

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

UM ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO CÁLCIO-VANÁDIO-FOSFATO

MAYARA PEREIRA CERRUTI

**SÃO CARLOS -SP
2022**

UM ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO CÁLCIO-VANÁDIO-FOSFATO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientador: M.Sc. Ricardo Felipe Lancelotti

São Carlos-SP

2022



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Mayara Pereira Cerruti

RA: 744415

TÍTULO: Um estudo do sistema vítreo $\text{CaO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

CO-ORIENTADOR(A): Me. Ricardo Felipe Lancelotti

DATA/HORÁRIO: 20/04/2022, 9h40

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto	9	9
Dra. Laís Dantas Silva	10	10
Média	9,5	9,5

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto e Dra. Laís Dantas Silva e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

E.D. Zanotto

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

DEDICATÓRIA

Por todo carinho, afeto, dedicação, amor, suporte que meus pais me deram durante toda caminhada para chegar até aqui, com muita gratidão dedico essa monografia a eles. Os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus maravilhosos pais, Ana e Ronei, meu querido irmão Igor, por todo apoio, ajuda e amor incondicional. Pela compreensão da minha constante ausência, e as infinitas ligações para me acalmar mesmo à distância, foram peças fundamentais para a finalização desse trabalho e desse ciclo tão especial, porém difícil.

À minha querida avó Ivanira (*in memória*), e a todos os meus familiares que sempre acreditaram e me incentivaram.

Ao Alec, que foi mais que um porto seguro, mas meu grande incentivador e motivador, que me ajudou a me reencontrar e seguir sempre que pensava em desistir, que ouviu todos meus ensaios pré-apresentações mesmo odiando materiais.

Ao professor Edgar, minha gratidão por ser o responsável por me inserir na área de pesquisa, e ter durante anos me instruído e orientado, colaborando diretamente para minha formação em engenharia de materiais e vida profissional.

Ao Ricardo, que passou de coorientador para um amigo, que dividiu comigo seus conhecimentos, e suportou todas minhas reclamações, e sempre me incentivou quando pensei que não conseguiria continuar.

Ao Rodrigo, que dividiu sempre comigo seus conhecimentos e sua amizade. Sendo sempre um grande incentivador e conselheiro quando eu supunha que não tinha mais saídas e opções.

À Laís, à Marina, à Geovana, ao Daniel e a todos meus queridos colegas do LaMaV, que contribuíram e contribuem até hoje na minha formação, que compartilharam risadas e angústias, cafés e ciência.

Aos meus colegas de curso e de profissão, Yan, Matheus, Laura, Jaqueline, Hugo e todos materiamigos que durante anos compartilhamos experiências, conhecimentos, momentos no quiosque da materiais, frustrações, angústias e felicidades. Esses anos todos só foram tão incríveis porque tive vocês ao meu lado. Obrigada por todas madrugadas que vivamos juntos, por todas as risadas e momentos únicos que tivemos, sem o suporte e a vossa ajuda eu jamais teria conseguido.

À Universidade Técnica Clausthal, pelo fornecimento de dados, materiais e o fomento que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa que possibilitou a realização deste trabalho. Principalmente ao Prof. Joachim Deubener, e ao M.Sc. Raschid Muhadrama, por toda ajuda, supervisão e ensinamentos durante longas reuniões, que dedicaram seus preciosos tempos para a realização deste trabalho E à Polina Notina, que me ajudou em toda parte laboratorial tornando possível essa monografia ser realizada em um prazo tão curto. Ao Roger que me deu todo apoio e *insights* quando eu acreditava que não conseguiria defender a tempo. Dankeschön, ohne Sie wäre diese Studie nicht möglich gewesen.

Aos meus *roommates* e amigos que compartilharam o lar, as frustrações, vitórias e derrotas, e se tornaram minha família e acolhimento na Alemanha quando o 7 x 1 parecia ser eterno. Flávia, Maria, Anton, Ankit e Agnes, muito obrigada por suportarem meus dramas, e serem um incentivo diário e suporte nas situações mais adversas que enfrentei longe de casa.

