbF_2 também pode ser claramente notada nas propriedades ópticas dos vidros BPP. A Figura 21 traz imagens de algumas das amostras vítreas preparadas neste trabalho, isto é, logo após a moldagem, corte e polimento. Notou-se uma variação de coloração, que vai do amarelo para um aspecto incolor, com o aumento da concentração de fluoreto de chumbo. Estes aspectos visuais da transparência das matrizes vítreas podem ser relacionados com resultados de absorção na região do ultravioleta-visível (*UV-Vis*). A Figura 22 traz, a título de comparação, os espectros de absorbância, Abs , e de transmitância percentual, $T(\%)$, para as composições BPP00, BPP10 e BPP20 (ilustradas na Figura 21), os quais representam bem o aspecto geral destas propriedades para todas as composições estudadas. Em termos gerais, na região do *UV*, os processos de absorção óptica envolvem basicamente dois tipos de transições eletrônicas(5,87). O primeiro tipo corresponde à promoção de um elétron de um orbital localizado sobre um íon, ou para um orbital de energia mais alta, mas ainda localizado, ou para um nível de energia coletivo do sistema, conhecido como *banda de condução*. Para o elétron excitado, localizado sobre o mesmo íon ou molécula, o novo estado é descrito como um éxciton e a banda de absorção a ele associada é chamada de *banda éxciton*. O segundo tipo corresponde à excitação do elétron para um orbital que esteja completamente ou parcialmente sobre outras espécies atômicas e, nesse caso, a absorção observada é chamada de *processo de transferência de carga* (87).

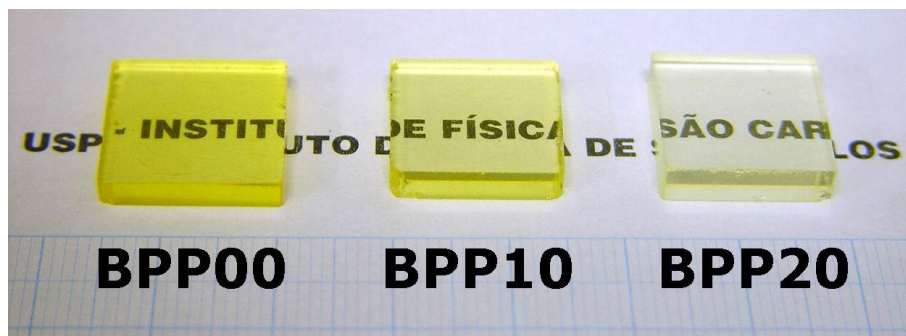
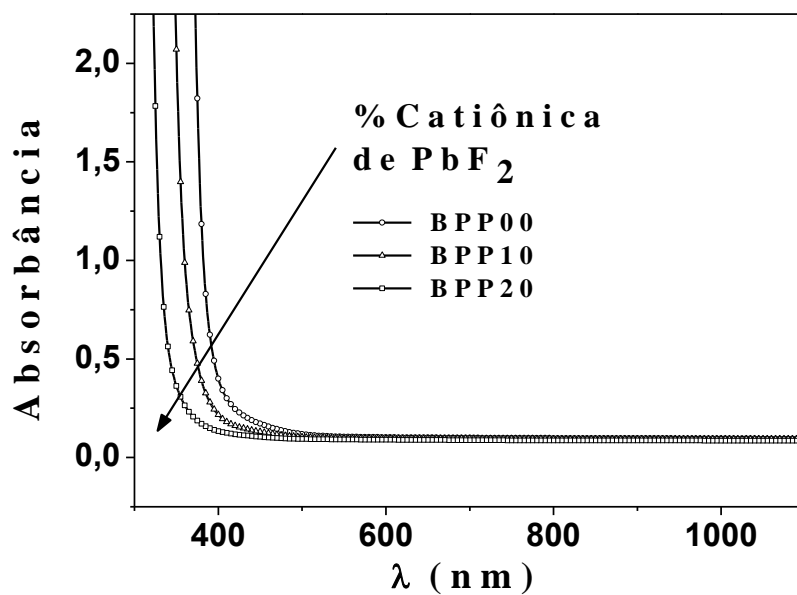
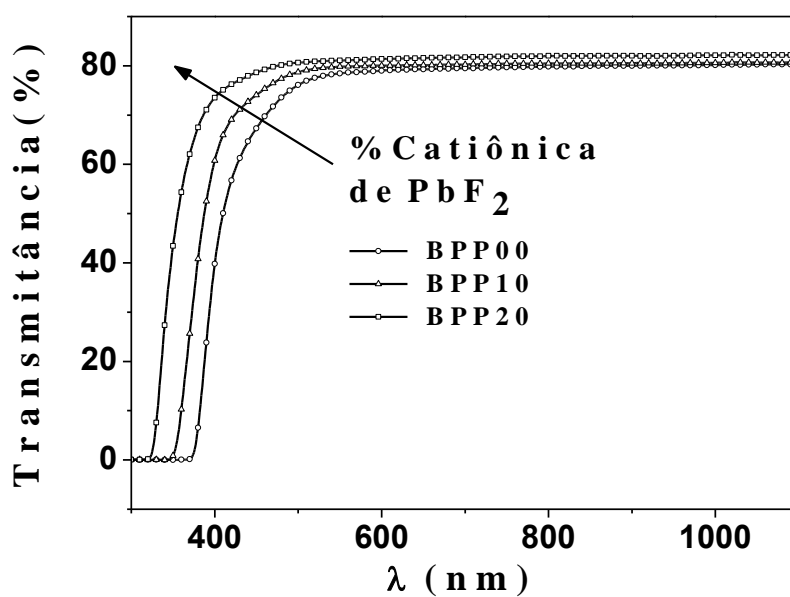


Figura 21 - Imagem fotográfica dos vidros BPP00, BPP10 e BPP20 após moldagem, corte e polimento.



(a)



(b)

Figura 22 - Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) no ultravioleta-visível (*UV-Vis*) para os vidros BPP00, BPP10 e BPP20.

A forma do espectro de absorção é diferente para os dois mecanismos. No caso da excitação para a banda de condução, o coeficiente de absorção aumenta com o decréscimo do comprimento de onda do fóton até alcançar um patamar de saturação. A excitação do elétron para um orbital não localizado deve resultar em uma banda óptica normal com um valor de máximo bem definido (87). Na prática, porém, a borda de absorção no *UV*, inerente ao vidro, é raramente observada de forma independente, pois a presença de impurezas causa o aparecimento de bandas de transferência de carga tão intensas que podem mascarar a forma do espectro ideal (5). Para vidros contendo cátions pesados, a banda de condução se encontra em níveis mais baixos de energia que pode sobrepor-se à banda éxciton. Como resultado, tais vidros apresentam uma borda de absorção próxima ao visível[†] [apud (87)].

Voltando à Figura 22, a mesma evidencia que a borda de absorção óptica (proporcional à extrapolação dos valores de λ onde a absorbância atinge o máximo valor mensurável e/ou onde a transmitância percentual atinge um valor nulo) se aproxima bastante da região do espectro visível quanto menor é a quantidade de PbF_2 na composição do vidro. Em adição, para comprimentos de onda que se estendem do azul até 1100 nm nenhuma outra banda de absorção (ou transmissão) foi observada. Assim, pela análise do formato das curvas pode-se sugerir que o mecanismo de absorção se dá predominantemente por um processo de transição direta dos elétrons para a banda de condução e, portanto, o processo de transferência de carga poderia ser a priori descartado. No entanto, como os vidros em estudo possuem grandes quantidades de cátions pesados de chumbo, é possível que alguma banda éxciton esteja mascarada. Pelos espectros de transmitância percentual, mostrados na Figura 22b, observa-se que, para comprimentos de onda acima de 500 nm, a transmitância atinge valores de 75 a 82 %. A partir destes mesmos espectros, em particular, efetuou-se uma estimativa do valor do comprimento de onda da borda de absorção óptica, λ_c , para cada composição em estudo, com uma incerteza de ± 2 nm. Também foi possível estimar os valores da energia do *gap* óptico, E_{gap} , com um erro de $\pm 0,02$ eV, os quais estão listados, juntamente aos valores de λ_c , na Tabela 5. Notou-se uma dependência claramente linear de λ_c com a quantidade de PbF_2 no sistema vítreo BPP, como ilustrado na Figura 23, sendo que, os vidros de coloração mais intensa, ou seja, com menos PbF_2 , apresentaram valores maiores de λ_c , além de serem menos transparentes percentualmente. Um deslocamento similar de λ_c em direção à região do *UV* foi também observado quando da adição de Bi_2O_3 em uma matriz de B_2O_3 e no caso da adição de PbF_2 em vidros de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ dopados com Tm^{3+} (88,89).

[†] WONG, J.; ANGELL, C. A. **Glass structure by spectroscopy**. New York: Dekker, 1976. p. 150-152.

Tabela 5 - Valores estimados do comprimento de onda da borda de absorção óptica, λ_c , e da energia do *gap* óptico, E_{gap} , para as composições vítreas de BPP.

	BPP00	BPP05	BPP10	BPP15	BPP20
λ_c (nm)	370	362	347	337	320
E_{gap} (eV)	3,35	3,42	3,57	3,68	3,87

De acordo com Shelby (5), a adição de íons alcalinos em vidros boratos causa um aumento dos oxigênios não ligantes. Por outro lado, os estados energéticos que se originam dos *NBOs* são excitados mais facilmente que os estados associados aos oxigênios ligantes. Como consequência, há um decréscimo da E_{gap} com a adição de íons alcalinos, ou seja, a borda de absorção óptica tende a se deslocar do ultravioleta (*UV*) para comprimentos de ondas no visível (5,84). Neste trabalho, o aumento de E_{gap} pode ser associado então a uma diminuição de *NBOs*, fato que é razoável supor já que o número total de oxigênio está realmente diminuindo com a adição do PbF_2 . Além do mais, como visto pelos resultados de absorção no infravermelho (veja Figura 19), o PbF_2 também torna a estrutura do vidro mais complexa, aumentando o número de unidades BO_4 que, via de regra, possuem mais oxigênios ligantes que as unidades BO_3 (90).

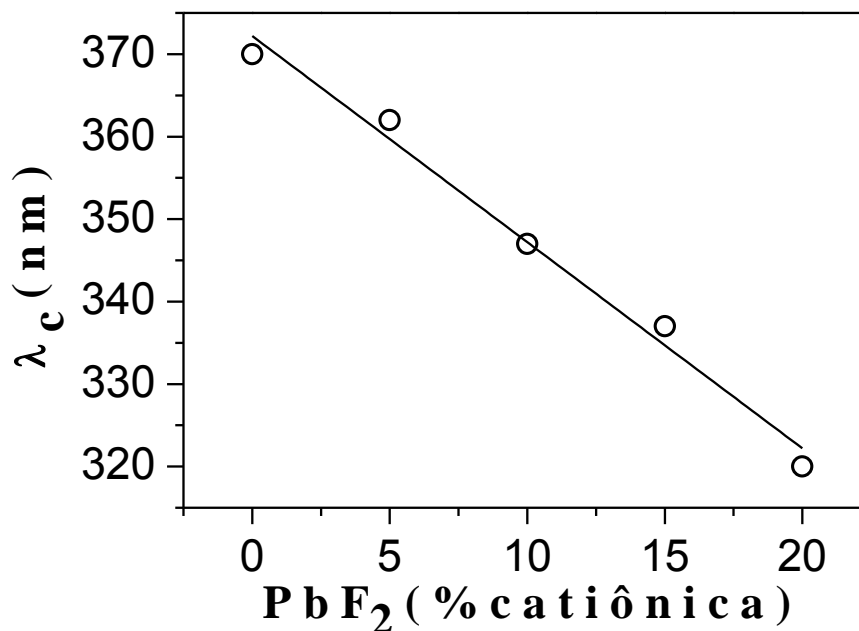


Figura 23 - Dependência linear entre o comprimento de onda da borda de absorção, λ_c , e a porcentagem de PbF_2 , referentes às composições BPP00 a BPP20.

Por fim, a influência da adição do PbF_2 nas amostras completamente vítreas (BPP00 a BPP20) foi também analisada através de medidas elétricas em corrente alternada. As medidas de espectroscopia de impedância, *EI*, na caracterização elétrica dos vidros BPP foram

realizadas com uma tensão alternada de amplitude 0,75 V, resultando em um campo elétrico equivalente a $\sim 0,44 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. A escolha dessa amplitude foi feita após testes preliminares de linearidade entre a tensão aplicada e a corrente elétrica no regime AC. Medidas isotérmicas foram realizadas para evitar possíveis processos de condução induzidos por gradientes térmicos. É importante salientar que a história térmica é decisiva nas propriedades dos vidros (4). Sendo assim, todas as medidas termoeletricas respeitaram um limite máximo de temperatura de aproximadamente $10 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de transição vítrea, previamente determinada por DSC (veja a Figura 20 e Tabela 4).

A Figura 24 traz resultados típicos e representativos de *EI* para as amostras BPP00, BPP05 e BPP10, obtidos à temperatura de $225 \text{ }^\circ\text{C}$. De forma geral, apenas um semicírculo foi observado em cada espectro e os dados foram ajustados com auxílio do *software* comercial *ZView*, considerando um circuito paralelo $R\|CPE$, o qual é descrito pela Equação (69). A partir dos ajustes, e considerando a Equação (70), o valor determinado para o ângulo de descentralização do arco semicircular foi de $0,6$, 6 e 12 ° para estas amostras BPP00, BPP05 e BPP10, respectivamente. Considerando os valores de capacitância, sumarizados na Tabela 6 e, que foram extraídos pela análise dos diagramas de impedância, pode-se associar os arcos de impedância da Figura 24 com processos elétricos típicos do volume de um material. Esta associação é baseada na comparação com a ordem de magnitude pré-definida na Tabela 1, a qual estabelece um critério simples, mas correntemente aceito para identificar a origem dos processos dielétricos.

Por fim, quando se faz a comparação entre os espectros de impedância das distintas composições (representados na Figura 24 em termos de resistividade complexa), a observação mais evidente é que a resistividade da matriz vítrea, ρ_{vb} , obtida pelo diâmetro do arco semicircular, decresce com o aumento da quantidade de PbF_2 na mesma. A Tabela 6 também inclui os valores de ρ_{vb} , para todas as composições vítreas preparadas, os quais foram obtidos a partir do ajuste dos dados de *EI*, onde se considerou as Equações (69) e (58). O comportamento global de ρ_{vb} como função da porcentagem catiônica de fluoreto de chumbo nos vidros BPP está ilustrado na Figura 25. A interpretação do comportamento de ρ_{vb} deve ser feita considerando primeiramente que a resistividade satisfaz a Equação (24). Consequentemente, considerando que os íons flúor são os principais portadores de carga nos vidros fluoroboratos (9-11), o decréscimo de ρ_{vb} com o aumento da quantidade de PbF_2 é então esperado teoricamente ($\rho_{vb} \propto 1/n_{F^-}$). Todavia, de forma quantitativa, os processos de transporte elétrico nos vidros BPP devem ser analisados mais cuidadosamente. Note nesta

Figura 25 que, entre as composições com $x = 0$ e $x = 5$ há um decréscimo de quase duas ordens de grandeza na resistividade, sendo que para as composições subsequentes ($x = 10$, 15 e 20) a diferença entre os valores de ρ_{vb} são de uma ordem de magnitude ou menos.

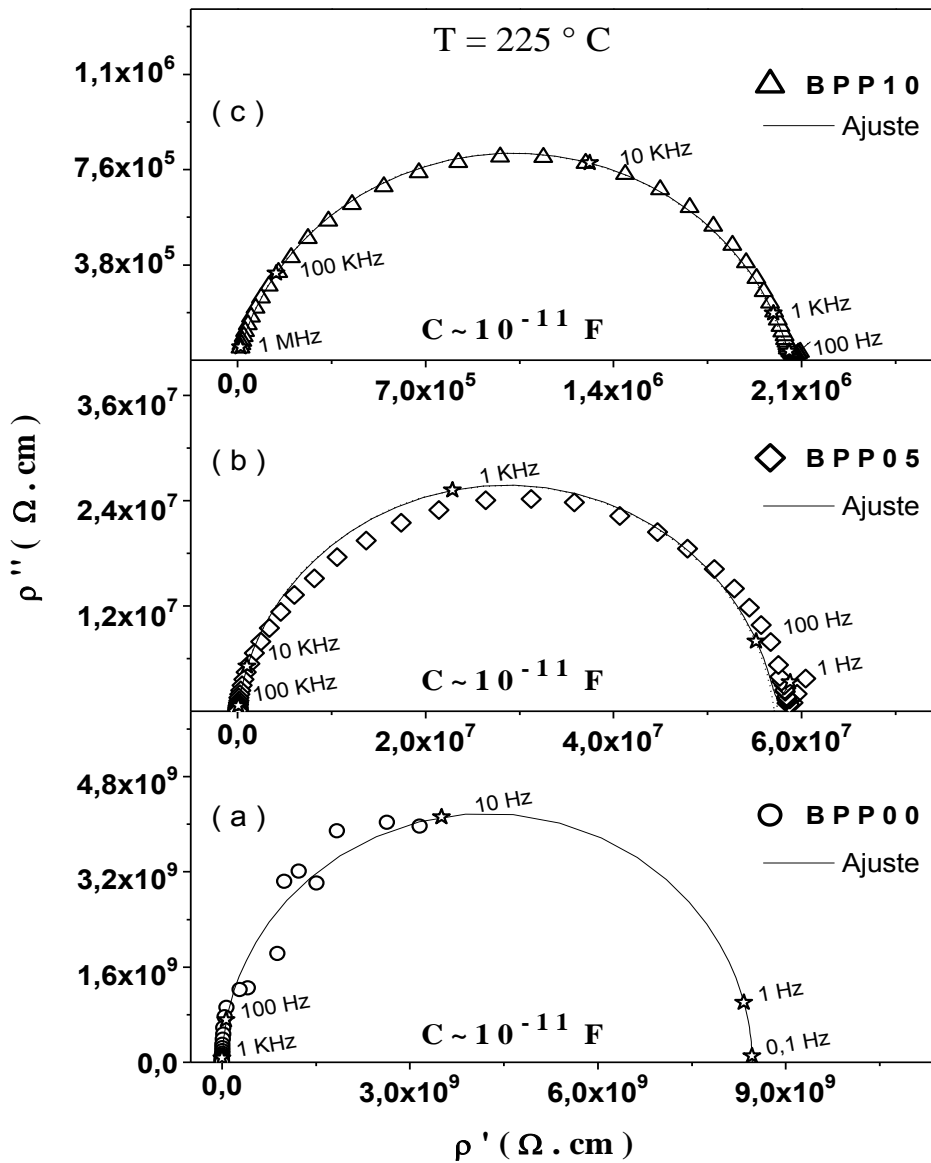


Figura 24 - Espectros típicos de impedância, ilustrados em termos de ρ'' vs. ρ' , para uma voltagem AC aplicada de 0,75 V e obtidos a 225 °C para: (a) BPP00, (b) BPP05 e (c) BPP10.

Tabela 6 - Valores de resistividade (ρ_{vb}) e capacitância (C_{vb}) estimados a partir dos espectros de EI obtidos a 225 °C, e energias de ativação aparente (E_{vb}) obtidas pelo ajuste linear mostrado na Figura 26.

	BPP00	BPP05	BPP10	BPP15	BPP20
ρ_{vb} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$8,5 \times 10^9$	$5,7 \times 10^7$	$2,0 \times 10^6$	$2,9 \times 10^5$	$4,2 \times 10^4$
C_{vb} (F)	$6,3 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$
E_{vb} (eV)	1,39	1,03	0,90	0,80	0,69

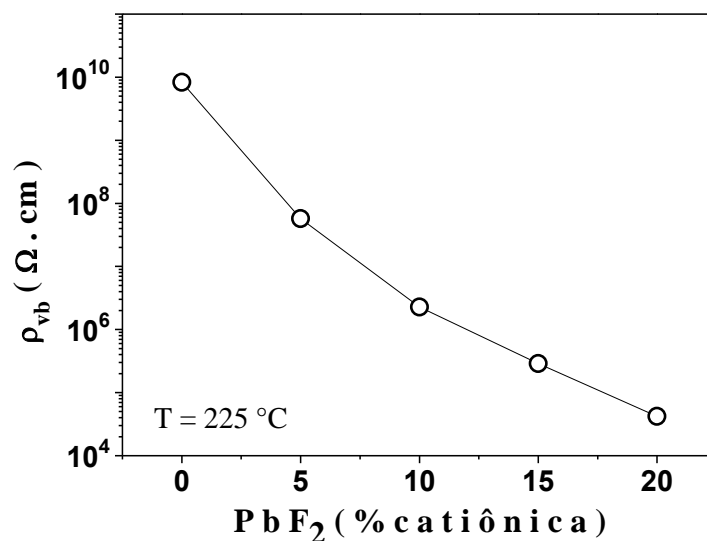


Figura 25 - Valores de resistividade da matriz vítrea (ρ_{vb}) em função da quantidade de PbF_2 para todas as composições estudadas.

De outra maneira, deve-se considerar o fato de que a mobilidade dos íons flúor, μ_{F^-} , seja termicamente ativada e, assim, os resultados obtidos por *EI* podem ser analisados a partir da Equação (28). Os resultados dessa análise são ilustrados na Figura 26 em termos de $\log(\rho_{vb})$ versus $1/T$. A partir do comportamento linear apresentado foi possível estimar os valores de energia de ativação para os processos de condução da matriz vítrea (*bulk*), E_{vb} , os quais estão sumarizados na Tabela 6. Observa-se uma diminuição de E_{vb} com o aumento da quantidade de PbF_2 na matriz vítrea, o que equivale a um aumento da mobilidade dos íons flúor na mesma.

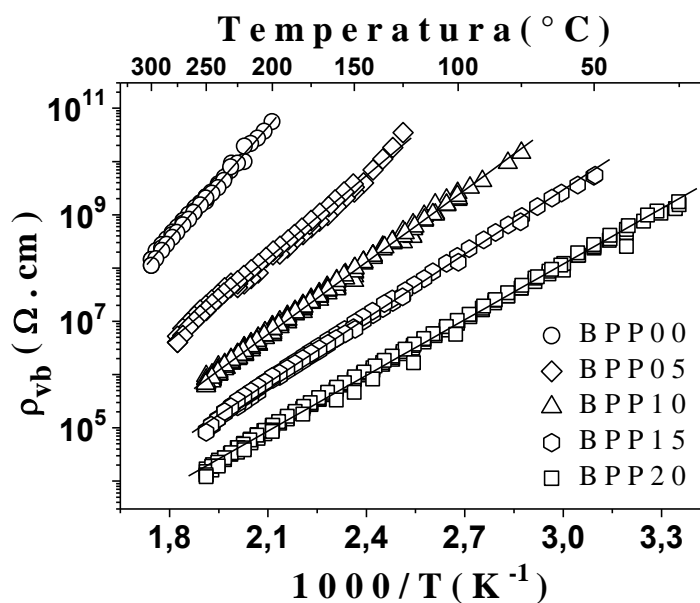


Figura 26 - Gráfico de Arrhenius para os valores de resistividade das matrizes vítreas BPP (ρ_{vb}) extraídos da análise dos dados de *EI*.

Para uma melhor compreensão deste aumento da mobilidade dos íons flúor com o aumento da quantidade de PbF_2 , pode-se relacionar os valores de E_{vb} com os valores de volume molar, V_m , apresentados no trabalho de Souza (78), e que foram calculados a partir da massa molar e das densidades medidas experimentalmente. O comportamento de E_{vb} e V_m está ilustrado na Figura 27. Nota-se um decréscimo da energia de ativação devido ao acréscimo de PbF_2 , o que está de acordo com o fato de existir um aumento do volume molar do vidro, o que implica uma expansão da rede vítrea e, então, um aumento do volume livre para a migração dos íons flúor. Por fim, é possível notar que, enquanto a variação de E_{vb} é praticamente linear para os vidros com $x \geq 5$, uma variação muito mais expressiva se dá no intervalo entre $x = 0$ e $x = 5$, sendo que para tais composições a variação do volume molar se dá no sentido de uma ligeira contração da rede vítrea. Nesse caso, uma justificativa plausível é a suposição de uma mudança dos portadores de carga dominantes no sistema, o que concorda bem com resultados descritos na literatura quando se compara o transporte elétrico em vidros boratos de chumbo, com ou sem a presença de flúor (10,11,91). Ou seja, enquanto nos vidros oxifluorboratos de chumbo o portador majoritário da carga elétrica é o íon F^- , a condução elétrica nos vidros boratos de chumbo é considerada ser do tipo protônica devido à presença de impurezas de hidrogênio, as quais são difíceis de serem eliminadas completamente da estrutura do vidro (91). Vale notar que os valores de E_{vb} são comparáveis aos relatados previamente na literatura para vidros oxifluorboratos de chumbo (10,11).