Aos meus queridos professores, responsáveis por eu me apaixonar por esse curso e enxergar materiais no meu dia a dia. Obrigada! Os senhores foram os responsáveis por construir toda a base de conhecimento técnico e social para a elaboração deste trabalho; despertaram e incentivaram em mim uma capacidade que eu nem imaginava ter. Para aqueles professores que duvidaram da minha capacidade de me tornar engenheira um dia, e incentivaram deixar o curso, os senhores foram um combustível adicional quando pensei em desistir, sou grata, pois 5 anos depois poder dizer os senhores estavam errados.

A todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado, e sendo suporte para chegar ao final.

RESUMO

No presente trabalho de conclusão de curso, foi realizado um estudo das mudanças de propriedades que a adição de vanádio no sistema P_2O_5 -CaO- V_2O_5 pode provocar. Espera-se uma alteração não linear de uma propriedade do vidro devido à mistura de diferentes formadores de rede vítrea no sistema fosfato de cálcio e vanadato de cálcio. Em vista que não há muitos estudos sobre o efeito de formador de vidro misto como propriedades mecânicas e térmicas para este sistema, foram estudados, módulo elástico, microdureza para o material, mantendo a fração molar de cálcio constante, mas com diferentes razões V_2O_5 - P_2O_5 , para preencher esta lacuna. Além disso, foram exploradas propriedades térmicas para fornecer uma base de dados desses vidros. As medições foram flanqueadas por espectroscopia Raman e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X para atribuir pontos de inflexão dessas propriedades na dependência da razão V_2O_5 - P_2O_5 para sua origem estrutural e estado químico. Foi possível verificar haver uma mudança não-linear nas propriedades do sistema com o acréscimo de vanádio e que o sistema permanece vítreo até 40%mol de V_2O_5 .

Palavras-chave: Vidros; Efeito de formador de vidro misto; Fosfato-vanadato; Cálcio-Vanádio-Fosfato.

ABSTRACT

In the present work, a study was carried out on the property changes that the addition of vanadium in the P_2O_5 -CaO- V_2O_5 system can cause. A non-linear change of a glass property due to the mixing of different glass formers in the system calcium-phosphate and calcium-vanadate is expected. There are very few reports on the mixed glass former effect in terms of mechanical and thermal properties for this system. To fill this gap, elastic constants, and micro-hardness, were studied in glasses of the constant molar fraction of calcium but of different V_2O_5 -to- P_2O_5 ratios. In addition, measurements were flanked by Raman Spectroscopy and X-ray photo-electron spectroscopy to assign points of inflection of these properties in dependence on the V_2O_5 -to- P_2O_5 ratio to their structural origin and chemical state. There is a non-linear change in the properties of vanadium increasing in the system. The system remains vitreous up to 40 mol% V_2O_5 .