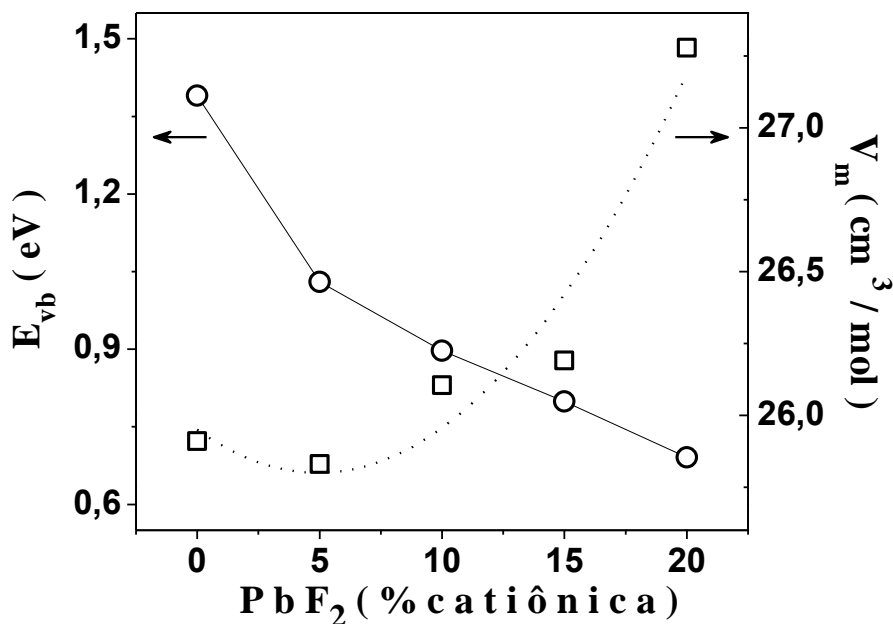


Figura 27 - Comportamento dos valores estimados de energia de ativação (E_{vb}), escala à esquerda, e do volume molar (V_m), escala à direita (o pontilhado sendo apenas um guia para os olhos).

4.2 Cristalização não espontânea abaixo da temperatura de transição vítrea

Nesta seção, são apresentados alguns resultados e observações gerais relativos ao fenômeno de cristalização observado, mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , quando da submissão dos vidros oxifluoroboratos de chumbo à ação de um campo elétrico. Tal fenômeno foi mais evidente para as composições com $x \geq 10$. A título de ilustração, a Figura 28 mostra o aspecto de amostras BPP15 após a aplicação de um campo elétrico, onde as manchas escuras correspondem à porção cristalizada do vidro. Note que, neste trabalho, a cristalização não espontânea foi observada em diferentes situações, incluindo experimentos onde: (i) o campo elétrico variou de $0,4-0,7$ até $3,3-3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, (ii) os tempos de tratamento usados foram de 5 a 48 h, (iii) os patamares de temperatura foram fixados em valores tão baixos quanto $100-150 \text{ }^\circ\text{C}$.

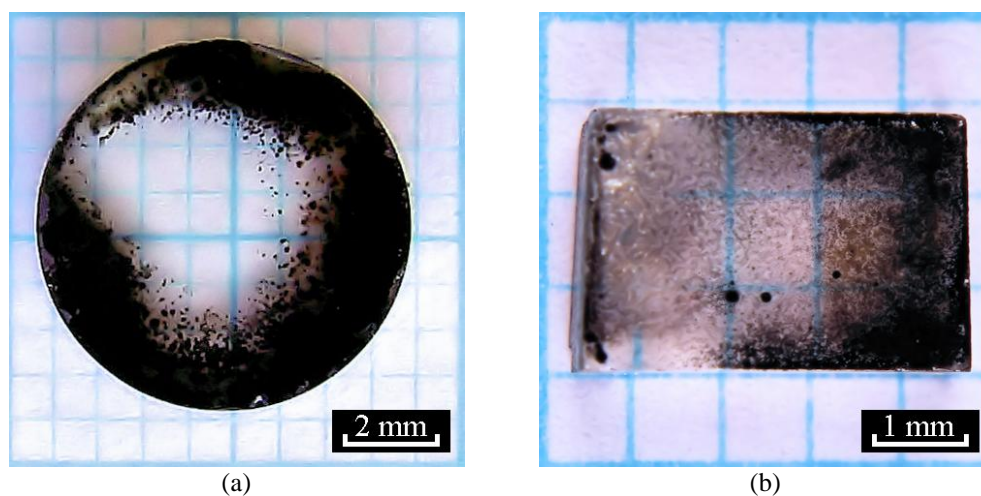


Figura 28 - Aspectos morfológicos de amostras BPP15 submetidas a um campo elétrico *DC* duradouro a $240 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) $0,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 20 h; e (b) $3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 10 h. A porção cristalizada observada foi identificada como sendo a fase $\beta\text{-PbF}_2$.

O desenvolvimento do fenômeno de cristalização não espontânea resultou em alterações observadas nas respostas de *EI*, como ilustrado na Figura 29. Após medidas subsequentes na mesma temperatura de $225 \text{ }^\circ\text{C}$ onde os espectros da Figura 24 foram obtidos, houve o aparecimento de uma segunda contribuição na região de frequências intermediárias, além das contribuições em altas frequências, que são relacionadas ao volume (*bulk*) dos vidros, e de processos de polarização de interface material-eletrodo, os quais surgem como contribuições em baixas frequências na forma de uma reta inclinada no plano complexo. Para

se confirmar as associações supostas para os mecanismos de condução/polarização elétrica foi feito o ajuste dos dados de impedância considerando uma combinação em série de dois blocos $R||CPE$, onde cada bloco pode ser descrito pela Equação (69). Ainda em série, foram somados um elemento CPE representando o eletrodo e um resistor, R_∞ , para contabilizar a influência resistiva do aparato experimental (veja Figura 30).

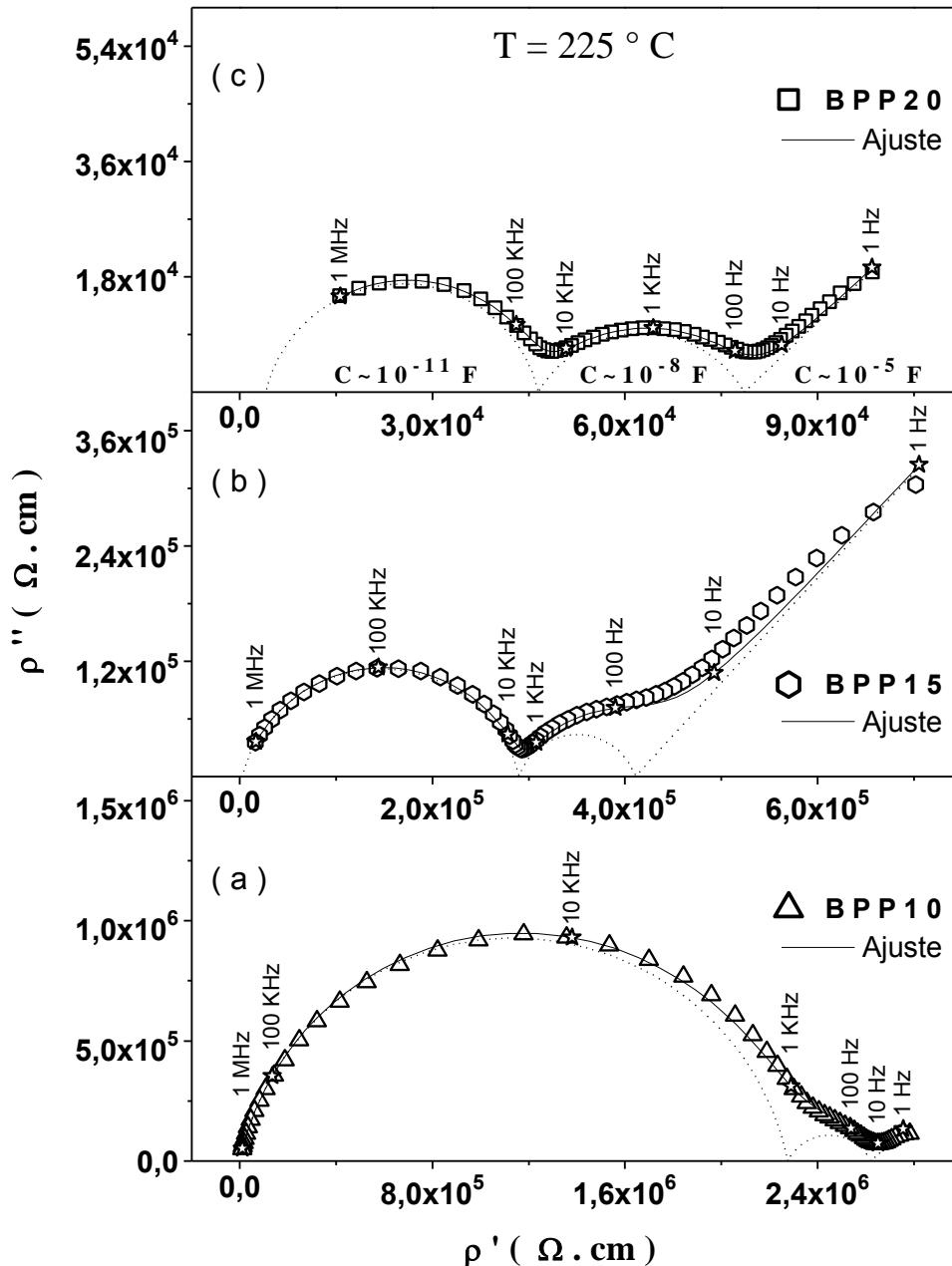


Figura 29 - Diagramas típicos de impedância, ilustrados em termos de ρ'' vs. ρ' , para os vidros (a) BPP10, (b) BPP15 e (c) BPP20 depois de vários ciclos de medida em 225 °C, com aplicação de uma voltagem AC de 0,75 V. Nota-se um segundo semicírculo em frequências intermediárias, além das contribuições de volume (altas frequências) e dos efeitos de interface material-eletrodo (baixas frequências).

Para a amostra BPP10 pode-se observar que o semicírculo em altas frequências reproduz bem aquele mostrado na Figura 24 para esta mesma composição. Os valores de capacitância para o semicírculo em altas frequências de todas as composições são da ordem de 10^{-11} F, ou seja, típicos de processos de polarização do volume. O segundo semicírculo apresenta capacitâncias da ordem de 10^{-8} F, típicas de processos interfaciais e, seguindo para o domínio de baixas frequências, aparece o bloqueio da interface material-eletrodo com capacitâncias da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} F (compare com a Tabela 1). Os valores de resistividade e de capacitância referentes à volume (*bulk*), para todas as composições vítreas estudadas, estão sumarizados na Tabela 6. O aparecimento do segundo semicírculo em frequências intermediárias, o qual causa um acréscimo da resistividade total da amostra, foi atribuído a um comprometimento dos portadores de carga, a saber, íons F^- , culminando em uma cristalização como previamente observado por Souza (78). Este problema foi retomado, neste trabalho, através da realização de vários experimentos de cristalização usando tanto campos elétricos *AC* quanto *DC*. A discussão dos resultados desses experimentos será feita em detalhe na Seção 4.3.

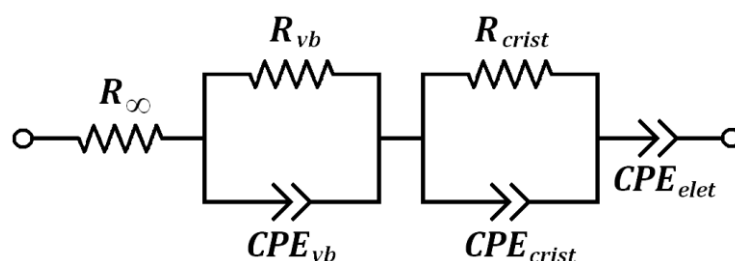


Figura 30 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância das amostras BPP10, BPP15 e BPP20.

No caso da Figura 28a, que revela o surgimento de cristalização não espontânea abaixo de T_g , um campo elétrico *DC* duradouro (20 h de tratamento) foi usado na expectativa de exacerbar ou acelerar o fenômeno de cristalização. A Figura 31 mostra os espectros de *DRX* de amostras BPP15 em diferentes situações. Para fins de comparação, estão inclusos nesta figura os difratogramas de uma amostra vítrea como preparada (curva BPP15A), e de uma amostra tratada termicamente a 400°C por 30 min (curva BPP15B), no qual se observa a formação da fase $\beta\text{-PbF}_2$. Para o caso da amostra tratada eletricamente, e cuja imagem foi mostrada na Figura 28a, o difratograma (curva BPP15C) evidencia também a presença de picos de difração relativos à fase $\beta\text{-PbF}_2$. Os outros picos observados foram indexados pela Ficha n° 751532 (*JCPDS*) e correspondem à fase Ag_2O , sendo que a presença desta é

associada à oxidação do eletrodo de prata condutora usado na realização das medidas elétricas. Vale notar que, a temperatura ambiente, a fase β - PbF_2 é sabidamente mais estável que a fase α - PbF_2 (92), e por isso, a formação da primeira é de certa forma preferencial tanto para a cristalização induzida termicamente quanto para a induzida eletroquimicamente. Ademais, a formação da fase β - PbF_2 em vidros oxifluoroboratos de chumbo tratados termicamente também foi observada no trabalho de Sanches e colaboradores considerando o intervalo de temperatura mencionado (93).

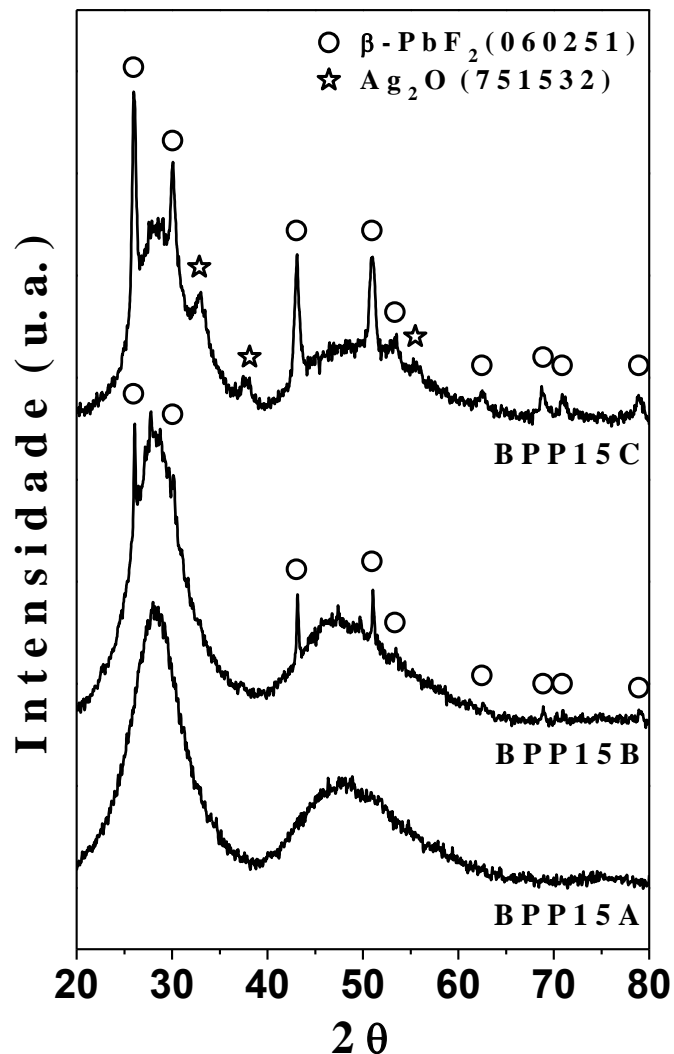


Figura 31 - Difratomogramas de raios X a temperatura ambiente de diferentes amostras BPP15. BPP15A: amostra como preparada; BPP15B: amostra tratada a 400 °C por 30 min; e BPP15C: amostra submetida a uma voltagem DC de 1,25 V por 10 h a 240 °C.

Para evitar qualquer interpretação errônea em relação aos espectros de EI , é importante salientar que o segundo semicírculo, situado em frequências intermediárias, apresenta valores típicos de capacitância devida a processos interfaciais; assim sendo, ele não

deve ser associado diretamente ao volume da fase cristalina formada. Essa afirmação pode ser confirmada quando se considera, por exemplo, os resultados mostrados na Figura 32, os quais se referem a medidas de impedância realizadas a 240 °C, mas em distintos momentos, na mesma amostra BPP15 cuja imagem foi mostrada na Figura 28a. Em um primeiro momento observa-se claramente a contribuição devido ao comprometimento dos íons F^- (e Pb^{2+}) com o fenômeno de cristalização. O vidro foi então mantido na mesma temperatura e o campo elétrico desligado. Assim, depois de ~ 41 h de espera, o novo espectro de impedância medido tem o diâmetro do segundo semicírculo, que está associado à cristalização (ou trânsito para a cristalização), drasticamente reduzido.

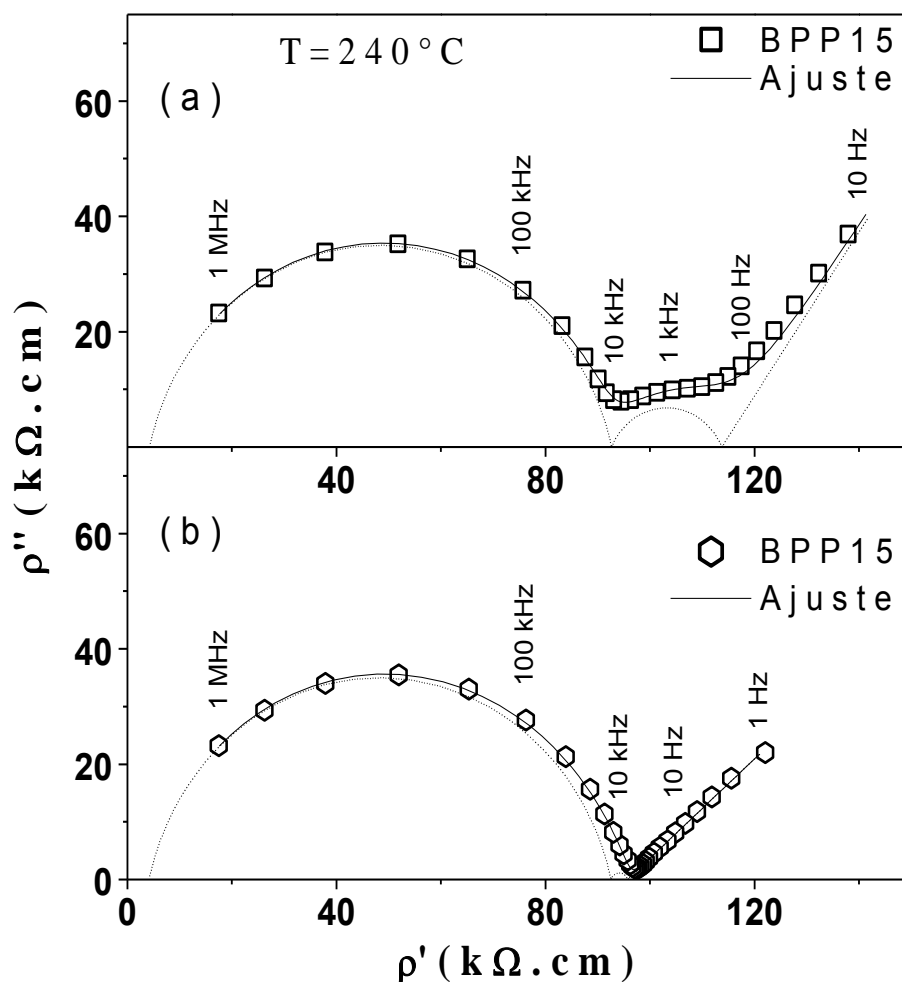


Figura 32 - Dispersões de impedância de uma amostra BPP15 medidas a 240 °C em dois momentos distintos: (a) após algumas medições elétricas, (b) depois de manter a amostra sem nenhum campo elétrico aplicado por ~ 41 h.

Para completar o entendimento do resultado descrito acima, deve-se, por um lado, levar em consideração que as resistividades macroscópicas, ρ_i , podem ser expressas em termos das resistividades microscópicas correspondentes, ρ_i^{mic} , como $\rho_i = n_i \rho_i^{mic}$, onde n_i

representa a fração volumar do componente sobre consideração (57). Dessa maneira, em termos de uma combinação em série de fases, a resistividade total (macroscópica) deve satisfazer a relação $\rho_t = \sum_i n_i \rho_i^{mic}$, com a condição de que $\sum_i n_i = 1$. Por outro lado, não se deve esperar uma diminuição ou desaparecimento da fração volumar, n_i , correspondente à fase cristalina induzida pela aplicação de um campo elétrico, após o desligamento deste. Esta afirmação é condizente com a observação anterior de que o semicírculo relacionado ao fenômeno de cristalização possui valores de capacitância ($\sim 10^{-8}$ F) típicos de processos interfaciais. Por conseguinte, esse semicírculo em frequências intermédias, não associado a alguma contribuição volumétrica, deve ser então associado a regiões de cargas espaciais no interior do vidro e adjacentes aos eletrodos. Uma situação similar foi descrita no trabalho de Reid e West, onde um semicírculo em médias frequências surgia em decorrência de um ataque atmosférico da superfície de vidros silicatos de lítio, sendo associado a uma camada superficial com variação de composição e estrutura quando comparada ao volume (*bulk*) do vidro (94). Como já mencionado anteriormente, pela comparação da Figura 24 com a Figura 29, as propriedades elétricas da matriz vítrea, ou seja, ρ_{vb} (e, por conseguinte, E_{vb}), se mantêm quase inalteradas, mesmo depois de ocorrido o fenômeno de cristalização. Este fato pode ser compreendido pela pequena concentração da fase cristalina formada e também pela consideração de que a resistividade elétrica do cristal β -PbF₂ é, de fato, muito menor que a dos vidros em questão (95,96). Assim, mesmo sendo a amostra final uma vitrocerâmica, a contribuição da fase cristalizada à impedância pode ser desprezível.