Keywords: Glass; Mixed Glass Former Effect; Vanadate-Phosphate; Calcium-Vanadate-Phosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Diagrama esquemático volume específico-temperatura para uma substância formadora de vidros. Fonte: (CASSAR, 2014). 4
- Figura 2:** Estrutura esquemática de SiO_2 (a) Um vidro e (b) um cristal.. Fonte: (CAO et al., 2014). 6
- Figura 3:** a) Estrutura do fosfato PO_4 b) Estrutura molecular P_4O_{10} . Em preto estão representados os átomos de fósforo e em cinza os átomos de oxigênioFonte: (VARSHNEYA, 2013) 9
- Figura 4:** Terminologia dos tetraedros de fosfato.Fonte: (STEFAN et al., 2012) 10
- Figura 5:** Vista em perspectiva de duas camadas de V_2O_5 . (As forças de van der Waals foram omissas para uma melhor visualização da estrutura. Fonte: (TADEU CESTAROLLI; MARIA GUERRA, 2021) 11
- Figura 6:** Polimorfos do V_2O_5 .Fonte: (TADEU CESTAROLLI; MARIA GUERRA, 2021) 12
- Figura 7:** Pós prontos para a análise de ICP-OES armazenados e identificados. 19
- Figura 8:** Fotos do equipamento do DSC convencional 404 F3 Pegasus, utilizado nas medidas. a) Equipamento completo. b) Interior do equipamento com o cadinho de referência e o cadinho contendo a amostra a ser medida. 20
- Figura 9:** Curva de DSC. Fluxo de calor em função da temperatura demonstrando a obtenção das temperaturas características de transição vítrea, T_{onset} e T_{peak} . Fonte: (AL-MUKADAM et al., 2020). 20
- Figura 10:** Fotografia do setup do microscópio Raman confocal Senterra Bruker Optik GmbH, utilizado para as análises estruturais do sistema. 22
- Figura 11:** Representação esquemática do processo XPS.Fonte: (GONÇALVES, 2003). 23
- Figura 12:** Gráfico esquemático do ciclo de medida considerando o comportamento da profundidade da indentação. Fonte: (MACHADO; DE GODOY; ANDRADE, [s.d.]) 24
- Figura 13:** Esquema da seção transversal de uma penetração Vickers, considerando o ciclo de medição do comportamento da profundidade de indentação. Fonte: (ISO 14577-1, 2015) 25
- Figura 14:** Foto do Equipamento Zwick/Roll 72.5 utilizado nos ensaios de Dureza

Martens.	25
Figura 15: Fotografia do microscópio digital laser scanning (Keyence, modelo VK-9710)	26
Figura 16: Equipamento ultrasonic path length (ECHOMETER Karl Deutch, Hürth, Germany).	27
Figura 17: Representação gráfica da composição química no ternário P ₂ O ₅ -CaO-V ₂ O ₅ (traços de alumina foram negligenciados).	30
Figura 18: Espectro geral contendo as estruturas principais presentes na amostra V30.	33
Figura 19: Espectro detalhado do pico de fósforo na amostra V30.	34
Figura 20: Espectro detalhado do Pico de Cálcio da amostra V30	34
Figura 21: Espectro detalhado do Pico de Carbono na amostra V30	35
Figura 22: Espectro detalhado do pico de Oxigênio (1s) e Vanádio (2p _{3/2}) e (2p _{1/2}) da amostra V30.	35
Figura 23: Valores de Tonset (K) versus a razão (V/V+P) obtidos nas diferentes taxas de resfriamento aplicadas no conjunto de amostras.	37
Figura 24: Curva de DSC da amostra V0 nas diferentes taxas de aquecimento	38
Figura 25: Curva de DSC da amostra V5 nas diferentes taxas de aquecimento	39
Figura 26: Curva de DSC da amostra V10 nas diferentes taxas de aquecimento	39
Figura 27: Curva de DSC da amostra V15 nas diferentes taxas de aquecimento	40
Figura 28: Curva de DSC da amostra V20 nas diferentes taxas de aquecimento	40
Figura 29: Curva de DSC da amostra V25 nas diferentes taxas de aquecimento	41
Figura 30: Curva de DSC da amostra V30 nas diferentes taxas de aquecimento	41
Figura 31: Curva de DSC da amostra V35 nas diferentes taxas de aquecimento	42
Figura 32: Curva de DSC da amostra V40 nas diferentes taxas de aquecimento	42
Figura 33: Tonset, Tpeak e Tend do sistema P ₂ O ₅ -CaO-V ₂ O ₅ versus a razão (V/V+P) para a mesma taxa de aquecimento (10 K/min).	43
Figura 34: Valores obtidos para o módulo elástico dos vidros calculados a partir dos dados obtidos no ensaio de ultrasound.	45
Figura 35: Valores obtidos para o módulo elástico dos vidros calculados a partir dos dados obtidos no ensaio de ultrasound.	46
Figura 36: Dureza Vickers calculada utilizando as diagonais das impressões após a microindentação do material	46
Figura 37: Imagem das impressões deixadas nas amostras após o ensaio de	

dureza Martens. (a)V0, (b) V10, (c)V15, (d) V20, (e) V25, (f) V30, (g) V35, (h) V40.48