Outra evidência em favor da hipótese do comprometimento dos íons F⁻ (e Pb²⁺) com o fenômeno de cristalização pode ser analisada, por exemplo, à luz da Figura 33, a qual traz os resultados do seguinte experimento. Uma amostra BPP20 com dimensões de $6,0 \times 5,8 \times 1,0$ mm³, mantida a uma temperatura fixa de 180 °C, foi submetida a subseqüentes medidas de impedância com uma voltagem alternada de 1 V. Entretanto, entre cada uma dessas coletas [Figura 33, de (a) a (g)], foi aplicada esta voltagem AC de 1 V acrescida de uma tensão DC (*bias*) por apenas 1 s (ou seja, apenas um ponto na frequência 1 Hz), utilizando o próprio analisador de impedância. As voltagens DC (*bias*) aplicadas obedeceram à seguinte seqüência, a partir da condição inicial mostrada na Figura 33a (como indicado na lateral direita da própria figura):

- | | | |
|-------|-------------------------|-------|
| (i) | entre (a)/(b) | +5 V; |
| (ii) | entre (b)/(c) e (c)/(d) | -5 V; |
| (iii) | entre (d)/(e) e (e)/(f) | +5 V; |
| (iv) | entre (f)/(g) | -5 V |

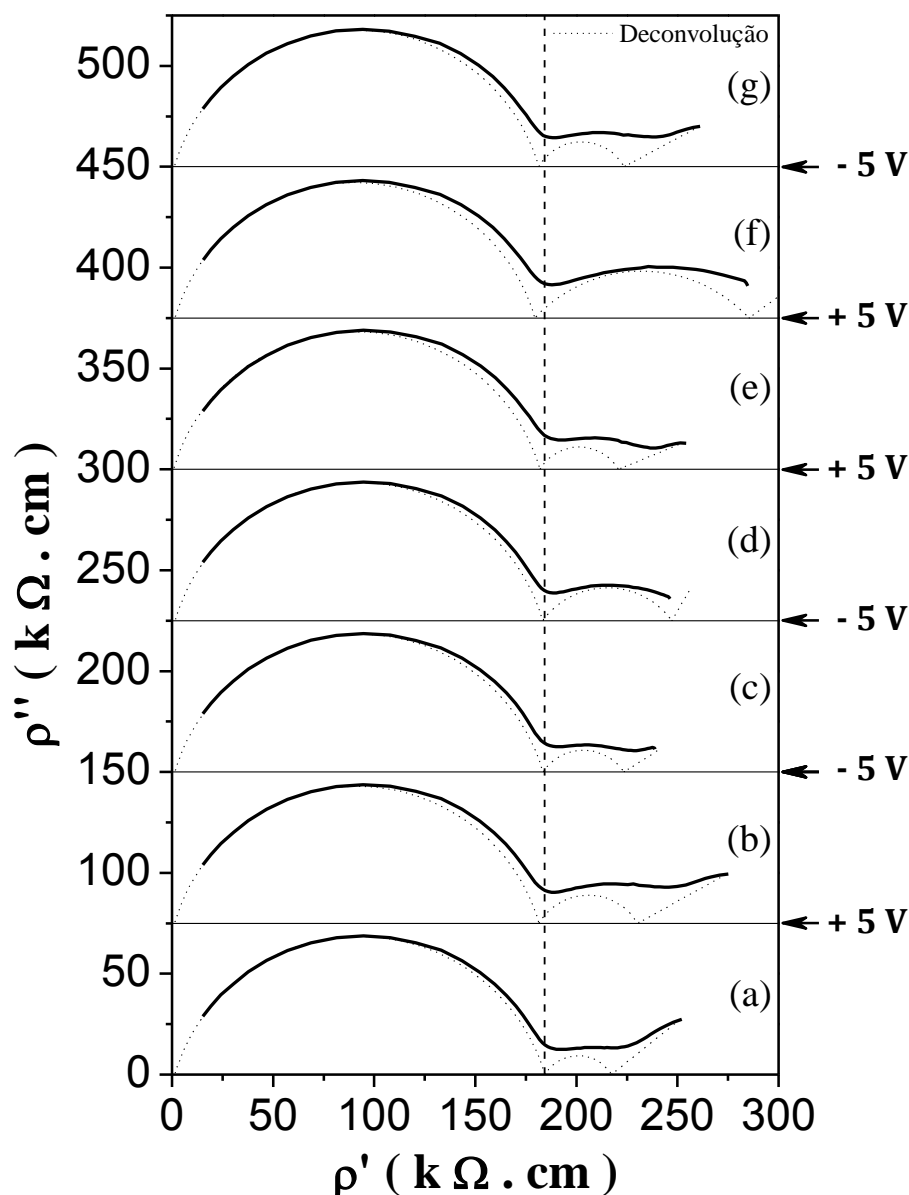


Figura 33 - Resistividade complexa de uma amostra BPP20 coletada a 180 °C com voltagem AC de 1 V em distintos momentos: (a) condição inicial; (b) após sobreposição de um pulso de voltagem DC de +5 V; (c) e (d) após sobreposição de um pulso de voltagem DC de -5 V; (e) e (f) após sobreposição de um pulso de voltagem DC de +5 V; (g) após nova sobreposição de um pulso de voltagem DC de -5 V.

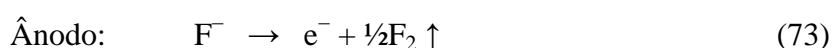
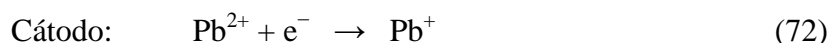
Com relação a esta Figura 33, uma primeira observação que pode ser feita é que o semicírculo em altas frequências, o qual foi associado aos processos elétricos na matriz vítrea, não sofre nenhuma variação considerável; ou seja, o valor de resistividade do vidro (bulk), ρ_{vb} , permanece inalterado. Por outro lado, ao se avaliar o segundo semicírculo relacionado à cristalização (ou a resistividade determinada a partir do diâmetro do mesmo) pode-se concluir que, ao aplicar uma voltagem DC durante um determinado intervalo de tempo, o diâmetro do semicírculo sofre um aumento [de (a) para (b)]. Porém, ao inverter a polaridade da voltagem DC aplicada, esse mesmo semicírculo começa a apresentar um pequeno decréscimo [de (b)

para (c)], sendo que, com a aplicação de mais um pulso de voltagem *DC* de igual polaridade, a resistividade volta a crescer [de (c) para (d)]. Esse processo pode ser repetido por novas mudanças da polaridade da voltagem [casos de (e) até (g)], observando-se uma variação do diâmetro e, portanto, da resistividade associada ao segundo semicírculo em frequências intermediárias. Sendo assim, como já mencionado anteriormente, o segundo semicírculo não pode ser associado diretamente aos processos de volume de alguma fase cristalina formada, mas sim aos efeitos da polarização das cargas espaciais comprometidas com a cristalização.

De forma pictórica, pode-se imaginar então que, com a aplicação do campo elétrico *DC* em certo sentido, os íons F⁻ acabam por se dirigirem rumo ao ânodo, ficando a região do vidro contígua ao cátodo deficitária dos mesmos, como sugerido por Souza (78). Assim, uma possível hipótese, já sugerida no trabalho acima para explicar a origem da cristalização nestes vidros oxifluoroboratos de chumbo, é que o déficit de íons flúor junto ao cátodo possa propiciar a nucleação como resultado dos íons de chumbo buscarem a estabilidade cristalina pela captura dos íons F⁻ remanescentes nessa região. Uma revisão desta hipótese e discussão detalhada do mecanismo responsável pela origem da cristalização não espontânea observada nestes vidros é feita na seção seguinte sobre a base de planejamento experimental e execução sistemática.

4.3 Origem da cristalização não espontânea nos vidros oxifluoroboratos de chumbo

Na seção anterior, foi visto que a aplicação de um campo elétrico sobre vidros oxifluoroboratos de chumbo leva ao desenvolvimento de uma cristalização, mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , como indica a Figura 28, observação reforçada pelos resultados de *DRX* na Figura 31 (curva BPP15C). Como foi assinalado na Seção 2.4, cristalização induzida eletricamente tem sido observada em alguns sistemas vítreos. Por analogia aos trabalhos que descrevem a formação da fase cristalina fresnoita no sistema vítreo BaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ e de niobato de lítio no sistema Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ (12-16), a hipótese aqui assumida para explicar a ocorrência deste fenômeno nos vidros do sistema BPP foi a sua associação com um processo eletrolítico envolvendo as seguintes reações:



A seguir, o trabalho foi concentrado em função de idealizar e propor procedimentos experimentais capazes de explorar a veracidade ou não desta hipótese. De fato, nas Referências (12-16) citadas acima, por exemplo, enquanto são dadas evidências de redução de certos cátions no cátodo, não existem tais evidências para as reações no ânodo. Em outras palavras, a hipótese de reações simultâneas em ambos os eletrodos ainda precisa ser verificada em sua totalidade. O presente trabalho descreve um estudo minucioso, baseado em planejamento de experimentos sistemáticos, realizado para a abordagem destas problemáticas. No caso dos vidros oxifluoroboratos de chumbo, objeto de estudo neste trabalho, nesta seção são reportados os resultados dos experimentos que foram realizados no intuito de validar ou não a proposta das reações de oxirredução postuladas acima.

4.3.1 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de redução no sistema BPP

A Figura 34 mostra os resultados de *DRX* para uma amostra BPP15 submetida a uma campo elétrico *DC* de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 48 h em $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e para uma amostra BPP20 submetida a um campo elétrico de mesma intensidade, porém por 12 h e a uma temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Em particular, a amostra BPP15 é a mesma que foi ilustrada na Figura 28b e na qual foi detectada a presença da fase $\beta\text{-PbF}_2$, após tratamento com $3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ por 10 h. Em ambos os difratogramas da Figura 34, obtidos pela incidência dos raios X sobre a face do vidro que ficou em contato com o eletrodo catódico, é possível observar picos de difração indexados pela Ficha n° 040686 (*JCPDS*) e que são referentes à fase cristalina do chumbo metálico (Pb^0), o que sugere a validade da Reação (72). Na realidade, este resultado indica que a reação global que ocorre gradualmente no cátodo deve ser composta, primeiramente, pela reação $\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^+$ [Reação (72)], seguida da reação $\text{Pb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$, com o eletrodo atuando como fonte de elétrons. Como mencionado na Seção 2.4, a redução de íons no cátodo (Pb^{2+} para Pb^+ , no presente caso) deve levar, segundo conhecido da literatura (14,15), à cristalização por meio de um decréscimo da viscosidade do material até o ponto onde a nucleação se torna possível. No caso já citado das vitrocerâmicas contendo a fase fresnoita, pequenas quantidades de íons reduzidos de titânio (Ti^{3+}) são finalmente incorporados também na rede cristalina do cristal fresnoita (menos que 10 % atômica), e para concentrações maiores de Ti^{3+} ocorre a formação de oxotitanato de bário, $\text{BaTi}_6\text{O}_{10}$ (16). Para os vidros $\text{BO}_{1,5}\text{-PbO-PbF}_2$, a Figura 34 mostra que a formação do chumbo metálico ocorre com

decomposição da fase cristalina β -PbF₂. Este resultado sugere que os íons reduzidos de chumbo (Pb^+) devem também estar incorporados na fase cristalina identificada como β -PbF₂, a qual teria então vacâncias de íons flúor como compensadores de carga, ou seja, $PbF_{2-\delta} \equiv Pb^{2+}_{1-\delta} Pb^+_{\delta} F^-_{2-\delta}$. Desta forma, somente uma reação de redução contínua dos íons Pb^+ incorporados no cristal levaria à formação de chumbo metálico simultaneamente à decomposição da fase cristalina β -PbF₂.

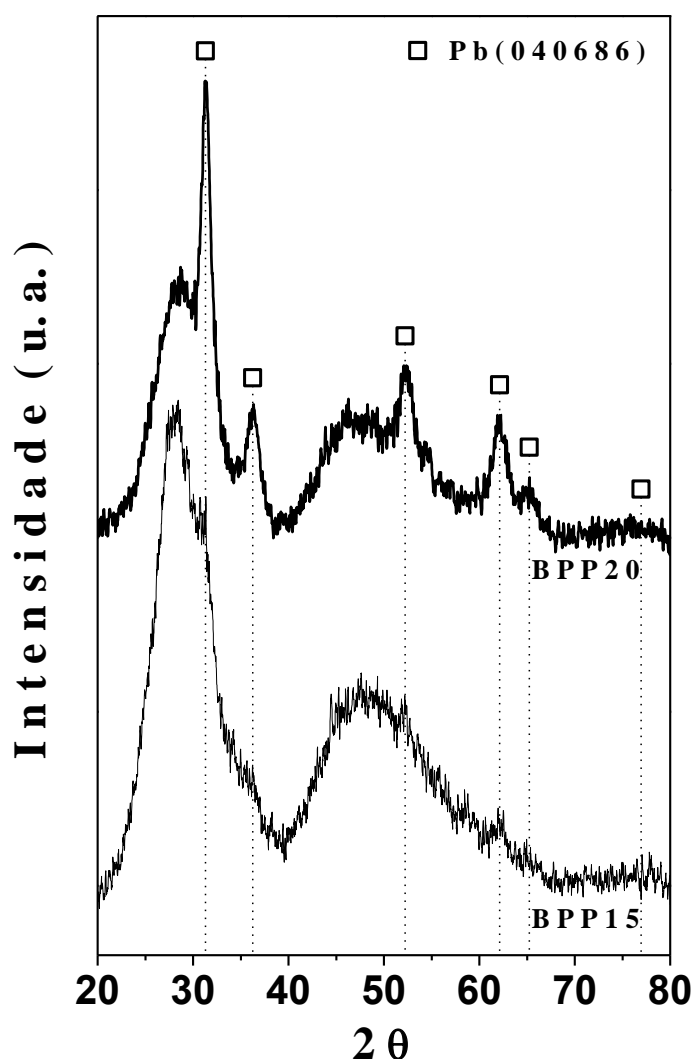


Figura 34 - Difractogramas de raios X, a temperatura ambiente, para uma amostra BPP15, tratada termicamente a 200 °C durante 48 h e, para uma amostra BPP20, tratada termicamente a 150 °C por 12 h. Em ambos os casos, além da temperatura, as amostras foram submetidas a um campo elétrico de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$.

A suposição feita acima, de $PbF_{2-\delta} \equiv Pb^{2+}_{1-\delta} Pb^+_{\delta} F^-_{2-\delta}$, também justifica a coloração negra da fase cristalina β -PbF₂ formada (veja as Figuras 28, 35 e 36), em concordância com os estudos de crescimento de monocristais de fluoreto de chumbo. Isto é, segundo Jones (97), na

preparação de monocristais de PbF_2 a partir do fundido, vapores de água e dióxido de carbono que, por ventura, se acumulam na atmosfera da câmara do forno, reagem com o fluoreto de chumbo aquecido, formando sais que são facilmente reduzidos a chumbo metálico pelo grafite do cadinho. Os íons chumbo, Pb^+ , permanecendo no fundido, causam o escurecimento dos cristais formados; assim, no trabalho de Jones (97), para a preparação de cristais transparentes, foi usado um fluxo contínuo de nitrogênio durante todo o fenômeno de cristalização. Note, além do mais, que os picos de difração referentes à fase Pb^0 na Figura 34 são bem mais definidos (em termos de intensidade relativa) no caso da amostra BPP20, mesmo sendo menores o tempo e a temperatura de tratamento. Esta observação corrobora com a suposição de que aconteça a formação do chumbo por meio da decomposição da fase $\beta\text{-PbF}_2$, pois, o simples fato da composição BPP20 conter uma maior quantidade de PbF_2 na estrutura do vidro, a torna naturalmente mais propensa a desenvolver o fenômeno de cristalização da fase $\beta\text{-PbF}_2$, como visto pelos resultados discutidos nas duas seções anteriores. Ou seja, quanto maior a quantidade da fase $\beta\text{-PbF}_2$ cristalizada, maior deve ser a quantidade de Pb^0 formada.

A observação de que a redução dos íons chumbo no cátodo, induzindo a cristalização, só acontece quando os vidros do sistema BPP são sujeitos à ação de campos elétricos é sustentada por diversas outras evidências experimentais, as quais são apresentadas a seguir. Primeiramente, realizou-se um experimento no qual uma amostra vítrea BPP15, compondo uma célula do tipo Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt (ou seja, com os eletrodos de prata depositados sobre as faces do vidro), foi mantida a 240 °C por 24 h, mas sem ser submetida a um campo elétrico (configuração ilustrada na Figura 37b). Neste caso, o papel do campo elétrico implicando, de alguma forma (ver discussão na próxima subseção), a ocorrência do fenômeno de cristalização induzida abaixo de T_g foi comprovado pela ausência, em termos de microscopia óptica e DRX, de qualquer indício de cristalização na amostra vítrea. De forma complementar, foi realizado um segundo experimento com uma célula do tipo Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt, porém, neste caso, o depósito da tinta prata nas faces do vidro foi restringido à região central das mesmas (ou seja, evitando aplicar a prata até a borda de cada face). O vidro foi submetido a um campo elétrico de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 48 h, sendo mantido em um patamar térmico estável de 200 °C. A Figura 35 traz uma imagem da referida amostra após o fenômeno de cristalização induzida. Observou-se finalmente que a cristalização se restringiu, de fato, à região que foi recoberta com a tinta prata condutora. Isto deve ser considerado como mais uma evidência da validade da Reação (72), no sentido da necessidade da presença do eletrodo

(cátodo, neste caso) como fornecedor de elétrons para a redução de Pb²⁺ para Pb⁺, a qual induz o fenômeno de cristalização. Cabe ressaltar que esta restrição da cristalização, às regiões do vidro que são recobertas pelo eletrodo metálico, traz a interessante *possibilidade* de produção de uma vitrocerâmica na qual a localização dos cristais possa ser controlada; pode-se imaginar, por exemplo, a obtenção de um mosaico cristalino sobre uma placa vítrea extensa. É interessante assinalar também que, com a mudança da polaridade do campo elétrico *DC*, a formação dos cristais deve ser esperada acontecer nas duas faces da amostra, como já discutido em relação à Figura 33. A Figura 36 ilustra justamente o efeito desta mudança de polaridade para o caso de uma amostra BPP15 tratada com um campo elétrico *DC* ($\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) a 200 °C por 20 h, sendo que a polaridade do campo elétrico permaneceu metade deste tempo em um sentido e a outra metade no sentido contrário. Note que a cristalização se desenvolve, de fato, nas duas faces da amostra que permaneceram em contato com os eletrodos, sendo outra forte evidência de que o fenômeno de cristalização não espontânea é governado pela ação do campo elétrico.

Diferentemente do caso descrito na Seção 2.4, onde cristais de fresnoita e niobato de lítio formados, respectivamente, a partir dos sistemas vítreos BaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ e Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂, quando tratados eletricamente próximo a T_f , mostraram uma alta orientação cristalográfica, o fato não foi observado neste trabalho. Em termos da energia livre de um sistema, uma discussão é reportada no trabalho de revisão escrito por Rüssel (98), onde a influência de agentes externos no fenômeno de cristalização orientada é considerada. Existe um controle termodinâmico para a formação de produtos no sentido que os cristais formados tenham uma energia livre, ΔG , menor que a da configuração inicial. Considerando que ΔG geralmente não depende da orientação de um núcleo ou cristal, alguma condição extrínseca deve ser aplicada para que a orientação preferencial de uma fase cristalina seja termodinamicamente favorável. Campos magnéticos ou elétricos podem ser usados para atingir tal propósito. Assim, o crescimento de um cristal polar orientado na direção de um campo elétrico pode ser favorecido de acordo com a relação $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S + x\Delta Y$, onde x é o parâmetro externo e $\Delta Y = (\partial\Delta G/\partial x)_{p,T}$ uma função termodinâmica correspondente. No caso específico de um campo elétrico, pode-se escrever que $x\Delta Y = E\Delta m \propto E\Delta\epsilon$, onde $m = Q \cdot d$ é o módulo do momento de dipolo elétrico e $\Delta\epsilon$ é a diferença de permissividade entre os estados fundamental e excitado de uma unidade estrutural (99). Naturalmente, sob a aplicação de um campo elétrico, um núcleo polar formado deve estar orientado paralelamente ao campo, e núcleos ou cristalitos já existentes devem

sofrer uma rotação até que a mesma orientação seja atingida. No entanto, tais movimentos só irão ocorrer se forem também cineticamente permitidos (98). Dessa forma, a cristalização abaixo de T_g , onde a viscosidade do vidro é tão elevada que a reorganização atômica do sistema em larga escala não é mais possível dentro da escala temporal de experimentos típicos, apesar de não ser teoricamente proibida é bastante difícil de ser observada.

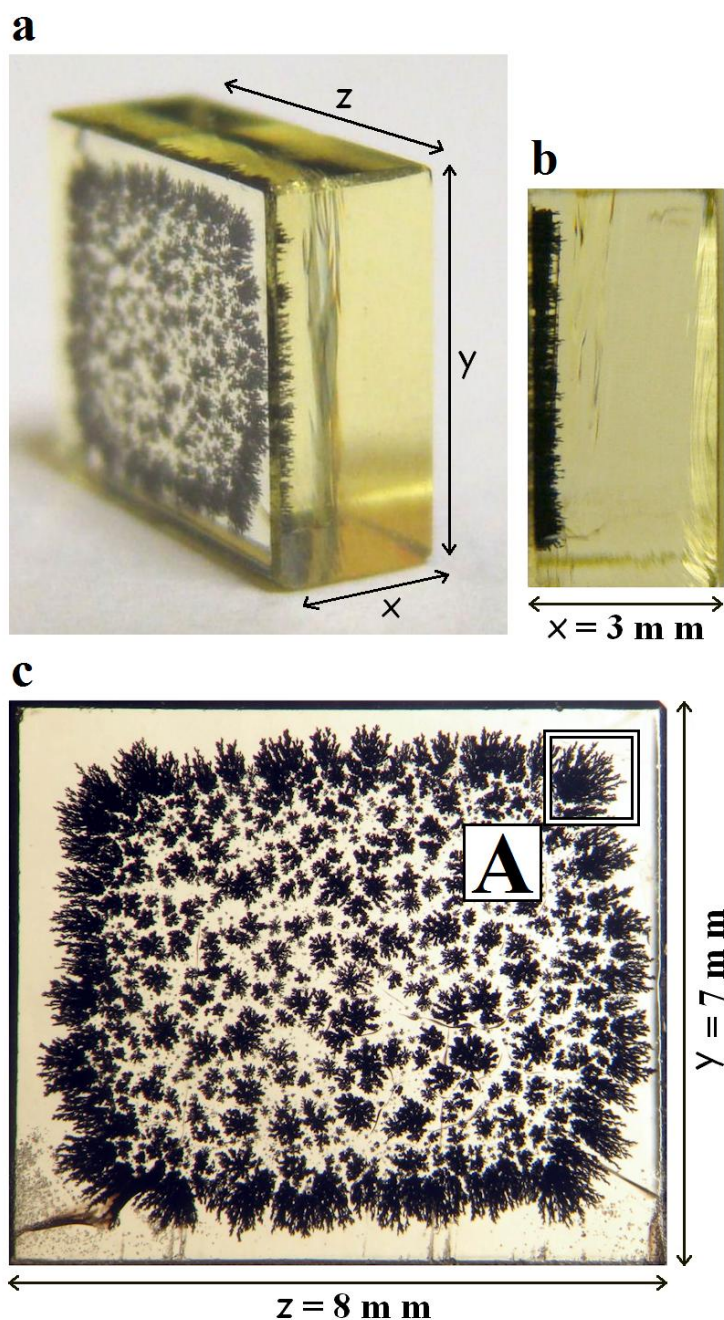


Figura 35 - Imagens fotográficas mostrando a cristalização em uma amostra BPP15 tratada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com um campo elétrico DC de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 48 h: (a) visão geral em perspectiva 3D; (b) visão lateral 2D na qual se evidencia a cristalização somente na região que ficou adjacente ao cátodo; e (c) visão da superfície onde a tinta prata foi depositada.;

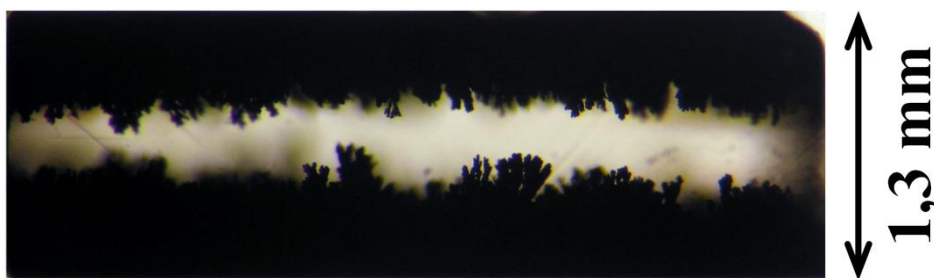


Figura 36 - Imagem por microscopia óptica de uma amostra BPP15 tratada com um campo elétrico DC de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 20 h a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pela inversão da polaridade do campo elétrico (10 h em cada sentido) foi possível cristalizar as duas regiões da amostra contíguas aos eletrodos.