Figura 38: Comparação da Dureza Vickers com a Dureza Martens em Gpa 49

Figura 39: Espectro da Espectroscopia Raman utilizado para analisar os vidros com diferentes porcentagens de Vanádio. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado do ensaio de ICP - OES para os óxidos envolvidos no ternário	29
Tabela 2: Óxidos normalizados para o sistema de interesse.	30
Tabela 3: Aumento da Razão Vanádio no sistema e respectiva incerteza associada	32
Tabela 4: Valores obtidos de Tonset durante o ensaio de DSC nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 O QUE SÃO VIDROS?	3
2.2 TRANSIÇÃO VÍTREA	4
2.3 COMO OBTER MATERIAIS VÍTREOS?	5
2.4 ESTRUTURA VÍTREA	6
2.4.1 Formadores de Vidros Óxidos	7
2.4.1.1 Vidros Fosfatos	8
2.4.1.2 Vidros Vanadatos	11
2.4.2 Modificadores	12
2.5 TEMPERATURA FICTÍCIA	13
2.6 VISCOSIDADE	13
2.7 RELAXAÇÃO ESTRUTURAL	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 OBTENÇÃO DO VIDRO	17
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
3.2.1 Corte e Polimento para Espectroscopia Raman	17
3.2.2 Corte e Polimento para Propriedades Mecânicas	18
3.2.3 Produção de Pós para Análise de ICP — OES	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	19
3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	21
3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	21
3.5.1 Espectroscopia Raman	21
3.5.2 XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica De Raios-X)	22
3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	23
3.6.1 Dureza Martens	24
3.6.2 Dureza Vickers	26
3.7 PROPRIEDADES ELÁSTICAS	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	29
4.1.1 ICP – OES	29
4.1.2 XPS	32
	17

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	36
4.3 PROPRIEDADES ELÁSTICAS	44
4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	49
4.5.1 Espectroscopia Raman	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O elemento fósforo é de longa data conhecido devido às diversas aplicações. Para sistemas vítreos, o P_2O_5 , é largamente utilizado como formador de redes vítreas. Os vidros de P_2O_5 , possuem importantes propriedades físicas, que possibilitam que sejam candidatos a aplicações como filmes finos, vitrificação de resíduos radioativos, entre outros (RAO et al., 2009). Ao adicionar óxidos de metais de transição em vidros fosfatos, cria-se a possibilidade desses vidros exibirem propriedades magnéticas e de semicondução (YAHIA et al., 2009).

Por outro lado, o pentóxido de vanádio, V_2O_5 , também é um elemento formador de vidro. Ele é frequentemente utilizado em binários e ternários vítreos porque exibe um efeito semicondutor. A adição de vanádio pode aumentar o efeito de semicondução aumentando a aplicação de alguns sistemas vítreos que contém vanádio (KHATTAK; MEKKI; WENGER, 2009). Essas propriedades que o vanádio pode agregar no sistema vítreo estão correlacionadas com a presença de vários estados de oxidação do íon na matriz vítrea (MERCIER et al., 2002).

Conhecendo as propriedades do P_2O_5 e a possibilidade de aprimorá-las com a adição do V_2O_5 como metal de transição, o sistema em questão P_2O_5 -CaO- V_2O_5 , foi escolhido para ser investigado, acompanhando mudanças estruturais e de algumas propriedades como dureza, temperatura de transição vítrea, módulo elástico, quando a porcentagem em mol de vanádio no sistema aumenta.

As mudanças as quais o sistema sofre ao aumentar a porcentagem de vanádio, porém mantendo CaO (modificador) constante, possui um grande interesse na ciência dos vidros. Isso se dá, devido ao sistema ser composto por dois formadores de rede. Assim, ele exibe um fenômeno até então ainda não resolvido, e com poucos dados na literatura, o efeito de formador de vidro misto, também conhecido como MGFE (do inglês, *The Mixed Glass Former Effect*).