4.3.2 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de oxidação no sistema BPP (parte I)

Até aqui foram dadas evidências concretas da reação catódica; porém, ainda é necessária ao menos uma evidência da reação no ânodo para se validar a suposição do processo de oxirredução durante a cristalização destes vidros oxifluoroboratos de chumbo (BPP). Como ponto de partida, é bom assinalar que (i) os íons flúor são os principais portadores de carga controlando o transporte elétrico em vidros BPP (9-11); e (ii) que nenhuma cristalização se desenvolve no caso do vidro BPP00 (ou seja: sem flúor). Estes foram os fatos que levaram à suposição inicial de que a reação de oxirredução nestes vidros se complete com a oxidação dos íons F^- no ânodo [Reação (73)], sendo este eletrodo o receptor de elétrons. No entanto, como já assinalado, nenhum dos trabalhos supracitados, e que tratam da cristalização induzida pelo campo elétrico, apresenta provas diretas da atividade na interface material-ânodo onde a oxidação de íons é proposta e supostamente deve acontecer [e.g. Ref. (14,22,27)]. Naturalmente, para justificar tal omissão, deve ser levado em consideração que a detecção da liberação de quantidades pequenas de moléculas de $O_2(g)$, ou $F_2(g)$, no caso da reação anódica para os vidros BPP, é relativamente difícil com um aparato experimental modesto, pois tais gases são ou facilmente dissolvidos ou altamente reativos em atmosfera ambiente.

Assim, resumindo novamente, a hipótese de que reações de oxirredução autocompensadas nos dois eletrodos estejam envolvidas no aparecimento da cristalização de fases específicas em certos vidros: fresnoita (12), niobato de lítio (15) ou fluoreto de chumbo (este trabalho), pode ser questionada ou, até mesmo, inadequada se apenas o cátodo se apresentasse ativo durante este processo. Em outras palavras, faz-se realmente necessário

verificar a validade da hipótese feita ou, de outro modo, descobrir algum outro mecanismo similar ou paralelo, o qual seja responsável pela cristalização induzida pela ação do campo elétrico.

Uma forma alternativa e interessante de sobrepor possíveis dificuldades experimentais, e ainda responder as dúvidas expostas, é a investigação da real natureza do processo eletroquímico postulado. Aqui surgem então duas questões imperativas: (i) Teria cada eletrodo ou ambos os eletrodos uma contribuição isolada sobre a cristalização não espontânea observada? (ii) A exposição da amostra a um campo elétrico, sem o contato direto entre os eletrodos e o vidro, seria suficiente para promover o fenômeno de cristalização? Para responder estas questões, um procedimento experimental simples, mas apropriado, foi usado para explorar a participação individual de cada eletrodo e também do campo elétrico aplicado durante o fenômeno de cristalização não espontânea em vidros BPP. A partir dos experimentos é possível demonstrar, como será discutido a seguir, que o contato direto do vidro com ambos os eletrodos (cátodo e ânodo) é imprescindível para promover a nucleação dos cristais, envolvendo um processo eletroquímico no estado sólido que é eletrolítico na sua essência.

A estratégia usada foi considerar configurações distintas do conjunto vidro-eletrodos sujeito a ensaio de cristalização eletricamente induzida, de forma a distinguir as influências do campo elétrico e dos eletrodos na ocorrência desta. Os arranjos usados estão ilustrados na Figura 37 e trazem as seguintes situações: [(a) e (b)] ambos os eletrodos estão em contato com o vidro, enquanto o campo elétrico está ou ligado ou desligado; [(c), (d), e (e)] ambos os eletrodos, ou pelo menos um deles, estão isolados do vidro durante a aplicação do campo elétrico. O isolamento físico entre as amostras vítreas e os eletrodos foi feito com o uso de amostras cerâmicas altamente densas de zircônia estabilizada com 3 % em mol de ítria (YSZ), um material bastante conhecido e condutor iônico, tendo as vacâncias de oxigênio como portadores de carga predominantes (2,100). Nestas configurações (células eletroquímicas) do tipo Pt,Ag/Vidro/Ag,Pt e Pt,Ag/Vidro/YSZ/Ag,Pt, a prata (Ag) representa o eletrodo depositado diretamente sobre as amostras (vidro e YSZ), enquanto que a platina (Pt) refere-se aos eletrodos externos, pertencentes ao aparato de medida.

Todos os ensaios foram realizados sempre em temperaturas menores que T_g , utilizando amostras de composição BPP15, as quais não tinham sido expostas a nenhum tratamento elétrico prévio. A Figura 38 apresenta o resultado das medidas de impedância realizadas em uma cerâmica de YSZ (curva A) e uma amostra vítrea BPP15 (curva B) mantidas a 240 °C, temperatura na qual os ensaios de cristalização foram subsequentemente realizados. As curvas

mencionadas correspondem à parte real da impedância (Z') em função da frequência, nas quais os valores de Z' , no limite de baixas frequências, podem ser associados às resistências totais dos materiais. As dimensões tanto das amostras vítreas quanto das cerâmicas de zircônia foram ajustadas de forma a exibir resistências elétricas comparáveis: $\sim 120\text{ k}\Omega$ e $100\text{ k}\Omega$, respectivamente, neste caso. Para todos os arranjos mencionados acima, a voltagem DC aplicada para provocar ou não o aparecimento da cristalização foi ajustada para manter um valor de campo elétrico entre $3,7$ e $3,8\text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$, e o tempo de tratamento foi de 24 h em $240\text{ }^\circ\text{C}$. A curva C na Figura 38 corresponde à resposta de EI da configuração (d) apresentada na Figura 37.

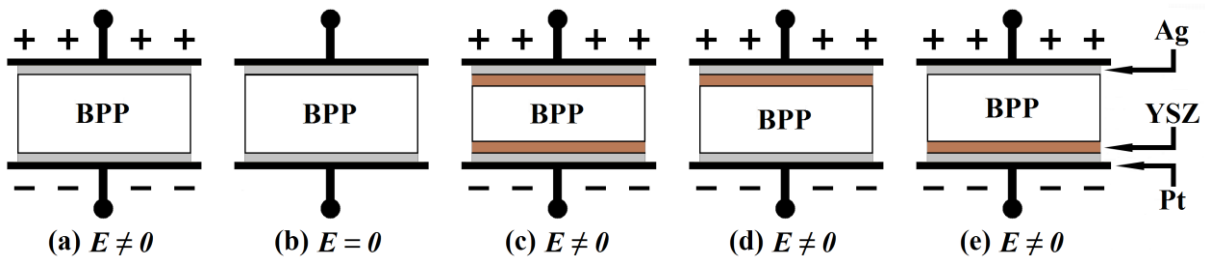


Figura 37 - Distintas configurações do conjunto vidro-eletrodos: vidro em contato com os dois eletrodos, enquanto (a) $E \neq 0$ e (b) $E = 0$; (c) amostra sem contato com os eletrodos, ou somente em contato com o (d) cátodo ou com o (e) ânodo, enquanto $E \neq 0$ (o isolamento vidro-eletrodo foi feito através de cerâmicas condutoras de zircônia).

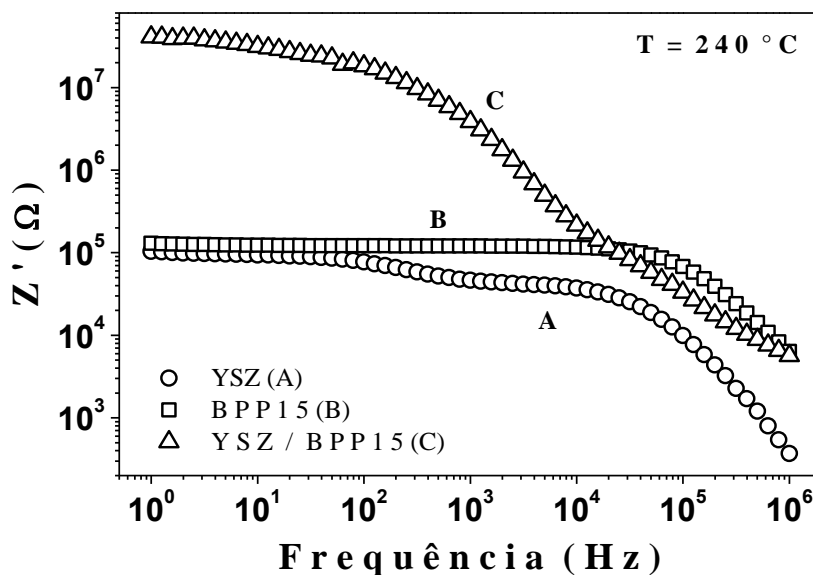


Figura 38 - Dependência com a frequência da parte real da impedância para uma amostra de zircônia estabilizada com ítrio (curva A) e para uma amostra BPP15 como preparada (curva B). Quando colocadas uma sobre a outra, a resistência final (impedância em baixas frequências) do sistema BPP15/YSZ (curva C para o arranjo (d) da Figura 37) aumenta consideravelmente, mas de forma finita, indicando um fluxo de corrente, mas com a condução iônica por F^- frustrada na interface entre os dois materiais.

De forma geral, as observações realizadas nesta seção podem ser descritas da seguinte maneira. Em relação à Figura 37, o arranjo (a) refere-se à configuração clássica Pt,Ag/vidro/Ag,Pt já discutida na seção anterior em relação à Figura 28 (aspecto visual) e Figura 31 (resultados de *DRX*), onde ocorre a cristalização não espontânea na superfície do vidro em contato com o cátodo. Neste novo ensaio, o aspecto final da amostra é semelhante ao ilustrado na Figura 28, e o resultado de *DRX* também revelou a presença da fase β -PbF₂, como na curva BPP15C da Figura 31. Como já mencionado, uma pasta de prata condutora foi usada para melhorar o contato elétrico entre as amostras e o eletrodo de platina do aparato; contudo, pode-se descartar a hipótese da cristalização observada ser causada por qualquer tipo de interação entre a prata e o vidro, pois, embora as duas faces da amostra estivessem recobertas por ela (a prata), a cristalização se manifestou apenas na face próxima ao cátodo e não no lado do ânodo. De forma complementar, vale assinalar que para um experimento feito com uma célula do tipo Pt/BPP15/Pt (ou seja, sem a presença da prata metálica), submetida a um campo elétrico *DC* de $\sim 3,3 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ a 240 °C, a cristalização não espontânea também foi observada.

Para todas as outras configurações apresentadas na Figura 37 (b-e), Pt,Ag/BPP/Ag,Pt com $E = 0$ ou Pt,Ag/BPP/YSZ/Ag,Pt e Pt,Ag/YSZ/BPP/YSZ/Ag,Pt mesmo com $E \neq 0$ (nos dois últimos casos), o vidro se manteve inalterado, não mostrando nenhum sinal de cristalização mesmo depois de 24 h de tratamento térmico a 240 °C. Por conta destes resultados pode-se chegar, então, a algumas conclusões preliminares, mas importantes, sobre a natureza das reações eletroquímicas que induzem a cristalização tratada nesta tese. Por um lado, a não observação de cristalização para as configurações (b) e (c) indicam claramente que tanto a aplicação do campo elétrico quanto a presença dos eletrodos são essenciais para induzir a nucleação de cristais nos vidros BPP. Portanto, nenhum deles por si só tem qualquer contribuição particular ou isolada na indução da cristalização aqui observada. Por outro lado, a não ocorrência da cristalização para os arranjos (d) e (e) indicam que, apesar da aplicação do campo elétrico, o contato direto do vidro com ambos os eletrodos, cátodo e ânodo, é mandatório para promover efetivamente a nucleação dos cristais. Estes resultados fornecem uma clara indicação de que a reação de oxidação no ânodo, postulada acima [Reação (73)], realmente acontece. Em outras palavras, a cristalização não espontânea observada nos vidros BPP envolve, de fato, reações eletroquímicas em ambos os eletrodos. Consequentemente, pode-se concluir que, o mecanismo global de cristalização sob investigação é resultado de um processo no estado sólido, mas essencialmente eletrolítico em termos de natureza.

Vale ressaltar que, dado que a condução em amostras de YSZ ocorre de forma dominante pelo mecanismo de vacâncias de oxigênio (2,100), a não observação da cristalização particularmente para o arranjo (d) da Figura 37 é um forte indício de que os íons F^- são, de fato, (i) os portadores de carga dominantes no processo de condução dos vidros oxifluoroboratos, e (ii) as espécies que se oxidam no ânodo quando a cristalização se manifesta, considerando que a migração dos mesmos deve ter sido bloqueada pela presença da cerâmica de zircônia neste eletrodo. A curva C da Figura 38 ajuda no entendimento dessa declaração do ponto de vista elétrico. Ou seja, para a célula cátodo/BPP15/YSZ/ânodo, a resistência total para o sistema aumenta expressivamente, o que sugere que a migração dos íons através da interface vidro-zircônia foi comprometida. Porém, o aumento da resistência não é infinito, o que significa que ainda ocorre uma corrente mensurável fluindo do cátodo para o ânodo e, nesse caso, esta poderia ser suficiente para causar algum vestígio de cristalização do vidro tratado a 240 °C por 24 h se, e somente se, fosse realmente possível para os íons flúor o alcance do ânodo de forma a sofrerem a oxidação. Mas, como dito acima, esse não foi o ocorrido.

De forma complementar, os experimentos aqui realizados sugerem que a formação de flúor gasoso no ânodo [Reação (73)] é realmente forçada pela aplicação do campo elétrico, o que está compatível com o estabelecido na literatura, onde é sabido que reações eletroquímicas espontâneas que têm como produto final o F_2 são de fato não usuais, ocorrendo geralmente na presença de uma corrente elétrica (101). A esta observação soma-se, então, a necessidade do contato direto entre o material que contém o flúor e os eletrodos, pois nenhum flúor gasoso será formado se, por qualquer motivo experimental, a migração dos íons F^- para o ânodo for bloqueada, independentemente de haver uma corrente fluindo no sistema. Note que, como o oxigênio é parte integrante da estrutura dos dois materiais envolvidos, a condução parcial e não nula através da interface vidro-zircônia pode ser atribuída à migração forçada, embora limitada, dos íons de oxigênio de um pólo para o outro da célula eletroquímica (curva C da Figura 38).

4.3.3 Estudos sobre a ocorrência ou não da reação de oxidação no sistema BPP (parte II)

Nesta subseção são apresentados e discutidos os resultados complementares obtidos com configurações experimentais similares ao arranjo (d) ilustrado na Figura 37. Neste caso,

porém, as células eletroquímicas testadas foram do tipo Pt,Ag/Vidro/YSZ:PbF₂/Ag,Pt, onde YSZ:PbF₂ representa pastilhas compósitas formadas por uma mistura de pós de ZrO₂ estabilizados com 3 % em mol de Y₂O₃ (aqui referido como YSZ) e de PbF₂, sendo colocada entre o vidro e o ânodo, como ilustrado na Figura 39. Diferentemente das configurações anteriores, o objetivo foi controlar ao máximo o grau de liberdade da migração dos íons flúor em direção ao ânodo.

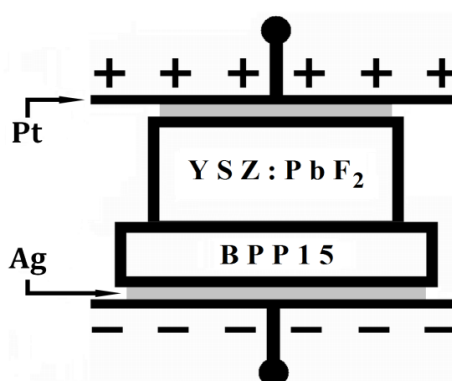


Figura 39 - Representação esquemática de células eletroquímicas (no estado sólido) do tipo Pt,Ag/BPP15/YSZ:PbF₂/Ag,Pt estudadas neste trabalho.

O primeiro passo para a realização dos experimentos foi o estudo do comportamento elétrico dos compósitos $(100-x)\text{YSZ}:x\text{PbF}_2$. Sabendo da literatura, e também de alguns experimentos previamente realizados, que o PbF₂ apresenta normalmente uma condutividade muito maior do que a YSZ, apostou-se pela alta possibilidade deste sistema (YSZ: PbF₂) mostrar um comportamento percolativo. De ser assim, é interessante determinar, para os experimentos subsequentes de cristalização planejados, o limiar percolativo da fase mais condutora (PbF₂ no caso) através do compósito como um todo. A preparação dos referidos compósitos foi descrita na Seção 3.2 e, apesar dessas misturas terem sido preparadas através de porcentagens em massa dos componentes, o parâmetro mais usual em discussões sobre processos percolativos é a porcentagem volumar de uma espécie em relação à outra. Assim, é mister descrever aqui a conversão entre as duas proporções. Sabendo que o volume total da mistura destas duas fases é dado por $V_{total} = V_{YSZ} + V_{PbF_2}$ e que $V_i = m_i/\rho_i$, onde m_i e ρ_i são, respectivamente, a massa e a densidade da fase i , a seguinte expressão pode ser usada para determinar a fração volumar (em %) de PbF₂ nas misturas de YSZ:PbF₂:

$$v_{PbF_2} = \left(1 + \frac{m_{(100-x)YSZ}}{m_{xPbF_2}} \cdot F_e\right)^{-1} \cdot 100\% \quad (74)$$

Nesta equação, F_e representa o fator de empacotamento e refere-se, em verdade, à razão entre as densidades a verde das amostras contendo somente um dos componentes, 100YSZ e 100PbF₂, e ambas com a mesma área superficial, ou seja:

$$F_e = \frac{\rho_{100PbF_2}}{\rho_{100YSZ}} = \frac{m_{100PbF_2}}{m_{100YSZ}} \cdot \frac{d_{100YSZ}}{d_{100PbF_2}} \quad (75)$$

onde d é a espessura da amostra após a prensagem. A partir dos dados da Tabela 2, o valor de F_e neste experimento pode ser calculado, resultando em um valor em torno de 2,2. Considerando este valor para F_e , foi possível determinar a porcentagem volumar de PbF₂ para todas as pastilhas compósitas preparadas, os valores deste parâmetro sendo resumidos na própria Tabela 2.

Em termos de resposta elétrica desses compósitos, um típico resultado de EI dos compósitos é dado na Figura 40a para a mistura 70YSZ:30PbF₂ (com $v_{PbF_2} = 16\%$) medida a 200 °C e, pode-se observar que o espectro de impedância apresenta-se bastante alargado. O melhor ajuste destes dados, feito com o auxílio do *software ZView* (77), foi obtido ao se considerar um circuito equivalente composto por três blocos $R||CPE$ (implicando o envolvimento de três semicírculos), somados a um elemento CPE representando o eletrodo e um resistor R_∞ para contabilizar a possível contribuição resistiva do sistema de medidas. Desta forma, seguindo o critério de identificação via ordem de grandeza das capacitâncias (veja Tabela 1), foi possível isolar a resposta do *bulk* (resposta 1, relativa à contribuição do PbF₂, somada a resposta 2, que contabiliza a contribuição de YSZ, ambas ocorrendo em altas frequências e com $C \sim 10^{-11}$ F) da contribuição relativa às regiões interfaciais (resposta 3, referente às regiões entre as partículas, e que aparecem em frequências intermediárias com $C \sim 10^{-9}$ F). A forte sobreposição entre as respostas elétricas das fases que compõem o volume (*bulk*) e as respostas das interfaces internas acontece principalmente porque as pastilhas em questão não estão de fato sinterizadas, como observado em outros trabalhos (102). Vale salientar que a tentativa de ajuste dos dados com apenas dois blocos $R||CPE$, além do elemento CPE representando o eletrodo e do resistor R_∞ , levou a uma diminuição na precisão do mesmo, o que foi notado comparando o fator de qualidade dos ajustes, χ^2 , indo de um valor de $3,2 \times 10^{-4}$ (considerando três blocos) para $2,7 \times 10^{-3}$ (considerando dois blocos). A contribuição identificada com o numeral 4 na Figura 40a, a qual se manifesta nas frequências mais baixas e apresenta um valor de capacitância próximo de 10^{-6} F, corresponde

às interfaces compósito-eletródo, como também ocorre em materiais cerâmicos, ou seja, pós sinterizados em contato com eletrodos (57,67).

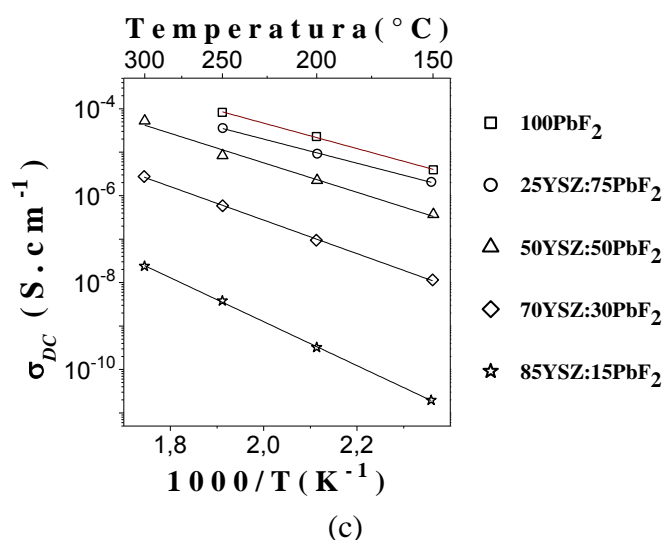
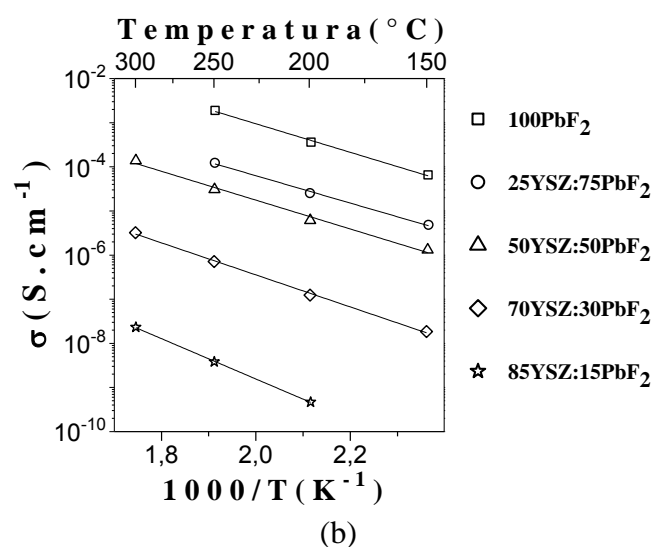
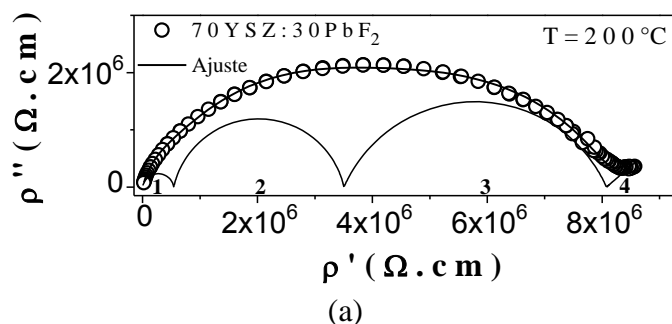


Figura 40 - (a) Resistividade complexa observada para o compósito 70YSZ:30PbF₂ a 200 °C e a deconvolução das contribuições das partes integrantes do sistema. Os valores aproximados de capacitâncias para cada contribuição são: (1) $1,1 \times 10^{-11}$ F, (2) $1,6 \times 10^{-11}$ F, (3) $8,4 \times 10^{-10}$ F e (4) $1,1 \times 10^{-6}$ F. Gráfico do tipo Arrhenius para: (b) condutividade AC total do compósito [respostas 1, 2 e 3 em (a), veja texto]; (c) condutividade DC de algumas composições representativas do compósito YSZ:PbF₂ estudado.

Medidas de impedância como aquelas cujos resultados são apresentados na Figura 40a foram, em verdade, realizadas no intervalo de temperaturas entre 150 e 300 °C, com o posterior ajuste dos dados pelo *software ZView*. A Figura 40b traz um gráfico do tipo Arrhenius para a resposta elétrica dos compósitos como um todo (respostas identificadas como 1, 2 e 3 na Figura 40a). Observa-se uma tendência linear do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta, de forma que a Equação 28 pode ser usada para estimar os valores da energia de ativação envolvida nos processos de transporte elétrico que acontecem nestes compósitos. Assim, pelo ajuste dos dados segundo esta equação, chegou-se a valores de energia de ativação que vão aumentando gradativamente de $(0,64 \pm 0,06)$ eV para 100PbF₂ até $(0,91 \pm 0,07)$ eV para 100YSZ, em boa concordância com os valores relatados na literatura para estes materiais (95,96,103). Nota-se também que a condutividade aumenta no sentido da adição do PbF₂ e, em particular, os valores medidos para a composição 100PbF₂ são compatíveis aos previamente relatados na literatura para cerâmicas de PbF₂ (95,104). De forma similar, a Figura 40c ilustra a condutividade DC dos mesmos compósitos e o comportamento do tipo Arrhenius também é observado. Neste caso, a partir do ajuste dos dados considerando a Equação 28 foram estimados valores para a energia de ativação, os quais variaram de $(0,58 \pm 0,02)$ eV para 100PbF₂ até $(1,00 \pm 0,02)$ eV para 100YSZ, sendo também bastante próximos aos valores reportados na literatura (95,96, 103).

A Figura 41 ilustra a dependência composicional da condutividade DC das partículas (YSZ + PbF₂) referente à temperatura de 200 °C. Observa-se que a condutividade apresenta um comportamento percolativo, onde a fração volumar do limiar (v_c) foi estimada visualmente estar no intervalo de 10 a 13 % em volume de PbF₂ (veja a ampliação dos dados dentro da Figura 41). Este valor de v_c está próximo do esperado teoricamente para sistemas 3D perfeitamente randômicos, e também dentro do amplo intervalo dos valores experimentais encontrados para diversos outros compósitos (105-107). Note que v_c representa a fração volumar crítica a partir da qual a fase PbF₂ começa a percolar continuamente de um lado a outro através da matriz YSZ:PbF₂. É bom assinalar que a suposição de um modelo percolativo é usada aqui somente para referir-se ao mecanismo dominante de condução de v_c para cima, visto que este modelo pressupõe idealmente um sistema de duas fases onde uma é totalmente isolante e a outra é uma ótima condutora, sendo que a condutividade satisfaz uma relação empírica do tipo $\sigma = \sigma_0(v - v_c)^t$. Pelo ajuste dos dados da Figura 41, um valor de $t = (2,0 \pm 0,1)$ foi encontrado, em coerência com a faixa universal de valores esperados que é de $1,67 \leq t \leq 2,0$ (105-107).

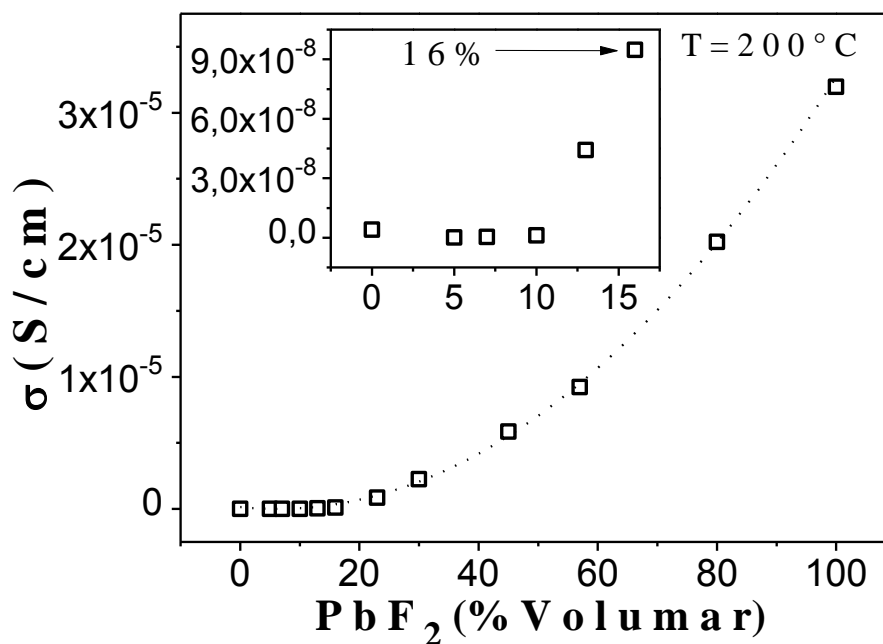


Figura 41 - Dependência composicional da condutividade elétrica *DC* das misturas de pós $(100-x)\text{YSZ}:x\text{PbF}_2$ evidenciando um comportamento percolativo. Pelo aumento da região de baixas concentrações de PbF_2 , mostrado no interior da figura, é possível estimar um limiar percolativo (v_c) entre 10 e 13 % em volume de PbF_2 .

Como já mencionado, a prova da validade da reação no ânodo, sugerida na Reação (73), é relativamente difícil devido à complexidade de se medir a formação de pequenas quantidades de $\text{F}_2(\text{g})$ em processos eletroquímicos. Isto também é válido em se tratando de pequenas quantidades de $\text{O}_2(\text{g})$, como na reação de oxidação sugerida nas Referências (12-16). Para superar tal dificuldade, na subseção anterior foi descrita uma configuração onde o bloqueio da migração dos íons F^- através de uma cerâmica sinterizada de YSZ resultou em uma frustração do fenômeno de cristalização. Para completude do argumento, foram então preparadas células eletroquímicas como a esquematizada na Figura 39, onde amostras do compósito $\text{YSZ}:\text{PbF}_2$ foram colocadas entre o vidro e o ânodo. Ou seja, a indução ou não da cristalização nos vidros oxifluoroboratos de chumbo foi avaliada sob diferentes condições de grau de liberdade para a migração dos íons F^- em direção ao ânodo. Para compor as células do tipo $\text{Pt,Ag}/\text{BPP}/\text{YSZ}:\text{PbF}_2/\text{Ag,Pt}$ objeto de testes de cristalização, foram selecionadas três composições representativas dos compósitos, a saber: (i) a amostra $90\text{YSZ}:10\text{PbF}_2$ ($v_{\text{PbF}_2} = 5\%$), correspondendo a uma composição abaixo do limite percolativo, sendo a condução elétrica atribuída predominantemente à difusão de vacâncias oxigênicas; (ii) a amostra $70\text{YSZ}:30\text{PbF}_2$ ($v_{\text{PbF}_2} = 16\%$), na qual a composição está ligeiramente acima de v_c , significando que existe uma conexão contínua de PbF_2 através do compósito; assim como (iii)

a amostra $100PbF_2$, sendo a condução elétrica nestes dois últimos casos predominada pela difusão dos íons flúor.

A título de ilustração, a resposta elétrica total da segunda célula (ii) é dada na Figura 42, de acordo com medidas realizadas a 200 °C com uma voltagem AC de 1 V. Nesta figura, estão incluídos os dados de EI obtidos para a mistura $70YSZ:30PbF_2$ (os mesmos da Figura 40a). As respostas de EI para a célula e para o compósito são coincidentes em altas frequências, sendo que o valor total da impedância é, entretanto, visivelmente maior para a célula devido ao efeito resistivo adicional da interface vidro/ $YSZ:PbF_2$ somada à resposta relacionada as interfaces YSZ/PbF_2 .

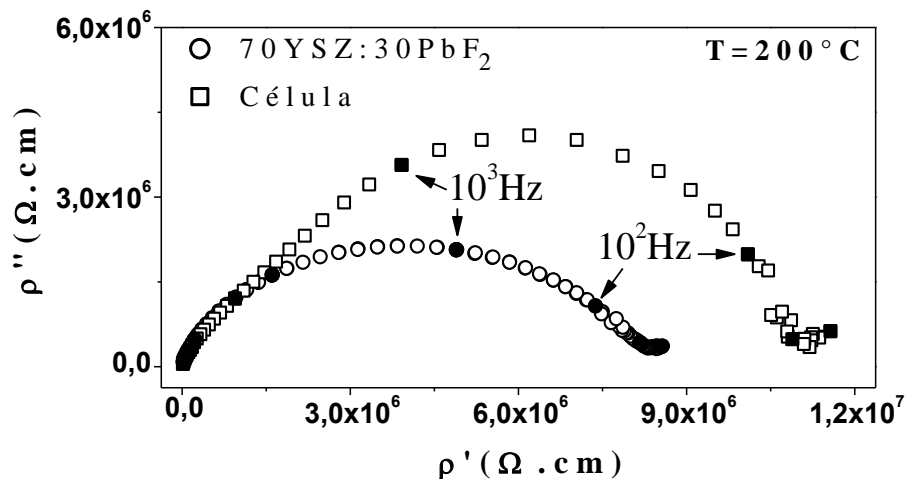


Figura 42 - Resistividade complexa da célula eletroquímica $Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF_2/Ag,Pt$ ($v_{PbF_2} = 16\%$) medida a 200 °C . Para fins de comparação são incluídos os dados para a mistura $70YSZ:30PbF_2$ (Figura 40a).

As observações principais realizadas durante os testes de cristalização são resumidas a seguir. Para a primeira célula, com $v_{PbF_2} = 5\%$, onde o compósito é teoricamente eficiente em inibir a migração dos íons flúor em direção ao ânodo nenhuma evidência do surgimento de fases cristalinas foi notada. Diferentemente, no caso da segunda célula ($v_{PbF_2} = 16\%$), submetida à ação de um campo elétrico, a principal observação foi a evidência clara do desenvolvimento do fenômeno da cristalização no vidro. Um exemplo deste resultado é mostrado na Figura 43, após tratamento da célula, a 200 °C por 10 h, com um campo elétrico de $\sim 3,7\text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. Isto significa que, neste novo arranjo, os íons F^- contidos no vidro BPP são capazes de atingir o ânodo através de caminhos percolativos estabelecidos pelas partículas de PbF_2 constituintes do compósito $YSZ:PbF_2$. Nos experimentos de cristalização realizados com as células ilustradas na Figura 37, os vidros e as cerâmicas de zircônia tiveram suas dimensões ajustadas de forma a apresentarem resistências elétricas parecidas ou, pelo menos

não exageradamente diferentes. No entanto, vale mencionar que no experimento descrito acima (Figura 43), as resistências elétricas do vidro BPP15 ($7,5 \times 7,3 \times 1,0 \text{ mm}^3$) e do compósito 70YSZ:30PbF₂ (com espessura de 1,7 mm) apresentaram valores individuais de $\sim 1,5 \times 10^5 \Omega$ e $\sim 5 \times 10^6 \Omega$, respectivamente, o que significa que a queda de tensão sobre o compósito foi mais do que uma ordem de grandeza maior que sobre o vidro, considerando a divisão de voltagem de uma associação em série entre os dois constituintes da célula. Porém, mesmo assim a cristalização de fato ocorreu. Para a terceira e última célula, composta pelo vidro BPP15 e uma pastilha de 100PbF₂, a cristalização do vidro pôde ser claramente observada após a aplicação do campo elétrico. Em todas estes casos de cristalização analisados, com $v_{PbF_2} > v_c$, a fase formada foi identificada também como β -PbF₂, ou seja, igual ao caso do arranjo convencional da Figura 37a. Desta maneira, o fato de considerar estrategicamente a realização de testes de cristalização em células com diferentes configurações, por exemplo, Pt,Ag/BPP/Ag,Pt (Figura 37a-b) e Pt,Ag/BPP/YSZ:PbF₂/Ag,Pt (Figura 39), permite validar, neste trabalho, a Reação (73), sendo uma prova concreta de que, além da redução dos íons Pb²⁺ no cátodo, a cristalização não espontânea em vidros oxifluoroboratos de chumbo realmente envolve a oxidação dos íons F⁻ no ânodo, completando assim o processo eletroquímico de oxirredução outrora postulado, sendo este processo responsável, através especificamente da redução dos íons Pb²⁺ no cátodo, pela ativação da nucleação dos cristais nestes vidros.

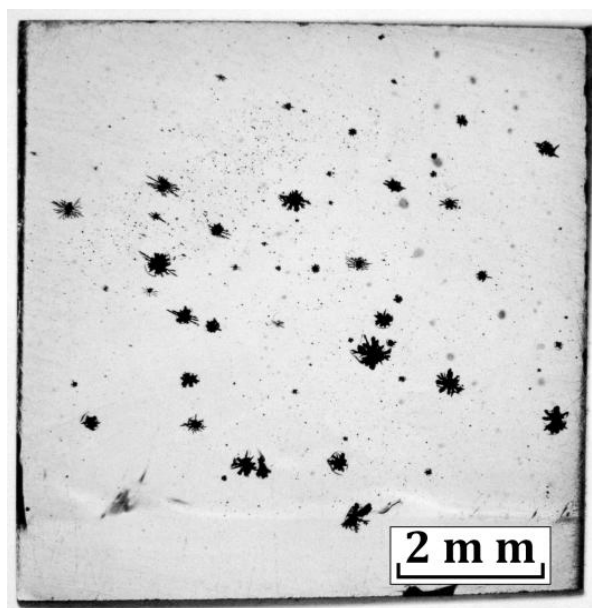


Figura 43 - Imagem por microscopia óptica da amostra BPP15 que compunha a célula eletroquímica Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF₂/Ag,Pt após o tratamento a 200 °C por 10 h, sob um campo DC de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, e na qual se observa a cristalização induzida eletroquimicamente.

4.4 Processos de relaxação e mecanismo de cristalização analisados por espectroscopia de impedância e técnicas de polarização DC

Como mencionado nas Subseções 2.5.3 e 2.5.4, uma caracterização mais aprofundada de processos dielétricos geralmente necessita da análise das propriedades físico-químicas envolvidas e mensuráveis [magnitudes físicas e até físico-químicas (57)], não só no domínio das frequências, mas também no domínio do tempo. Assim, considerando que a aplicação de um potencial elétrico culmina realmente com a cristalização de vidros BPP, são descritos e analisados nesta seção alguns experimentos realizados no intuito de explorar o desenvolvimento cinético de processos de polarização e despolarização DC, com a possibilidade de obter alguma informação entre estes processos e o mecanismo de cristalização observado nestes vidros oxifluoroboratos de chumbo.

Um exemplo bastante comum onde apenas o domínio das frequências é geralmente insuficiente para a determinação de parâmetros elétricos aparece quando as frequências de relaxação (situadas no máximo do semicírculo de impedância), referentes aos processos de condução e polarização não são resolvidas no limite de baixas frequências disponível experimentalmente. É o caso das respostas de impedância mostradas na Figura 29, nas quais é possível observar que os dados formam apenas uma linha inclinada nessa região de baixas frequências. Ao supor que o eletrodo não atue como um elemento totalmente bloqueador dos portadores de carga (isto é, um capacitor ideal), pode-se representá-lo considerando um conjunto $R||C$ ou $R||CPE$ (ver critérios de simulação na Seção 2.8), onde o termo R está associado às perdas de energia pela passagem de corrente elétrica no mesmo. Assim, lembrando que R é proporcional ao diâmetro do semicírculo de impedância, a não resolução da frequência de relaxação significa que se precisaria de frequências muito mais baixas para a completa formação do semicírculo. Vale notar também que, em espectroscopia de impedância, com a diminuição do valor da frequência do estímulo elétrico aplicado (geralmente para $f < 10^{-3}$ Hz), o tempo real de coleta de um espectro de impedância aumenta consideravelmente, tornando às vezes inviável um experimento, dependendo do objetivo e precisão do mesmo.

Neste trabalho, como em qualquer outro, não sendo possível acessar de forma completa as respostas dos processos de condução e polarização no eletrodo (em termos de semicírculo), é fato de que a estimativa dos parâmetros elétricos (resistência e/ou

capacitância) correspondentes aos eletrodos, feita pelo formalismo de ajuste dos dados de EI , acaba por envolver erros altos. Isto é, ao se considerar blocos do tipo $R||C$ ou $R||CPE$ para representar o eletrodo, o erro associado à estimativa dos parâmetros do eletrodo pode ser superior a 50-60 %, enquanto que para as contribuições referentes à matriz vítrea e ao fenômeno de cristalização (semicírculo em frequências intermediárias) o erro associado não superou os 5 % neste trabalho, por exemplo. Assim, como primeira aproximação, para uma análise qualitativa ou semiquantitativa, em todos os ajustes de dados de impedância aqui realizados, o eletrodo foi representado apenas por um elemento CPE , como foi ilustrado na Figura 30.

Por outro lado, sabendo da complementaridade entre os domínios do tempo e da frequência, o problema da extração de parâmetros elétricos mais precisos para o eletrodo pode ser superado pela realização de medidas elétricas no domínio do tempo. Neste sentido, o experimento mais simples consiste na carga e/ou descarga de um material dielétrico inserido em um condensador sobre o qual é aplicado um potencial elétrico do tipo degrau (veja detalhes na Subseção 2.7.3). Com esse tipo de experimento, é possível extrair a dependência temporal da corrente de polarização e despolarização. Neste caso, é sabido que a densidade de corrente obedece às seguintes relações (63):

$$J_p(t) = \frac{E}{\rho_0} + \frac{dP(t)}{dt} \quad (\text{para a polarização}) \quad (76)$$

$$J_d(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (\text{para a despolarização}) \quad (77)$$

onde E é o campo elétrico DC aplicado, ρ_0 é a resistividade DC independente do tempo, sendo a dependência temporal de $P(t)$ dada pela Equação (38), no caso da polarização, e pela Equação (41), no caso da despolarização. Note que, para se obter as referidas Equações (38) (41), em uma primeira aproximação, foi feita a suposição de funções ideais (ou seja, do tipo Debye) para a polarização/despolarização (63).

A Figura 44a mostra o comportamento temporal da resistividade total, ρ_{tot} , de uma célula Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt medida a 240 °C, enquanto esta era submetida a uma voltagem DC de 1,25 V por 20 h (ρ_{tot} indicada pelos quadrados vazios). Para entender estes resultados, as expressões para $P(t)$ (desconsiderando o termo da polarização quase instantânea, P_∞) são substituídas nas Equações (76) e (77) com o objetivo de obter, logo, a dependência esperada para $\rho(t)$, segundo segue abaixo. Observe então que a densidade de corrente de polarização pode ser calculada como:

$$\begin{aligned}
J_p(t) &= \frac{E}{\rho_0} + \frac{d}{dt} \{P_S [1 - \exp(-t/\tau_0)]\} = \\
&= \frac{E}{\rho_0} + P_S \frac{d}{dt} [1 - \exp(-t/\tau_0)] + [1 - \exp(-t/\tau_0)] \frac{d}{dt} P_S = \\
&= \frac{E}{\rho_0} + P_S \frac{d}{dt} [-\exp(-t/\tau_0)] = \frac{E}{\rho_0} + P_S \left(\frac{1}{\tau_0}\right) [\exp(-t/\tau_0)] \quad (78)
\end{aligned}$$

De forma similar, no caso da despolarização, a densidade de corrente pode ser reescrita como:

$$J_d(t) = -\frac{d}{dt} [P_S \exp(-t/\tau_0)] = P_S \left(\frac{1}{\tau_0}\right) [\exp(-t/\tau_0)] \quad (79)$$

Considerando então os limites de $t \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$, as densidades de corrente dadas acima geram as seguintes expressões:

$$J_p(0) = \frac{E}{\rho_0} + \frac{P_S}{\tau_0} \quad \text{e} \quad J_p(\infty) = \frac{E}{\rho_0} \quad (80)$$

$$J_d(0) = \frac{P_S}{\tau_0} \quad \text{e} \quad J_d(\infty) = 0 \quad (81)$$

Por outro lado, para o fenômeno especificamente de polarização, se a análise for feita a partir da relação microscópica $\rho(t) = E/J_p(t)$, o comportamento esperado para a resistividade associada a este fenômeno deve então satisfazer idealmente a seguinte expressão:

$$\rho(t) = \left\{ \frac{1}{\rho_0} + \frac{P_S}{E \tau_0} [\exp(-t/\tau_0)] \right\}^{-1} \quad (82)$$

o que resulta em:

$$\rho(0) = \rho_0 / [1 + \rho_0 P_S / E \tau_0] \quad \text{e} \quad \rho(\infty) = \rho_0 \quad (83)$$

É importante assinalar que, nos valores de resistividade total *DC* da Figura 44a, ρ_{tot} , estão inclusas ambas as contribuições de resistividade do material, ρ_{mat} , e do eletrodo, ρ_{elet} ; assim, para a discussão ulterior considera-se que: $\rho_{tot} = \rho_{mat} + \rho_{elet}$. Como esperado, nesta Figura 44a, pode-se observar que a resistividade aumenta com uma taxa claramente reduzida no decorrer do tempo, mas sem mostrar, no entanto, a tendência de saturação do caso ideal indicada pela Equação (82).

A Figura 44b traz os dados de impedância em termos de resistividade complexa de subsequentes medidas de EI conduzidas sobre esta mesma célula, as quais foram iniciadas imediatamente após o desligamento da voltagem DC , sendo utilizada uma voltagem AC relativamente pequena de 0,75 V. Nota-se que, enquanto o semicírculo em altas frequências (associado ao volume do vidro) permanece inalterado, o diâmetro do segundo semicírculo (resistividade associada ao comprometimento dos íons de F^- e Pb^{2+} em função do fenômeno de cristalização – ver Seção 4.2 e Figuras 32 e 33) vai continuamente diminuindo. Ou seja, em termos de escala temporal de polarização/despolarização, deve-se lembrar, de fato, que os processos ocorrentes no volume (*bulk*) são praticamente instantâneos e muito difíceis de serem registrados em um experimento semelhante ao descrito acima [veja Ref.(60,63) e Figura 12a]. Assim, o que realmente é visto na Figura 44b é a manifestação de uma despolarização interfacial associada a regiões de cargas espaciais (aquelas cargas comprometidas citadas acima).

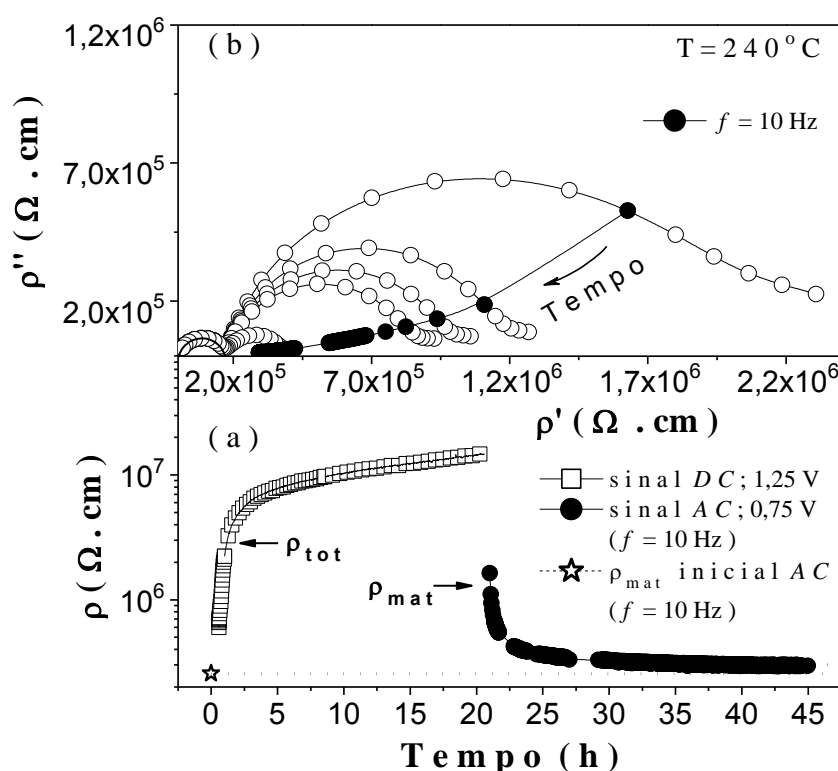


Figura 44 - (a) Valores de resistividade total, ρ_{tot} , de uma amostra BPP15 a 240 °C submetida a uma voltagem DC de 1,25 V durante 20 h (curva ρ_{tot} indicada pelos quadrados abertos). (b) Medidas subsequentes de EI feitas a 240 °C com uma voltagem AC de 0,75 V, imediatamente após o desligamento da voltagem DC . Em (a), o comportamento dos valores de resistividade correspondentes a 10 Hz são também mostrados (curva ρ_{mat} indicada pelos círculos fechados). A diferença quantitativa entre a curva ρ_{tot} e (i) o valor de resistividade inicial em $t = 0$ h (indicado pela estrela) e (ii) o valor de ρ_{mat} em $t = 20$ h deve-se majoritariamente a contribuição adicional do eletrodo para ρ_{tot} .