Esse fenômeno é definido como a mudança não-linear e não-aditiva com a mudança na fração do formador de vidro, mantendo o modificador constante. Assim, é possível descrever essa mudança não linear de uma propriedade de vidro devido à mistura de diferentes formadores (CHRISTENSEN et al., 2012).

Desta forma, o V_2O_5 também um formador de rede, é possível formar vidros de fosfato de vanádio com alto teor desse íon de metal de transição levando a propriedades semicondutoras e de condutividade iônica. Com base em sua

capacidade de salto de elétrons entre íons V de diferentes valências e obter suas propriedades atrativas (DUTTA; FAHMY; PEGG, 2005).

Tricote et al. (2004) mostraram que a quantidade total de íons V^{4+} é muito pequena em baixas concentrações de V_2O_5 e permanece constante até atingir uma certa quantidade de V_2O_5 no vidro, logo se conduz a necessidade de adicionar abundantes quantidades de vanádio para obtermos as propriedades desejadas.

Portanto, como o vanádio parece mudar sua coordenação em correlação com a quantidade de V_2O_5 na matriz vítrea, o MGFE deve influenciar as propriedades do volume do vidro. Entretanto, ainda há poucos relatos sobre MGFE de diferentes propriedades de vidro. Para preencher esta lacuna, este projeto visa investigar vidros com diferentes percentuais de vanádio e as mudanças que esse elemento pode trazer no sistema.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O QUE SÃO VIDROS?

Fazendo parte da classe de materiais cerâmicos não convencionais, vidros só existem em temperaturas abaixo da sua transição vítrea, onde o tempo de relaxação característico do material torna-se maior do que o tempo de observação, isto é, que o tempo do experimento (GUTZOW; SCHMELZER, 1995). Recentemente, Zanotto e Mauro (2017) propuseram uma definição atualizada para esse material:

“O vidro está num estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe a transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino, para tempos infinitamente longos, é cristalizar-se.” (ZANOTTO; MAURO, 2017, p.491).

É relevante notar a dualidade das características físicas do vidro. Isto é, a ordem atômica apenas a curto alcance e contínua reconfiguração estrutural (fornecido tempo e energia suficientes) são características de líquidos, enquanto a geometria bem definida, riscamento do mesmo e fratura são características de sólidos. Deve-se ressaltar que os vidros estão fora do equilíbrio termodinâmico, isto é, a energia livre de Gibbs diminui espontaneamente com o tempo, mesmo se a temperatura, pressão e quantidade de matéria permanecerem constantes (ADAM; GIBBS, 1965).

Conforme a maioria dos líquidos são resfriados até a temperatura de fusão (T_m), seus volumes decrescem. Se o resfriamento for mantido abaixo de T_m , a cristalização pode ocorrer formando um material cristalino que possui um arranjo periódico e contínuo de átomos. No entanto, se o resfriamento é continuado sem ocorrer cristalização abaixo de T_m , obtém-se um líquido super-resfriado, onde a estrutura contínua a se rearranjar, porém, a mobilidade atômica é gradualmente reduzida com o aumento da viscosidade. Quando um líquido super-resfriado continua a ser resfriado, sua viscosidade se torna tão alta que rearranjos estruturais demoram mais tempo que o tempo de observação. Por isso, a estrutura do material parece fixa sendo um vidro.

Como pode ser observado na Figura 1, o intervalo de temperaturas onde o líquido super-resfriado se transforma em um material vítreo é denominado transição

vítrea (NEIMAN; YINNON; UHLMANN, 1982). Embora a transição vítrea ocorra em uma faixa de temperaturas, convencionou-se reportar a temperatura onde geralmente a viscosidade corresponde a 10^{12} Pa.s, (T_g ou $T_{g,12}$) como sendo a temperatura de transição vítrea laboratorial de um material (CASSAR, 2014).