Para melhor entender o processo de despolarização, os dados de resistividade à frequência $f = 10$ Hz da Figura 44b (ou seja, refletindo basicamente ou aproximadamente a resistividade DC , ρ_{mat} , livre da contribuição do eletrodo) foram incluídos na Figura 44a, sendo indicados pelos círculos cheios. Idealmente falando, a densidade de corrente de despolarização, $J_d(t)$, deve ir a zero com o decorrer do tempo ($t \rightarrow \infty$), como indicado pela Equação (81). No entanto, quando medida simultaneamente na presença da despolarização, como realizado neste trabalho pelo uso da EI , a resistividade $\rho(t)$ deve decrescer até atingir o valor $\rho(\infty) = E_m/J_m$, onde E_m é justamente o campo AC usado na medida e J_m é a corrente causada pelo campo E_m , a qual está neste caso superposta à corrente de despolarização $J_d(t)$. Assim, na Figura 44a, seria esperado, idealmente, que $\rho_{mat}(\infty)$ coincidissem com a resistividade inicial medida a $t = 0$ h, ou seja, imediatamente antes do tratamento com campo DC , e a qual foi medida usando um campo elétrico AC idêntico a E_m (valor este de resistividade indicado por uma estrela nessa Figura 44a). De forma interessante, entretanto, depois de 25 h de tratamento com o campo AC , a resistividade (indicada pelos círculos cheios) tende, de forma irreversível, para um valor estacionário final ligeiramente diferente, porém, maior. Este efeito ou fato pode ser associado com o desenvolvimento da cristalização induzida eletroquimicamente na amostra vítrea, sendo este aumento da resistividade final justificado pela criação de interfaces bloqueantes entre a matriz vítrea e os cristais que são formados.

Estas observações interessantes fazem com que seja recomendável considerar a combinação de medidas de espectroscopia de impedância com as técnicas de polarização/despolarização na área de caracterização de materiais, de forma que seja possível explorar características dos processos de relaxação dielétrica de materiais em nível microestrutural (volume *versus* interface, por exemplo) simultaneamente em ambos os domínios: o do tempo e o da frequência. Observe que a combinação das duas técnicas de caracterização elétrica foi, de forma original, empregada neste trabalho no intuito de ajudar na análise do fenômeno de cristalização induzida eletroquimicamente, como tem sido apresentado e discutido em relação às Figuras 32, 33 e 47.

De forma similar ao desvio encontrado para a resistividade, após o processo de despolarização [comparando $\rho(t \rightarrow \infty)$ e $\rho(t = 0)$], a divergência dos valores de ρ_{tot} da Figura 44a (símbolos quadrados vazios) em relação à tendência esperada de saturação com o avançar do tempo, deve então envolver uma combinação de ambos os fenômenos de polarização e cristalização induzida eletroquimicamente. Para se analisar de forma

quantitativa a relação entre os dois fenômenos, os dados da dependência temporal da resistividade $\rho_{tot}(t)$, relacionada à polarização, podem ser ajustados através da Equação (82). No entanto, por comodidade computacional, o ajuste foi feito em termos da condutividade, $\sigma_{tot} \equiv (\rho_{tot})^{-1}$, ou seja:

$$\sigma_{tot}(t) = \sigma_0 + \frac{P_S}{E \tau_0} [\exp(-t/\tau_0)] \equiv A_1 + A_2 [\exp(-t/A_3)] \quad (84)$$

onde σ_0 é a condutividade DC independente do tempo. Na Figura 45 os dados da resposta elétrica da célula em termos da $\sigma_{tot}(t)$ e também em termos de $[\sigma_{tot}(t) - \sigma_0]$ são mostrados em uma escala monolog. De forma ideal, considerando a Equação (84), considerando que $\sigma_{tot}(t \rightarrow \infty) = \sigma_0$, o logaritmo dos dados $[\sigma_{tot}(t) - \sigma_0]$ devem mostrar um comportamento linear tendendo a $-\infty$ para $t \rightarrow \infty$. Na prática, no entanto, um desvio desse comportamento linear é observado com o aumento do tempo, principalmente a partir do valor limite $t_L \cong 4,5$ h. Correspondentemente, o ajuste dos dados $\sigma(t)$ e a extração dos valores dos parâmetros A_1 , A_2 e A_3 foram limitados justamente à região onde o comportamento linear foi observado, ou seja, $0 < t \leq t_L$. Os valores obtidos para os três parâmetros acima definidos foram: $A_1(\equiv \sigma_0) = (1,246 \pm 0,002) \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $A_2(\equiv P_S/E\tau_0) = (8,29 \pm 0,04) \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $A_3(\equiv \tau_0) = (3198 \pm 10) \text{ s}$. Note que o valor estimado de τ_0 (~ 1 h) representa uma frequência de relaxação $f_0(\equiv 1/2\pi\tau_0) \cong 5 \times 10^{-5} \text{ Hz}$, que está muito abaixo do limite inferior ($f = 1 \text{ Hz}$) da janela de frequências utilizada nos experimentos de espectroscopia de impedância conduzidos neste trabalho. Além do mais, considerando a aproximação de Debye onde $\tau_0 \cong RC$ e as dimensões geométricas da amostra: $A/d = (2,8 \pm 0,1) \text{ cm}$, pode-se estimar um valor de capacitância de $C \cong \tau_0\sigma_0(A/d) = (1,1 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ F}$, aqui representando, em termos de ordem de magnitude, um valor a ser considerado muito mais acurado que a ordem de 10^{-6} a 10^{-5} F obtida anteriormente, como apresentado na Seção 4.2, segundo foi extraído dos ajustes dos dados de EI (veja Figura 29). Note que, de acordo com a Tabela 1, este novo valor estimado para a capacitância do processo de polarização está dentro do intervalo de magnitude esperado para reações eletroquímicas (valores de capacitância da ordem de 10^{-4} F ou, supostamente, maiores). Esta observação se revela satisfatória com o mecanismo proposto para explicar a origem da cristalização que ocorre nestes vidros oxifluoroboratos de chumbo, quando da sujeição dos mesmos à ação de campos elétricos.

Voltando à Figura 45, e tomando sempre como referência a Equação (84), os valores de $\log[\sigma_{tot}(t) - \sigma_0]$ tendem a $-\infty$ tão logo o tempo supera t_L , e em um tempo crítico

$t_c \cong 5,1$ h quando a igualdade $\sigma_{tot}(t_c) \equiv \sigma_0$ acontece. Para comodidade de apresentação dos dados na escala logarítmica, decidiu-se por mostrar, na Figura 45, os valores absolutos da diferença $[\sigma_{tot}(t > t_c) - \sigma_0]$, os quais são indicados pelos círculos cheios. Em termos de interpretação, o desvio dos dados em tempos elevados (a partir de t_L) deve novamente ser avaliado como um reflexo do desenvolvimento da cristalização, a qual introduz um efeito bloqueante adicional (interface vidro-fase cristalizada) no sistema vítreo estudado. Assim, para tempos menores que t_L , o processo clássico de polarização deve ser considerado como dominante, sendo devido apenas ao deslocamento dos portadores de carga (íons F^-) causado pelo campo elétrico aplicado. Ou seja, apesar do comprometimento das cargas com o fenômeno de cristalização, se o potencial elétrico é desligado em um instante $t < t_L$, o vidro deve sofrer despolarização e recuperar o seu valor inicial de resistividade/condutividade. Ao contrário, se a voltagem aplicada sobre o vidro permanecer ligada por um tempo superior a t_L ocorrerá a formação dos cristais e a resistividade/condutividade do sistema se modificará de forma irreversível, como foi observado neste trabalho (Figura 44).

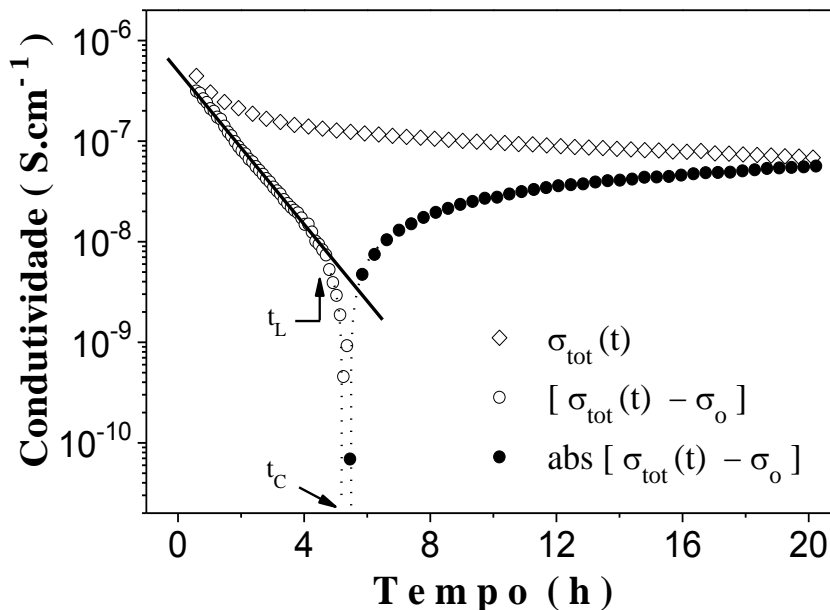


Figura 45 - Gráfico monolog da dependência temporal da condutividade associada ao processo de polarização de uma amostra BPP15 mostrado na Figura 44a.

De forma complementar, a Figura 46 mostra a dependência temporal da resistividade DC , ρ_{tot} , coletada durante o experimento apresentado e discutido na Subseção 4.3.3, no qual o vidro BPP15, que compunha a célula $Pt, Ag/BPP15/70YSZ:30PbF_2/Ag, Pt$, apresentou a cristalização não-espontânea depois de 10 h de tratamento a $200^\circ C$ (veja a Figura 43). A célula preparada tinha uma espessura total de 2,7 mm e a voltagem nominal aplicada sobre

ela foi de 10 V, o que correspondeu a um campo elétrico de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. O mesmo comportamento de crescimento exponencial de ρ_{tot} observado no caso da célula Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt cujos resultados foram apresentados na Figura 44 é também observado aqui. De forma similar a este último caso, foi feito o ajuste da curva através da Equação (84), considerando o intervalo de tempo entre 0,5 e 5 h, sendo finalmente estimado um tempo de relaxação $\tau_0 \cong (3065 \pm 10) \text{ s}$. A partir deste valor foi novamente possível calcular um valor de capacitância da ordem de 10^{-3} F ($\tau_0 \cong RC$), coincidindo com o resultado obtido em relação à Figura 44. Na Figura 46, onde os dados experimentais de $\rho_{tot}(t)$ foram coletados desde tempos menores, quando comparados com os dados da Figura 44, observa-se um claro desvio destes dados do comportamento exponencial para $t \rightarrow 0$. Isto justifica a restrição da realização do ajuste dos dados entre 0,5 e 5 h. Sabendo que os processos de polarização de volume são considerados quase instantâneos, sendo seguidos, com o aumento do tempo, pela polarização devida a interfaces internas, mas ainda em tempos muito curtos (veja a Figura 12), a resposta $\rho_{tot}(t)$ para $0 < t < 0,5 \text{ h}$ deve refletir o estado final após acontecimento deste tipo de processos de polarização. Uma vez realizada esta observação, os resultados mostrados na Figura 46, em relação ao crescimento exponencial de $\rho_{tot}(t)$ para $t > 0,5 \text{ h}$, são evidentemente associáveis à atividade dos eletrodos, se enquadrando novamente a capacitância estimada acima no intervalo de ordem de magnitude esperado para reações eletroquímicas (veja Tabela 1). Ou seja, mais uma vez, este resultado está de acordo com o mecanismo proposto para explicar a origem da cristalização não espontânea observada neste trabalho.

Como mencionado na Seção 4.2, no que se refere à Figura 33, ao fenômeno de cristalização induzida nos vidros oxifluoroboratos de chumbo está associado um processo de comprometimento dos íons F^- e Pb^+ (em função da nucleação dos cristais, como resultado da aplicação de um campo elétrico). A Figura 47 traz os resultados de experimentos de polarização e despolarização (como explicado abaixo), os quais são agora apresentados em termos de corrente elétrica. Estes experimentos foram conduzidos com uma célula do tipo Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt tratada termicamente a $240 \text{ }^\circ\text{C}$, e tendo a amostra BPP15 a forma de um disco (8,05 mm de diâmetro e 1,85 mm de espessura). Durante este tratamento, foi aplicada sobre esta célula uma voltagem *DC* de +1,25 V durante 1 h. Em seguida, a polaridade da voltagem foi invertida para -1,25 V, sendo ela mantida nesta voltagem por mais 1 h. Por fim, a fonte de voltagem foi desligada e a despolarização da célula foi monitorada por um período de aproximadamente 17 h.

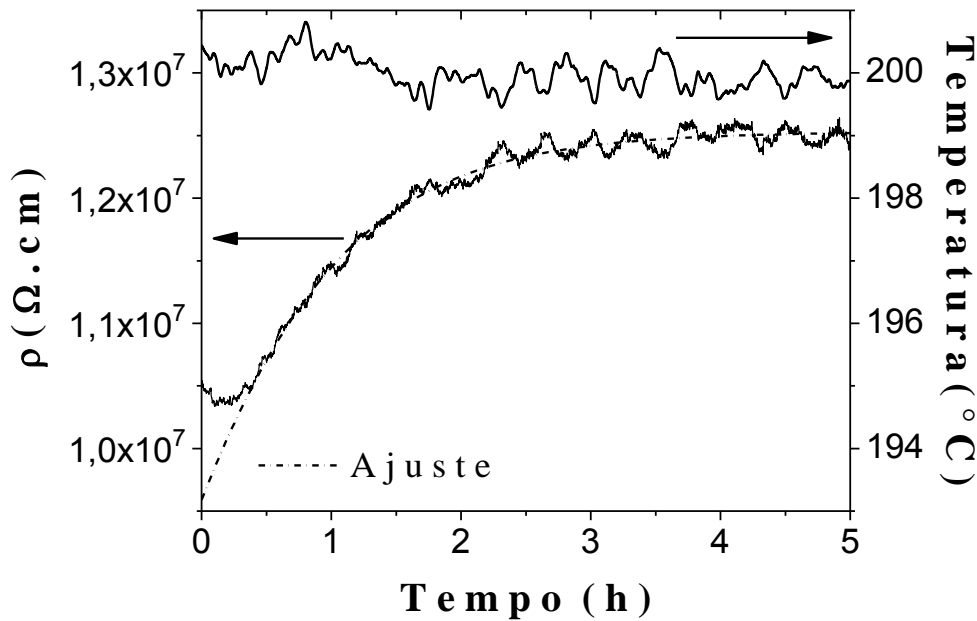


Figura 46 - Dependência temporal da resistividade DC e da temperatura coletadas durante o experimento de cristalização envolvendo o tratamento térmico da célula eletroquímica $Pt,Ag/BPP15/70YSZ:30PbF_2/Ag,Pt$ sujeita a um campo elétrico de $\sim 3,7 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. O ajuste da curva foi feito através da Equação (84) (veja texto).

Para a interpretação dos resultados deste experimento, é importante lembrar que, durante o processo de polarização, a corrente elétrica ($I \propto J$) deve classicamente apresentar um decaimento, essencialmente exponencial, tendendo a um valor constante com o decorrer do tempo de aplicação do potencial elétrico, como expresso pelas Equações (78) e (80). Assim, pelo ajuste dos dados de uma curva de polarização é possível estimar o tempo de relaxação deste processo. A priori, este mesmo tempo de relaxação pode ser encontrado em um experimento de despolarização, como sugere a Equação (79); porém, neste caso, a corrente de despolarização tende a um valor nulo com $t \rightarrow \infty$, [veja Equação (81)]. Pelos resultados obtidos anteriormente, em relação às Figuras 45 e 46, o tempo característico envolvido no processo de polarização/despolarização associado ao fenômeno de cristalização é da ordem de uma hora. Neste sentido, durante a aplicação da voltagem (+1,25 V) por até 1 h, foi efetivamente notado um decaimento basicamente exponencial da corrente, como pode ser observado pela magnificação do gráfico no interior da própria Figura 47. Note, no entanto, que esta primeira curva de corrente apresenta duas regiões distintas; isto é, até aproximadamente os primeiros 10 min observa-se um primeiro processo de polarização, o qual foi associado ao desenvolvimento de uma região de cargas espaciais devido ao comprometimento dos íons F^- e Pb^+ com o fenômeno de cristalização induzida. Após esse período de tempo, há um predomínio da resposta do processo convencional de polarização na interface material-eletrodo.

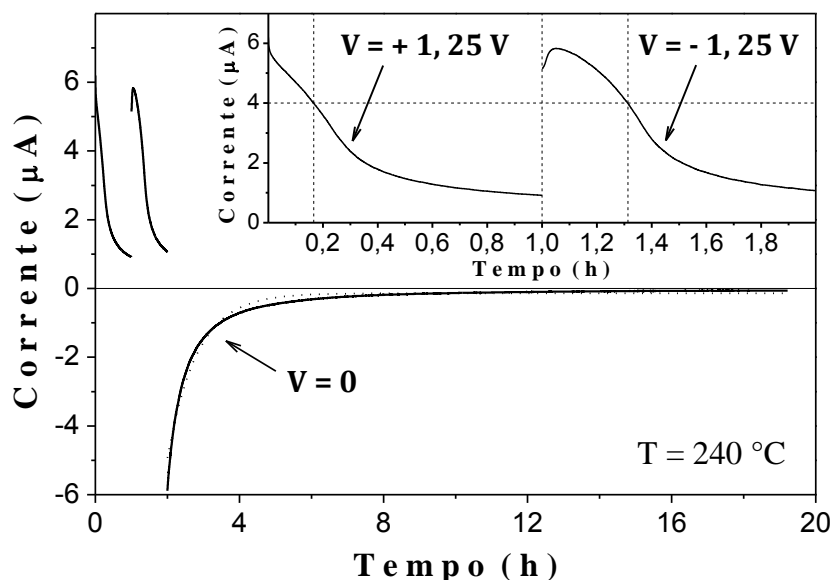


Figura 47 - Dependência temporal da corrente DC coletada durante um experimento, feito com uma célula do tipo Pt,Ag/BPP15/Ag,Pt mantida a 240 °C, onde a voltagem DC aplicada (+1,25 V) teve sua polaridade invertida depois de uma hora de tratamento. O potencial de -1,25 V também foi mantido por uma hora e, na sequência, foi coletada a corrente de despolarização durante 17 h. O ajuste da curva de despolarização foi feito através de uma relação de decaimento exponencial semelhante à Equação (79).

Por outro lado, com a inversão da polaridade da voltagem aplicada (veja também a ampliação do gráfico referente à segunda hora do experimento, lembrando que esta medida foi realizada imediatamente após a referida inversão), é possível distinguir também duas regiões na curva da corrente elétrica. De fato, logo após a inversão da voltagem, a corrente alcança um valor ao redor de 5 μA , o qual é ligeiramente menor quando da aplicação do primeiro degrau de potencial elétrico ($I_0 \cong 6 \mu\text{A}$). Contudo, nos primeiros minutos desta inversão, acontece um ligeiro aumento da corrente, o qual pode ser associado à formação da nova região de cargas espaciais relativa ao comprometimento dos íons F^- e Pb^+ , agora localizada na face oposta da amostra. Aqui, é importante assinalar que, em termos de resistência elétrica, o fato da corrente elétrica sofrer um aumento significa que a resistência está diminuindo. Este fato pode ser então associado aos resultados anteriormente ilustrados na Figura 33, onde a mudança de polaridade da voltagem também resultou, em um primeiro momento, na diminuição da parte real da impedância; mas, com a continuidade da aplicação da voltagem, o diâmetro do semicírculo (proporcional à resistência) em frequências intermediárias, associado à região de cargas espaciais devido ao comprometimento dos íons F^- e Pb^+ , voltou a aumentar. Em seguida a esta primeira resposta, os valores de corrente da polarização reversa (-1,25 V) voltam a diminuir (Figura 47) mostrando uma curva com

aspecto bastante similar à da primeira polarização *direta* (+1,25 V), no que se refere ao processo de polarização na interface material-eletrodo.

Para o processo de despolarização, o qual foi acompanhado por medições da corrente elétrica ao decorrer de ~17 h, pode-se dizer que a corrente de despolarização, $I_d \propto J_d$, segue o comportamento esperado (decaimento exponencial com $I_d \rightarrow 0$ para $t \rightarrow \infty$) descrito pela Equação (79). Pelo ajuste destes dados de I_d foi possível obter novamente um tempo característico da ordem de uma hora, a saber, $\tau_0 \cong (2967 \pm 5)$ s, implicando um valor de capacitância igualmente da ordem de 10^{-3} F. Em outras palavras, este experimento também reforça a interpretação, em termos de reações eletroquímicas, proposta para o fenômeno de cristalização não espontânea nos vidros oxifluoroboratos de chumbo.

4.5 Aspectos microscópicos característicos da cristalização induzida eletroquimicamente em vidros oxifluoroboratos de chumbo

Nesta seção são apresentados e discutidos alguns aspectos característicos, em nível microscópico, do fenômeno de cristalização não espontânea observada nos vidros oxifluoroboratos de chumbo. Quando se considera o caso clássico de cristalização, onde quantidades detectáveis de cristais se formam espontaneamente acima de T_g , é sabido que a nucleação se apresenta muitas vezes de forma heterogênea devido à presença de superfícies externas e/ou internas, as quais atuam como sítios energeticamente favoráveis à nucleação (2,5), como previamente discutido na Seção 2.2. Neste sentido, espera-se que a cristalização de um vidro se origine preferencialmente na superfície do mesmo, ao invés de aparecer no volume (*bulk*). De fato, a maior parte dos sistemas vítreos apresenta processos de nucleação heterogênea. Mesmo assim, na prática, é sabido que a cristalização não se desenvolve simultaneamente em todos os pontos da superfície. Duas razões principais podem ser tomadas para elucidar essa observação experimental, sendo elas: (i) a pré-existência de faces, arestas e/ou vértices nas quais a nucleação é promovida de forma preferencial, e (ii) o fato de que após um núcleo atingir um tamanho mínimo estável, a partir de um embrião, o seu crescimento é automaticamente favorecido em detrimento da nucleação simultânea em todos os outros pontos da superfície, dependendo somente da frequência de incorporação dos átomos, através da interface núcleo-vidro, no novo cristal que começa a ser formado. Esta

incorporação é regida pela taxa de crescimento dos cristais dada pela Equação (6), como apontado na Seção 2.2.

Com respeito ao caso específico da cristalização tratado neste trabalho, já foi demonstrado que este fenômeno é induzido eletroquimicamente, tendo como força motora a redução de Pb^{2+} para Pb^+ e o cátodo atuando como fonte de elétrons para o desenvolvimento desta reação. Desta forma, poderia ser razoável esperar que a redução do Pb^{2+} para Pb^+ , a qual promove a nucleação, acontecesse uniformemente em todos os pontos da interface vidro-eletródo onde o contato elétrico é garantido pelo eletródo de prata, o que implicaria uma cristalização supostamente simultânea e, portanto, homogênea em toda a superfície do vidro, ao menos do ponto de vista probabilístico. No entanto, todos os resultados experimentais aqui obtidos indicam que a cristalização é igualmente heterogênea, como acontece frequentemente no caso do processo convencional de obtenção de vitrocerâmicas. Um exemplo deste fato é ilustrado na Figura 48, a qual se refere a uma amostra monolítica de composição BPP15 tratada com uma voltagem *DC* de 1,25 V ($\sim 0,58 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) por um período de 8 h a 240 °C. Do ponto de vista de magnitude, nesta amostra o fenômeno de cristalização encontra-se em um estágio relativamente inicial. Nota-se que a cristalização se origina e manifesta muito mais intensamente em pontos pertencentes às arestas e vértices da amostra, mas também não se desenvolve do mesmo modo em todos os pontos da superfície adjacente ao cátodo, que supostamente seriam igualmente ativos.

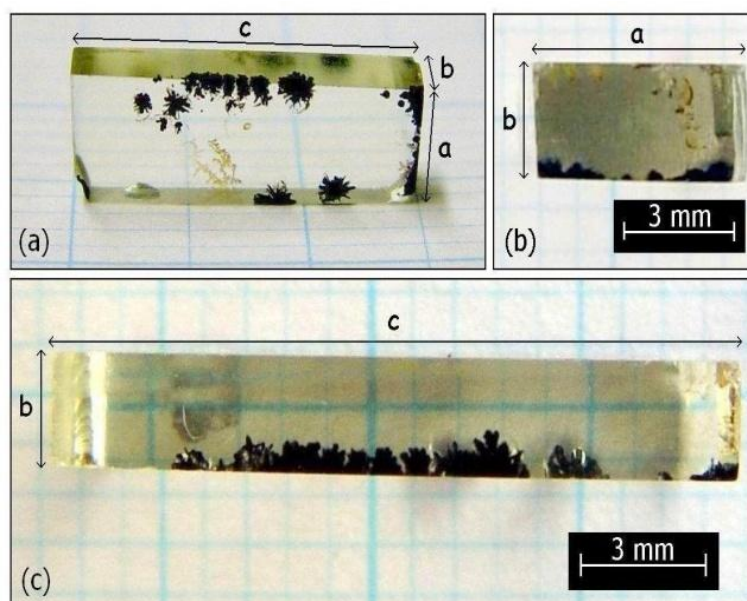


Figura 48 - Imagens fotográficas evidenciando a cristalização em uma amostra BPP15 tratada a 240 °C com uma voltagem *DC* de 1,25 V ($\sim 0,58 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) por 8 h: (a) visão geral em perspectiva 3D; (b) e (c) duas visões laterais em 2D. Vale assinalar que a cristalização ocorreu na face que ficou adjacente ao cátodo.

Em consequência, somente as duas razões dadas acima para justificar o fenômeno de cristalização localmente desigual na superfície de uma amostra não são aparentemente suficientes para a análise da cristalização heterogênea em vidros, apesar de estarem de acordo com a literatura clássica (2,5). De fato, esta afirmação deve ser válida também para processos de nucleação homogênea, por não acontecer geralmente nem de forma simultânea nem homogênea em todos os pontos do volume de um vidro. Assim, o modelo clássico proposto por Zachariasen (33), o qual é referência e estabelece que um material vítreo forma uma rede contínua e randômica, poderia ser considerado incompleto. Como alternativa, tem sido descrito na literatura (108-111) um modelo mais plausível no qual um material vítreo é considerado ser composto de pequenas regiões ‘moles’ (em Inglês: *floppy regions*) embebidas em uma rede rígida. Deste ponto de vista, tem sido proposto que o processo de nucleação se origina nestas regiões moles, especialmente aquelas localizadas na superfície da amostra, onde este processo é energeticamente mais favorecido.

Para o caso da cristalização induzida eletroquimicamente observada nesse trabalho, e que se desenvolve de forma heterogênea na distribuição local, considerar as regiões moles como sendo mais suscetíveis às reações de redução de Pb^{2+} para Pb^+ parece ser uma suposição razoável, já que estas possuem menos ligações rígidas. Desta forma, o decréscimo da viscosidade do material associado ao processo de redução dos cátions, o qual ocorre no cátodo e que foi demonstrado ser o responsável desta cristalização não espontânea, deve se manifestar (a viscosidade) localmente com diferente intensidade. Em termos dos mecanismos de cristalização e do modelo de rigidez do vidro, pode-se supor que, depois do processo de redução, a presença de íons Pb^+ deve enfraquecer as ligações da rede que o rodeia, causando um crescimento da região ‘mole’ pré-existente, até o limite onde a nucleação superficial é desencadeada. Em outras palavras, supondo a pré-existência de regiões moles no vidro nas quais o processo de nucleação promovida pela redução deve ser favorecido, a cristalização que se espalha pela superfície e também se dirige em direção ao volume pode ser vista como resultado de uma conversão gradual da rede vítrea rígida para mole (ou seja, em favor do crescimento das regiões moles).

A partir dos resultados de cristalização apresentados até aqui neste trabalho (Figuras 28, 35, 36, 43 e 48, por exemplo), pode-se concluir, como comentado antecipadamente no início da Seção 4.2, que a fração cristalizada nestes vidros oxifluoroboratos de chumbo, na forma de β - PbF_2 , depende tanto da intensidade do campo elétrico, da duração em que este foi aplicado sobre a amostra, assim como da temperatura, sendo que quanto maior o valor de qualquer um destes parâmetros, maior foi o volume de material cristalizado. No caso

específico da temperatura, é bom realizar as seguintes observações. É sabido da literatura que quanto menor é a temperatura maior é a viscosidade de um vidro (4,29). Isto significa que para iguais valores de campo elétrico e tempo de tratamento quanto maior é a temperatura maior deve ser a probabilidade e magnitude da nucleação dos cristais. Agora, uma vez estabelecidas as condições de cristalização eletroquimicamente induzida (supostamente a partir de certo valor de viscosidade), a temperatura deve contribuir também, e muito, no crescimento dos núcleos formados. A Figura 49 mostra um vidro de composição BPP15 tratado a uma temperatura fixa de 100 °C, a qual é bastante menor que o valor de T_g para esta composição ($T_g \sim 258$ °C). Mantendo o valor do campo elétrico aplicado em $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, mesmo após 10 h de tratamento, observou-se um crescimento apenas tênue dos cristais nucleados, resultado este sugerindo que a temperatura do tratamento de fato não favoreceu o crescimento dos cristais.

Neste ponto, cabe comentar e ressaltar sobre a diferença entre a morfologia dos cristais formados por indução eletroquímica daqueles formados por cristalização convencional, ou seja, onde apenas a temperatura rege a nucleação e o crescimento dos cristais. A Figura 50 ilustra os aspectos morfológicos característicos de amostras de composição BPP15 cristalizadas a partir de um tratamento térmico convencional acima de T_g (Figura 50a), e a partir da aplicação de um campo elétrico juntamente a um tratamento térmico abaixo de T_g (Figura 50b). Para a amostra tratada termicamente a 300 °C, 5 h foram suficientes para promover de forma expressiva a cristalização da mesma, como sugere a Figura 50a. Neste caso, os picos de difração que apareceram no espectro de *DRX* medido (gráfico não mostrado aqui) foram também indexados como sendo da fase β -PbF₂, de forma similar ao caso já mencionado na Seção 4.2, em relação à amostra tratada a 400 °C por trinta minutos (curva BPP15B da Figura 31). No que se refere a esta Figura 50a, é possível realizar as seguintes observações principais: (i) as regiões cristalinas apresentam uma morfologia comum (ver texto abaixo para comparação com o outro caso) e (ii) os cristais formados aparecem com um aspecto bem mais claro, quando comparado com a Figura 35, por exemplo (imagens fotográficas com aumentos semelhantes), sendo um indício da ausência de íons Pb⁺ nos mesmos (ver discussão sobre coloração na Subseção 4.3.1). Além do mais, (iii) como ilustrado na ampliação da região cristalizada (Figura 50a), não se observa crescimento preferencial em nenhuma direção.

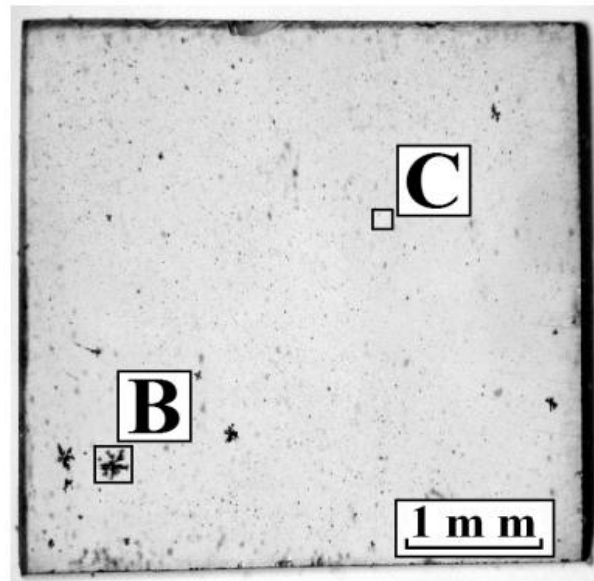


Figura 49 - Imagem por microscopia óptica de uma amostra BPP15 tratada com um campo elétrico DC de $\sim 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ durante 10 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. A cristalização se deu de forma mais tênue, apesar do crescimento mais intenso de alguns poucos cristais.

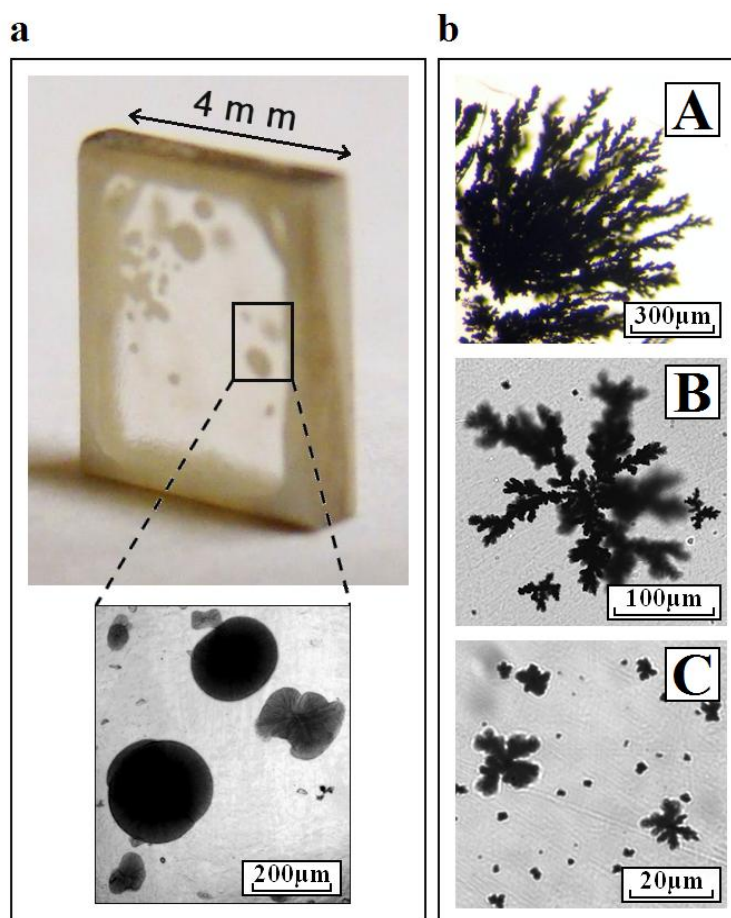


Figura 50 - Imagens comparativas entre a cristalização de vidros BPP15 obtidas (a) pelo método convencional ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h) e, (b) pela indução eletroquímica. As imagens denotadas por A, B e C são ampliações das delimitações indicadas na Figura 35 (imagem A, amostra tratada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h, com $E \cong 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$) e na Figura 49 (imagens B e C, amostra tratada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, com $E \cong 3,8 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$).

A Figura 50b traz imagens ampliadas de regiões onde ocorreu a cristalização induzida eletroquimicamente para duas amostras distintas. A região A, delimitada na Figura 35, e as regiões B e C, delimitadas na Figura 49, foram arbitrariamente selecionadas para ilustrar a morfologia microestrutural da cristalização não espontânea desenvolvida sob o efeito do campo elétrico. Note que, muito importante, o fenômeno da cristalização eletroquimicamente induzida gera cristais com uma morfologia ramificada, com aspecto dendrítico em todos os casos, pelo menos sob as condições experimentais aqui utilizadas. Ou seja, o campo elétrico não só promove a nucleação de cristais passando por um processo eletroquímico, como também determina uma direção preferencial de crescimento destes cristais (na direção das linhas do campo elétrico aplicado), segundo foi notado neste trabalho. Vale ressaltar que, em processos de eletrodeposição a partir de eletrólitos líquidos, como os descritos na Seção 2.4, as fases cristalinas sintetizadas também apresentam formas ramificadas ou dendríticas, independentemente do tipo de material, fato que tem sido alvo de intensa investigação (112-114). Em termos de mecanismo, o crescimento de cristais do tipo ramificado acontece devido ao desenvolvimento da cristalização em condições de não equilíbrio, típico na presença de um campo elétrico. Em nível microscópico, concretamente, de acordo com a literatura (112-114), durante esta cristalização regiões de cargas espaciais formam-se no topo (ponta) dos cristais nucleados, favorecendo, sob ação do campo elétrico, processos de transporte chamados de eletroconvectivos, os quais levam ao crescimento de estruturas ramificadas. A observação mais importante que se deriva da comparação entre ambas as cristalizações (convencional e na presença de campo elétrico) é que estas envolvem realmente diferentes mecanismos de nucleação e crescimento de cristais, levando a estruturas com morfologia drasticamente diferentes.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho vidros oxifluoroboratos de chumbo [$50\text{BO}_{1,5}-(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2$, chamados no texto como BPP] foram preparados e estudados combinando diversas técnicas de caracterização: espectroscopia de absorção no infravermelho, difratometria de raios X, calorimetria exploratória diferencial, absorção óptica no ultravioleta-visível, espectroscopia de impedância, e medidas elétricas em corrente contínua. As conclusões derivadas deste estudo são resumidas da seguinte forma:

1. As propriedades (micro)estruturais de vidros BPP mostraram ser fortemente dependentes da quantidade de PbF_2 . Em particular, foi possível mostrar que a substituição do óxido de chumbo pelo seu correspondente fluoreto implicou uma aparente diminuição da quantidade de cadeias e anéis metaborato e a formação de grupos pentaborato e diborato, acarretando em uma conversão de unidades BO_3 em unidades BO_4 . Além disso, os resultados sugerem uma diminuição do número de oxigênios não ligantes (O^-) e prevalência de unidades BO_3 assimetricamente conectadas com o aumento de PbF_2 . Vale assinalar, também, que as mudanças estruturais causadas por esta substituição (de PbO por PbF_2) implicaram alterações nas propriedades térmicas, ópticas e elétricas destes vidros BPP. As principais observações neste sentido foram os decréscimos na temperatura de transição vítrea e no comprimento de onda da borda de absorção óptica, assim como o decréscimo da energia de ativação do processo de condução elétrica, relacionado aqui ao aumento do volume molar destes vidros, levando a um aumento considerável da condutividade elétrica.

2. Muito importante neste trabalho, observou-se um fenômeno de cristalização não espontânea, com a formação da fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$, quando os vidros BPP foram submetidos à ação de campos elétricos, mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea. A partir de experimentos com células eletroquímicas do tipo Pt,Ag/BPP/Ag,Pt , foi mostrado que tal fenômeno de cristalização advém de uma reação de redução eletricamente induzida: $\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^+$, e que acontece na interface vidro-eletrodo catódico, sendo que a cristalização aparece exclusivamente nesta região. Espera-se que a presença destes íons reduzidos de chumbo (Pb^+) na matriz vítrea cause uma diminuição local da viscosidade, o que deve levar à nucleação de cristais. A continuidade do processo de redução, por longos tempos de aplicação do campo elétrico, favoreceu a formação de chumbo metálico (Pb^0),

conjuntamente com o desaparecimento da fase β -PbF₂. Isto levou a sugerir que os íons Pb⁺ acabam por ser incorporados na fase cristalina formada, cuja fórmula química deve então ser escrita como: $PbF_{2-\delta} \equiv Pb^{2+}_{1-\delta} Pb^+_{\delta} F^-_{2-\delta}$.

3. No estudo de células do tipo Pt,Ag/BPP/YSZ:PbF₂/Ag,Pt, onde YSZ:PbF₂ representa um compósito condutor iônico, colocado entre o vidro e o eletrodo anódico, a cristalização só foi observada quando a fração volumétrica de PbF₂ foi maior que o limar de percolação desta fase no compósito, permitindo a eletromigração dos íons F⁻ até o ânodo para sofrer oxidação. Este fato é uma evidência concreta da natureza eletroquímica da força motriz responsável pelo fenômeno de cristalização não espontânea aqui observada, envolvendo, portanto, a ocorrência da reação de oxidação: $F^- \rightarrow e^- + \frac{1}{2}F_2\uparrow$, o que é uma contribuição muito importante deste trabalho.

4. As medidas elétricas nos domínios da frequência e do tempo realizadas neste trabalho, incluindo experimentos de polarização/despolarização, possibilitaram a estimativa dos valores de capacitância associados aos processos de relaxação envolvidos (sendo da ordem de $\sim 10^{-3}$ F). Este resultado deve ser considerado como mais uma prova da origem eletroquímica do fenômeno de cristalização não espontânea aqui observado. É importante notar, em particular, que a combinação entre espectroscopia de impedância e dos experimentos em corrente contínua mostrou-se poderosa para ajudar no monitoramento da cristalização nestes materiais vítreos.

5. Da comparação entre cristalizações convencional e assistida pelo campo elétrico, observou-se que, diferentemente do primeiro caso, os cristais obtidos com estimulação elétrica apresentaram uma morfologia ramificada (dendrítica), típica de cristalização em condições de não equilíbrio, envolvendo, segundo se conhece da literatura, reações eletroquímicas e processos electroconvectivos. Este resultado é mais uma confirmação da origem eletroquímica da cristalização não espontânea observada neste trabalho, sendo uma indicação de se tratar de um mecanismo (de nucleação e crescimento de cristais) realmente distinto ao caso da cristalização convencional.

Por fim, vale ressaltar que alguns procedimentos experimentais específicos adotados neste trabalho, resultando em observações e conclusões únicas, provavelmente podem ser estendidos a outros casos de sistemas vítreos que também apresentem o fenômeno de cristalização não espontânea induzida na presença de um campo elétrico, como nos casos já relatados na literatura e aqui referenciados.

CAPÍTULO 6

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta tese de doutorado traz o estudo sistemático que prova que vidros oxifluoroboratos de chumbo (BPP) apresentam um fenômeno de cristalização induzida sob a ação de um campo elétrico. Foi apresentada uma descrição físico-química do mesmo, onde um processo eletroquímico, associado à redução de íons chumbo, leva à nucleação de cristais da fase β -PbF₂. Alguns pontos, no entanto, podem ser melhor explorados em trabalhos futuros. A influência de três parâmetros, a saber, intensidade do campo elétrico, tempo de exposição e temperatura de tratamento, na distribuição de tamanhos e evolução da morfologia dos cristais formados, deve ser investigada também de forma sistemática. Sabe-se da literatura científica, por exemplo, que a forma dos eletrodos é dependente da intensidade da corrente que passa pelo sistema, sendo que para menores valores da mesma, a cristalização se apresenta menos densa e mais ramificada (115,116). Ainda no intuito de se obter uma camada cristalizada mais uniforme, e considerando que eletrodos de metais na forma de pasta podem ser e são geralmente não uniformes (117), deve-se considerar então, em futuros trabalhos, o uso de eletrodos metálicos evaporados sobre a superfície dos vidros. Em termos de experimentação, de fato, um experimento feito com um eletrodo evaporado de Au mostrou uma melhora substancial na distribuição dos cristais formados. Conclui-se, então, que outros metais evaporados (Ag, Al, Pt, Cu) devam também resultar, muito provavelmente, em cristalizações menos heterogêneas.

Do ponto de vista tecnológico, outro passo importante a ser dado deve ser no sentido de encontrar uma matriz vítrea na qual os cristais formados possam ter uma aplicação, por exemplo, em óptica e fotônica. Duas possibilidades imediatas são vislumbradas: (i) a adição de íons terras raras na matriz BPP e (ii) a mudança dos reagentes constituintes do vidro. Para a justificativa da primeira conjectura, deve-se considerar que vidros oxifluoroboratos baseados em PbF₂, quando dopados com érbio e sujeitos ao processo convencional de obtenção de vitrocerâmicas, geram a cristalização de nanocristais da fase β -PbF₂ dopada com os íons terra rara em questão (118,119). Como consequência deste fato, tem-se observado que, dependendo da quantidade do dopante, estes nanocristais podem evoluir para a fase Pb₄Er₃F₁₇, a qual contém ~45 % at de Er³⁺ em sua estrutura (119), o que leva a um aumento da luminescência destes nanocristais devido a estes íons. No que se refere à mudança de

composição, pode-se considerar a possibilidade de promover o fenômeno de cristalização induzida eletroquimicamente abaixo de T_g em matrizes contendo, por exemplo, BaF₂ ou CaF₂, com ou sem dopantes do tipo terras raras. Recentemente, os sistemas mencionados acima têm atraído o interesse dos pesquisadores da área de vitrocerâmicas transparentes (34,35,120,121), novamente com grande interesse em suas propriedades luminescentes.

REFERÊNCIAS

1 CALLISTER, W. D. **Fundamentals of materials science and engineering** - an interactive e-text. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2001. 552 p. ISBN 047139551X.

2 CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics** - principles for ceramic science and engineering. New York: Wiley, 1996. 544 p. ISBN 0471598739.

3 ZARZYCKI, J. Glasses and amorphous materials. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials science and technology** - a comprehensive treatment. New York: VCH Publishers Inc., 1991. v. 9. 797 p. ISBN 0895736977.

4 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Tradução de D. W. Scott e C. Massart. Cambridge: University Press, 1991. 505 p. ISBN 0521355826.

5 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p. ISBN 0854046399.

6 RAVINE, D. Glasses as solid electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38-39, n.1, p. 353-358, May/June 1980.

7 SOUQUET, J.-L. Electrochemical properties of ionically conductive glasses. **Solid State Ionics**, v. 5, p. 77-82, Oct. 1981.

8 TEKE, M.; CHADWICK, A. V. Ionic transport in fluoroborate glasses. **Materials Science Forum**, v. 239-241, p. 421-424, Dec. 1997.

9 GOPALAKRISHNAN, R.; TAN, K. L.; CHOWDARI, B. V. R.; VIJAY, A. R. X-ray photoelectron spectroscopy and ionic transport studies on lead fluoroborate glasses. **Journal of Physics D** - applied physics, v. 27, n. 12, p. 2612-2618, Dec. 1994.

10 SOKOLOV, I. A.; MURIN, I. V.; MEL'NIKOVA, N. A.; PRONKIN, A. A. Electrical properties and the structure of halogen-containing lead borate glasses: I. The $\text{PbF}_2\text{-}2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ system. **Glass Physics and Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 296-302, Sept./Oct. 2002.

11 SOKOLOV, I. A.; MURIN, I. V.; MEL'NIKOVA, N. A.; PRONKIN, A. A. Electrical properties and the structure of halogen-containing lead borate glasses: II. The $\text{PbF}_2\text{-PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ system. **Glass Physics and Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 303-308, Sept./Oct. 2002.

12 KEDING, R.; RÜSSEL, C. Oriented crystallization of fresnoite in an electric field. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft** - physical chemistry chemical physics, v. 100, n. 9, p. 1515-1518, Sept. 1996.

- 13 KEDING, R.; RÜSSEL, C. The mechanism of electrochemically induced nucleation in glass melts with the composition 2BaO·TiO₂·2.75SiO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 16-17, p. 1441-1446, June 2005.
- 14 KEDING, R.; RÜSSEL, C. Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p.136-141, Oct. 1997.
- 15 GERTH, K.; RÜSSEL, C.; KEDING, R.; SCHLEEVOIGT, P.; DUNKEN, H. Oriented crystallisation of lithium niobate containing glass ceramic in an electric field and determination of the crystallographic orientation by infrared spectroscopy. **Physics and Chemistry of Glasses - european journal of glass science and technology part b**, v. 40, n. 3, p. 135-139, June 1999.
- 16 HÖCHE, T.; KLEEBE, H.-J.; BRYDSON, R. Can fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) incorporate Ti³⁺ when crystallizing from highly reduced melts? **Philosophical Magazine A**, v. 81, n. 4, p. 825-839, Apr. 2001.
- 17 GRIER, D.; BEN-JACOB, E.; CLARKE, R.; SANDER, L. M. Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 12, p. 1264-1267, Mar. 1986.
- 18 TRIGUEROS, P. P.; CLARET, J.; MAS, F.; SAGUÉS, F. Pattern morphologies in zinc electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 312, n.1-2, p. 219-235, Aug. 1991.
- 19 BARKEY, D.; GARIK, P.; BEN-JACOB, E.; MILLER, B.; ORR, B. Growth velocity, the limiting current, and morphology selection in electrodeposition of branched aggregates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 4, p. 1044-1050, Apr. 1992.
- 20 SUN, B.; ZOU, X. W.; JIN, Z. Z. Morphological evolution in the electrodeposition of the Pb-Sn binary system. **Physical Review E**, v. 69, n. 6, p. 067202-1-067202-4, June 2004.
- 21 SUN, B.; FENG, X. M.; ZOU, X. W.; JIN, Z. Z. Multilayered microstructure of a Pb-Sn alloy coating obtained by electrochemical deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, n. 2-3, p. 175-180, Feb. 2005.
- 22 LI, G. R.; YAO, C. Z.; LU, X. H.; ZHENG, F. L.; FENG, Z. P.; YU, X. L.; SU, C. Y.; TONG, Y. X. Facile and efficient electrochemical synthesis of PbTe dendritic structures. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3306-3314, May 2008.
- 23 ABOU-KRISHA, M. M.; RAGEH, H. M.; MATTER, E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3739-3746, Apr. 2008.
- 24 ADACHI, G.; IMANAKA, N.; KANG, Z. C. **Binary rare earth oxides**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 258 p. ISBN 1402025688.
- 25 IMANAKA, N.; UEDA, T.; OKAZAKI, Y.; TAMURA, S.; ADACHI, G. Trivalent ion conduction in molybdates having Sc₂(WO₄)₃-type structure. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 1910-1913, July 2000.
- 26 IMANAKA, N.; KOBAYASHI, Y.; TAMURA, S.; ADACHI, G. Trivalent ion conducting solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 136, n. Sp. Iss., p. 319-324, Nov. 2000.

- 27 IMANAKA, N.; KIM, Y. W.; TOSHIYUKI, M.; ADACHI, G. Electrochemical Sc_2O_3 single crystal growth. **Crystal Growth & Design**, v. 3, n. 3, p. 289-290, May/June 2003.
- 28 MYULLER, R. L. **Electrical conductivity of vitreous substances**. Tradução de S. Drake e C. F. Drake. New York: Consultants Bureau, 1971. 197 p. ISBN 30610847X.
- 29 RAO, K. J. **Structural chemistry of glasses**. Oxford: Elsevier Science Ltda., 2002. 568 p. ISBN 0080439586.
- 30 SCHERER, G. W. **Relaxation in glass and composites**. USA: John Wiley & Sons, 1986. 331 p. ISBN 0471819913.
- 31 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. California: Academic Press, 1994. 570 p. ISBN 0127149708.
- 32 SOUQUET, J.-L. **Glasses, particularities, synthesis and applications**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2009. Notas de aula.
- 33 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, Oct. 1932.
- 34 BOCKER, C.; BHATTACHARYYA, S.; HÖCHE, T.; RÜSSEL, C. Size distribution of BaF_2 nanocrystallites in transparent glass ceramics. **Acta Materialia**, v. 57, n. 20, p. 5947-6268, Dec. 2009.
- 35 LAKSHMINARAYANA, G.; YANG, R.; MAO, M. F.; QIU, J. R.; KITYK, I. V. Photoluminescence of Sm^{3+} , Dy^{3+} , and Tm^{3+} -doped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 52-54, p. 2668-2673, Dec. 2009.
- 36 NAKAYAMA, H.; OHTA, S.-I.; ONOZUKA, I.; NAKAHARA, Y.; ISHII, K. Direct crystallization of amorphous molecular systems prepared by vacuum deposition: x-ray studies of phenyl halides. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 77, n. 6, p. 1117-1124, June 2004.
- 37 ABE, Y.; ARAHORI, T.; NARUSE, A. Crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass below glass-transition temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 11-12, p. 487-490, Nov. 1976.
- 38 ABE, Y. Abnormal characteristics in crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass. **Nature**, v. 282, n. 5734, p. 55-56, Nov. 1979.
- 39 CHRYSOSIKOS, G. D.; KAPOUTSIS, J. A.; KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; PAPPIN, A. J. Lithium-sodium metaborate glasses: structural aspects and vitrification chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, n. 1-2, p. 92-105, Jan. 1994.
- 40 GRINCOURT, Y.; COPPO, D.; SOUQUET, J.-L.; DUCLOT, M. Impedance spectroscopy applied to annealing effects on glassy AgPO_3 : sub T_g surface crystallisation and glass relaxation. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 36, n. 3, p. 123-126, June 1995.

- 41 SHEN, J.; GREEN, D. J.; TRESSLER, R. E.; SHELLEMAN, D. L. Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 324, n. 3, p. 277-288, Sept. 2003.
- 42 REIS, S. T.; KIM, C.-W.; BROW, R. K.; RAY, C. S. Deformation, stress relaxation, and crystallization of lithium silicate glass fibers below the glass transition temperature. **Journal of Materials Science**, v. 39, n 21, p. 6539-6549, Nov. 2004.
- 43 LI, G. R.; LU, X. H.; QU, D. L.; YAO, C. Z.; ZHENG, F. L.; BU, Q.; DAWA, C. R.; TONG, Y. X. Electrochemical growth and control of ZnO dendritic structures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 6678-6683, May 2007.
- 44 GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. Properties and structure of PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 3, p. 1127-1131, Aug. 1989.
- 45 SHELBY, J. E. Properties of lead fluorosilicate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 10, p. 551-554, Oct. 1985.
- 46 GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. Lead fluoroborate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 9, p. 4450-4453, Nov. 1988.
- 47 PAN, Z.; HENDERSON, D. O.; MORGAN, S. H. A raman investigation of lead haloborate glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 3, p. 1767-1774, Aug. 1994.
- 48 SOUZA FILHO, A. G.; GUEDES, I.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; CUSTÓDIO, M. C. C.; LEBULLENGER, R. M.; HERNANDES, A. C. Raman spectroscopy study of high B₂O₃ content lead fluoroborate glasses. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n. 7, p. 525-529, July 1999.
- 49 WANG, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; TSUGARU, T. X-ray photoelectron spectroscopic study of lead fluoroborate glasses. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, n. 4, p. 421-423, Apr. 1989.
- 50 SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A.; CUSTÓDIO, M. C. C.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A. C. Optical properties of Sm³⁺ doped lead fluoroborate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 9, p. 1535-1542, Sept. 2000.
- 51 COURROL, L. C.; KASSAB, L. R. P.; CACHO, V. D. D.; TATUMI, S. H.; WETTER, N. U. Lead fluoroborate glasses doped with Nd³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, p. 101-105, May 2003.
- 52 KASSAB, L. R. P.; COURROL, L. C.; SERAGIOLI, R.; WETTER, N. U.; TATUMI, S. H.; GOMES, L. Er³⁺ laser transition in PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 94-97, Nov. 2004.
- 53 PISARSKA, J.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; DOMINIAK-DZIK, G.; GORYCZKA, T.; PISARSKI, W. A. Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1-2, p. 223-225, Feb. 2008.

- 54 NGAI, K. L. Absence of difference between ^{11}B nuclear spin relaxation and Li ion conductivity relaxation in $(\text{LiCl})_{0.6}-(\text{Li}_2\text{O})_{0.7}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1.0}$ superionic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 162, n. 3, p. 268-274, Sept. 1993.
- 55 VEERABHADRA RAO, A.; LAXMIKANTH, C.; APPA RAO, B.; VEERAI AH, N. Dielectric relaxation and a.c. conduction phenomena of $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with FeO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 11, p. 2263-2274, Nov. 2006.
- 56 VEERABHADRA RAO, A.; SRINIVASA REDDY, M.; RAVI KUMAR, V.; VEERAI AH, N. Dielectric dispersion in $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glass system doped with Cr_2O_3 . **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 45, n. 1, p. 926-934, Nov. 2007.
- 57 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy** - emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p. ISBN 0471831220.
- 58 JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London: Chelsea Dielectric Press, 1983. 396 p. ISBN 0950871109.
- 59 BÖTTCHER, C. J. F.; BORDEWIJK, P. **Theory of electric polarization**. Amsterdam: Elsevier, 1978. v. 2. 561 p. ISBN 0444415793.
- 60 KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids** - with emphasis on physical concepts of electronic processes. California: Elsevier Academic Press, 2004. 581 p. ISBN 0123965616.
- 61 DYRE, J. C. The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, Sept. 1988.
- 62 DYRE, J. C.; SCHRØDER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 873-892, July 2000.
- 63 VANDERSCHUEREN, J.; GASLOT, J. Field-induced thermally stimulated currents. In: BRAÜNLICH, P. **Topics in applied physics** - thermally stimulated relaxation in solids. v. 37. Berlin: Springer, 1979. cap. 4, p. 135-223. ISBN 0387095950.
- 64 DANIEL, V. V. **Dielectric relaxation**. London: Academic Press, 1967. 281 p. ISBN 0122019504.
- 65 BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657-2670, Dec. 1969.
- 66 HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**. New York: Wiley - Interscience, 1990. 566 p. ISBN 0471618217.
- 67 IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, Mar. 1990.

68 FLETCHER, J. G.; WEST, A. R.; IRVINE, J. T. S. The ac impedance response of the physical interface between yttria-stabilized zirconia and YBa₂Cu₃O_{7-x}. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 8, p. 2650-2654, Aug. 1995.

69 GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, J.-C.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F.; DELGADO, A. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062-1073, Sept. 2003.

70 BISQUERT, J. Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 24, p. 5360-5364, Dec. 2003.

71 ASHCROFT, N. W.; Mermin, N. D. **Solid state physics**. Philadelphia: CBS Publishing Asia Ltd., 1976. 826 p. ISBN 0030839939.

72 HOLLAS, J. M. **Modern spectroscopy**. 4th ed. England: John Wiley & Sons, Ltd., 2004. 452 p. ISBN 9780470844168.

73 SALA, O. **Fundamento da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. 223 p.

74 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986. 814 p. ISBN 0471884774.

75 DELBEN, J. R. J. **Estudo de propriedades térmicas, mecânicas e ópticas de vidros fluorocloroindatos**. 2000. 113 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2000.

76 NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, L. A.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 40-42, p. 3296-3308, Oct. 2005.

77 JOHNSON, D., **ZView**: versão 3.2. Southern Pines: Scribner Associates, Inc., 2009. Disponível em: <<http://www.scribner.com/zplot-and-zview-for-windows-software-downloads.html>>. Acesso em: 9 abr. 2010.

78 SOUZA, J. E. **Estudo das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de espectroscopia de impedância**. 2005. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

79 MEERA, B. N.; SOOD, A. K.; CHANDRABHAS, N.; RAMAKRISHNA, J. Raman study of lead borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, n. 3, p. 224-230, Dec. 1990.

80 ZAHRA, A.-M.; ZAHRA, C. Y.; PIRIOU, B. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 155, n. 1, p. 45-55, Mar. 1993.

81 HARDER, U.; REICH, P.; WILLFAHRT, M. Infrared reflection measurements of lead borate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 349, p. 297-300, Apr. 1995.

- 82 KONIJNENDIJK, W. L.; VERWEIJ, H. Structural aspects of vitreous $\text{PbO}-2\text{B}_2\text{O}_3$ studied by raman scattering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 9-10, p. 459-460, Sept. 1976.
- 83 OPUS spectroscopy software version 6. **Manual I** - application and measurement software. Ettlingen: Bruker Optics, 2006, 456 p.
- 84 KNOBLOCHOVA, K.; TICHA, H.; SCHWARZ, J.; TICHY, L. Raman spectra and optical properties of selected $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses. **Optical Materials**, v. 31, n. 6, p. 895-898, Apr. 2009.
- 85 CHENG, Y.; XIAO, H. N.; GUO, W. M.; GUO, W. M. Structure and crystallization kinetics of $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1341-1347, Sept. 2007.
- 86 KONIJNENDIJK, W. L.; STEVELS, J. M. The structure of borate glasses studied by raman scattering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 18, n. 3, p. 307-331, Nov. 1975.
- 87 DIMESSO, L.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A.; FABENI, P.; PAZZI, G. P. The crystallization behaviour of bismuth germanate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 4215-4219, Aug. 1991.
- 88 OPREA, I. L.; HESSE, H.; BETZLER, K. Optical properties of bismuth borate glasses. **Optical Materials**, v. 26, n. 3, p. 235-237, Aug. 2004.
- 89 SHI, D.-M.; ZHANG, Q.-Y.; YANG, G.-F.; LIU, Y.-H.; JIANG, Z.-H. Tm^{3+} -doped $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}(\text{PbF}_2)$ glasses for 1.47- μm optical amplifications. **Chinese Physics Letters**, v. 23, n. 2, p. 478-481, Feb. 2006.
- 90 KONIJNENDIJK, W. L. The structure of borosilicate glasses. **Philips Research Reports Supplements**, n. 1, 1975, 243 p.
- 91 SOKOLOV, I. A.; MURIN, I. V.; NARAEV, V. N.; PRONKIN, A. A. On the nature of current carriers in alkali-free glasses based on silicon, boron, and phosphorus oxides. **Glass Physics and Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 454-468, Sept./Oct. 1999.
- 92 KENNEDY, J. H.; MILES, R.; HUNTER, J. Solid electrolyte properties and crystal forms of lead fluoride. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, n. 11, p. 1441-1446, Nov. 1973.
- 93 SANCHES, R. C.; ACÁCIO, M. A.; ARAÚJO, E. B.; HERNANDES, A. C. Propriedades estruturais e térmicas de vidros $50\text{B}_2\text{O}_3-35\text{PbO}-15\text{PbF}_2$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat), 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos...** Foz do Iguaçu: 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-102-106.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2009.
- 94 REID, W. B.; WEST, A. R. Atmospheric attack on lithium silicate glass. **Solid State Ionics**, v. 28-30, n. 1, p. 681-686, Sept. 1988.
- 95 KENNEDY, J. H.; MILES, R.; HUNTER, J. Solid electrolyte properties and crystal forms of lead fluoride. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, n. 11, p. 1441-1446, Nov. 1973.

96 CARR, V. M.; CHADWICK, A. V.; SAGHAFIAN, R. The electrical conductivity of PbF₂ and SrCl₂ crystals at high temperatures. **Journal of Physics C - solid state physics**, v. 11, n. 15, p. L637-L641, Aug. 1978.

97 JONES, D. A. Growth of lead fluoride crystals from the melt. **Proceedings of the Physical Society - section b**, v. 68, n. 3, p. 165-170, Mar. 1955.

98 RÜSSEL, C. Oriented crystallization of glass. a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 212-218, Oct. 1997.

99 GUTZOW, I.; DOBREVA, A.; RÜSSEL, C.; DURSCHANG, B. Kinetics of vitrification under hydrostatic pressure and under tangential stress. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 215, n. 2, p. 313-319, July. 1997.

100 M'PEKO, J.-C.; DE SOUZA, M. F. Ionic transport in polycrystalline zirconia and Frenkel's space-charge layer postulation. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 4, p. 737-739, July 2003.

101 ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Chemical principles - the quest for insight**. 4th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2008. ISBN 0716773554.

102 BELLIDO, J. D. A.; DE SOUZA, J. E.; M'PEKO, J.-C.; ASSAF, E. M. Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A - general**, v. 358, n. 2, p. 215-223, May 2009.

103 M'PEKO, J.-C.; PAZ, F. Y.; MIR, M.; DE SOUZA, M. F. Electromigration and charge carrier density *versus* free lattice volume effects in doped zirconia ceramics. **Physica Status Solidi (b)**, v. 241, n. 13, p. 2898-2904, Nov. 2004.

104 PORTELA, K. F.; RATTMANN, K. R.; DE SOUZA, G. P.; GARCIA, C. M.; CANTÃO, M. P.; MUCILLO, R. Characterization of $\alpha \leftrightarrow \beta$ PbF₂ phase transition by several techniques. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 13, p. 3263-3268, July 2000.

105 ZALLEN, R. The percolation model. In: _____. **The physics of amorphous solids**. New York: Wiley, 1983. cap. 4, p. 135-204. ISBN 0471019682.

106 MCLACHLAN, D. S.; BLASZKIEWICZ, M.; NEWNHAM, R. E. Electrical resistivity of composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 8, p. 2187-2203, Aug. 1990.

107 M'PEKO, J.-C.; SPAVIERI JR., D. L.; DA SILVA, C. L.; FORTULAN, C. A.; DE SOUZA, D. P. F.; DE SOUZA, M. F. Electrical properties of zircônia-alumina composites. **Solid State Ionics**, v. 156, n. 1-2, p. 59-69, Jan. 2003.

108 CAI, Y.; THORPE, M. F. Floppy modes in network glasses. **Physical Review B**, v. 40, n. 15, 10535-10542, Nov. 1989.

109 THORPE, M. F. Bulk and surface floppy modes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 182, n. 1-2, p. 135-142, Mar. 1995.

-
- 110 AVRAMOV, I.; KEDING, R.; RÜSSEL, C. Crystallization kinetics and rigidity percolation in glass-forming melts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 272, n. 2-3, p. 147-153, Aug. 2000.
- 111 AVRAMOV, I.; KEDING, R.; RÜSSEL, C.; KRANOLD, R. Precipitate particle size distribution in rigid and floppy networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 278, n. 1-3, p. 13-18, Dec. 2000.
- 112 FLEURY, V.; KAUFMAN, J. H.; HIBBERT, D. B. Mechanism of a morphology transition in ramified electrochemical growth. **Nature**, v. 367, n. 6462, p. 435-438, Feb. 1994.
- 113 FLEURY, V. Branched fractal patterns in non-equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth. **Nature**, v. 390, n. 6656, p. 145-148, Nov. 1997.
- 114 GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; BÖRZSÖNYI, T.; WARREN, J. A.; DOUGLAS, J. F. A general mechanism of polycrystalline growth. **Nature Materials**, v. 3, n. 9, p. 645-650, Sept. 2004.
- 115 FLEURY, V.; KAUFMAN, J. H.; HIBBERT, D. B. Mechanism of a morphology transition in ramified electrochemical growth. **Nature**, v. 367, n. 6462, p. 435-438, Feb. 1994.
- 116 ROSSO, M.; CHASSAING, E.; FLEURY, V.; CHAZALVIEL, J. N. Shape evolution of metals electrodeposited from binary electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 559, p. 165-173, Nov. 2003.
- 117 REID, W. B.; LACHOWSKI, E. E.; WEST, A. R. Electrode contacts for alternating current impedance measurements on lithium silicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 31, n. 3, p. 103-108, June 1990.
- 118 ZENG, F.; REN, G.; QIU, X.; YANG, Q.; CHEN, J. The effect of PbF₂ content on the microstructure and upconversion luminescence of Er³⁺-doped SiO₂-PbF₂-PbO glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 29, p. 3428-3432, July 2008.
- 119 BEGGIORA, M.; REANEY, I. M.; ISLAM, M.S. Structure of the nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 3, p. 467-469. July 2003.
- 120 QIAO, X.; FAN, X.; WANG, J.; WANG, M. Luminescence behavior of Er³⁺ ions in glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 5, p. 357-363, Mar. 2005.
- 121 QIAO, X.; FAN, X.; WANG, M. Luminescence behavior of Er³⁺ in glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 3, p. 211-214, Aug. 2006.

ANEXO A: Artigos referentes ao trabalho de doutoramento

APPLIED PHYSICS LETTERS **91**, 064105 (2007)

Electrochemically induced crystallization in lead fluoroborate glasses below the glass transition temperature

José Ezequiel De Souza, Jean-Claude M'Peko,^{a)} and Antonio Carlos Hernandes
*Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC), Instituto de Física de São Carlos (IFSC),
Universidade de São Paulo (USP), C. Postal 369, CEP 13560-970 São Carlos, São Paulo, Brazil*

(Received 16 June 2007; accepted 6 July 2007; published online 8 August 2007)

Lead fluoroborate ($\text{BO}_{1.5}\text{-PbO-PbF}_2$) glasses were prepared by melt quenching and studied here in terms of (micro)structural and electrical properties. The results show that electrochemically induced surface crystallization may also occur below the glass transition temperature. As previously proposed elsewhere and shown here, occurrence of this phenomenon arose from a field-induced redox reaction at the electrodes, followed by crystallite nucleation. Once nucleated, growth of $\beta\text{-PbF}_2$ crystallites, with the indication of incorporating reduced lead ions (Pb^+), was both (micro)structurally and electrically detectable and was analyzed. In particular, the authors introduce a procedure combining impedance spectroscopy and polarization/depolarization techniques to also monitor this phenomenon. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2767196]

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **103**, 044908 (2008)

Fluoride-modified electrical properties of lead borate glasses and electrochemically induced crystallization in the glassy state

Jean-Claude M'Peko,^{1,a)} José E. De Souza,¹ Seila S. Rojas,¹ and Antonio C. Hernandes¹
*¹Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC), Instituto de Física de São Carlos (IFSC),
Universidade de São Paulo (USP), C. Postal: 369, CEP: 13560-970 369 São Carlos, São Paulo, Brasil*

(Received 29 August 2007; accepted 21 December 2007; published online 26 February 2008)

Lead fluoroborate glasses were prepared by the melt-quenching technique and characterized in terms of (micro)structural and electrical properties. The study was conducted on as prepared as well as temperature- and/or electric field-treated glass samples. The results show that, in the as-prepared glassy-state materials, electrical conductivity improved with increasing the PbF_2 glass content. This result involves both an increase of the fluoride charge carrier density and, especially, a decrease of the activation energy from a glass structure expansion improving charge carrier mobility. Moreover, for the electric field-treated glass samples, surface crystallization was observed even below the glass transition temperature. As previously proposed in literature, and shown here, the occurrence of this phenomenon arose from an electrochemically induced redox reaction at the electrodes, followed by crystallite nucleation. Once nucleated, growth of $\beta\text{-PbF}_2$ crystallites, with the indication of incorporating reduced lead ions (Pb^+), was both (micro)structurally and electrically detectable and analyzed. The overall crystallization-associated features observed here adapt well with the floppy-rigid model that has been proposed to further complete the original continuous-random-network model by Zachariassen for closely addressing not only glasses' structure but also crystallization mechanism. Finally, the crystallization-modified kinetic picture of the glasses' electrical properties, through application of polarization/depolarization measurements originally combined with impedance spectroscopy, was extensively explored. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2885342]

Available online at www.sciencedirect.com

The ScienceDirect logo, consisting of a stylized cluster of dots above the text "ScienceDirect".

Scripta Materialia 60 (2009) 133–136

www.elsevier.com/locate/scriptamat

Is the electrochemically-induced crystallization in lead oxifluoroborate glasses indeed an electrode- or/and an electric field-promoted phenomenon?

J.-C. M'Peko,* J.E. De Souza and A.C. Hernandes

Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC), Instituto de Física de São Carlos (IFSC),
Universidade de São Paulo (USP), C. Postal: 369, CEP, 13560-970 São Carlos/SP, Brazil

Received 30 July 2008; revised 10 September 2008; accepted 10 September 2008
Available online 12 October 2008

While evidence of ion reduction at the cathode has been given, proof of anode activity, in order to account completely for the redox-type electrochemical mechanism so far postulated to originate the electric field-induced non-spontaneous crystallization observed in glasses, is still lacking. This study demonstrates that direct contact of both cathode and anode electrodes with the material is mandatory to promote crystal nucleation. The electrochemical process of concern is established here to involve a solid-state process, electrolytic in nature.

© 2008 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Bulk amorphous materials; Crystallization; Electrical properties; Electrochemistry

DE SOUZA, J. E.; ROJAS, S. S.; M'PEKO, J.-C.; HERNANDES, A. C. Evidence of fluoride oxidation for development of the electrochemically-induced crystallization observed in lead oxifluoroborate glasses. Submetido ao **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2010.

Abstract

This work reports on a distinct experimental procedure conceived to closely approach the question of development of crystallization in lead oxifluoroborate glasses in presence of an electric field. After proposing earlier that this phenomenon should involve occurrence of redox-type electrochemical reactions occurring at the electrodes, it was in fact recently shown that a direct contact of the glasses with both the cathode and anode revealed also essential, provided that crystallization did not develop when ions migration to these electrodes became frustrated. The present study demonstrates that, even in Pt,Ag/Glass/YSZ:PbF₂/Ag,Pt-type electrochemical cells subjected to electric field action, where YSZ:PbF₂ represents composite-like mixtures (formed by Y₂O₃-doped ZrO₂ and PbF₂) placed between the glass and anode, crystallization was observable in given cases. In summary, supported by (micro)structural and electrical characterizations, clear evidence is here provided that, besides Pb²⁺ reduction at the cathode, crystallization really involved simultaneous F⁻ oxidation at the anode, completing thus the whole redox electrochemical reaction so far postulated. In these cases, F⁻ migration to the anode was achievable following PbF₂ percolative-like paths through the YSZ:PbF₂ mixtures.

Keywords: Lead oxifluoroborate glasses; Electrical properties; Electrochemically-induced crystallization; Fluoride percolation threshold.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)