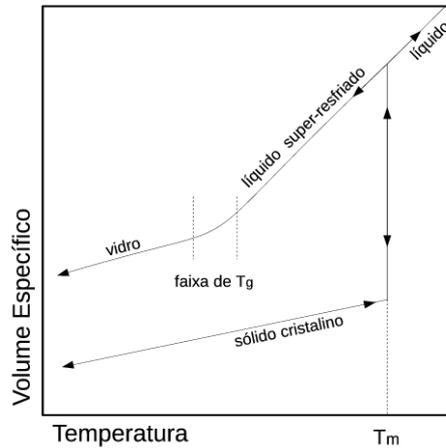


Figura 1: Diagrama esquemático volume específico-temperatura para uma substância formadora de vidros. Fonte: (CASSAR, 2014).

2.2 TRANSIÇÃO VÍTREA

A transição vítrea é uma faixa de temperaturas características para os vidros, a qual define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Os conceitos de estado vítreo e viscoelástico estão associados ao estudo das propriedades de fluidez. Este é um dos principais conceitos para o estudo dos materiais vítreos (ALVES; DE FÁTIMA GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Todavia, a transição vítrea, trata-se de um processo cinético, ou seja, ela ocorre dependentemente da taxa de variação da temperatura onde o material é submetido. Assim, essa faixa de temperatura, tão importante para os materiais vítreos, pode ser deslocada, e alterada, conforme a taxa de resfriamento, e o histórico térmico do material. Contudo, não irá ocorrer uma transformação de fases, apenas um deslocamento nos valores dessa faixa de temperatura (CASSAR, 2014).

O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Adicionalmente, tal resposta elástica não é instantânea, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado, mais propenso a absorver

a energia e dissipá-la, quebrando-se (ALVES; DE FÁTIMA GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Ao aquecer esses materiais acima de o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade de as cadeias atômicas escoarem umas em relação às outras, dentro do LSR. Quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre elas as faz retornarem elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Podemos dizer, neste caso, que ocorre um aumento na chamada entropia configuracional do sistema (GUPTA; MAURO, 2009). Assim pode-se inferir que, à medida que as unidades formadoras do vidro adquirem a capacidade de escoamento, estas podem ser encontradas em um número crescente de diferentes arranjos relativos.

2.3 COMO OBTER MATERIAIS VÍTREOS?

Teoricamente, podemos vitrificar qualquer material, partindo de uma fase líquida, basta resfriá-lo em uma taxa suficientemente alta que não de tempo hábil para a sua cristalização. Entretanto, a facilidade ou dificuldade para vitrificar um material será dependente da facilidade que esse material tem em formar uma rede vítrea (VARSHNEYA, 2013).

Entretanto, embora seja possível obter uma estrutura vítrea com qualquer material com um resfriamento suficientemente rápido, podemos classificar os materiais conforme a facilidade de obter uma estrutura vítrea. Quando há uma maior facilidade para obter uma estrutura vítrea, requer uma taxa de resfriamento baixa para vitrificar, eles podem ser denominados como formadores de vidros. Os formadores não requerem uma remoção de calor do líquido com taxas elevadas, baixas e moderadas taxas de resfriamento podem gerar uma estrutura vítrea, onde o sólido gerado possui a mesma estrutura do seu líquido formador (CASSAR, 2014).

Todavia, quando se faz necessário remover forçadamente o calor do material, para que a estrutura do líquido se mantenha, ele deixa de ser um bom formador de vidro, podendo ser dividido entre duas categorias, formadores de vidros, e maus formadores de vidro. No primeiro caso, os vidros podem ser formados via *splat cooling*, e no segundo, se faz necessário técnicas mais eficientes de remoção rápida de calor, pois somente *splat cooling* não será suficiente para “congelar” a estrutura líquida no material (CASSAR, 2014).

2.4 ESTRUTURA VÍTREA

Como supracitado na seção 2.1, vidros são materiais com uma estrutura diferenciada dos demais materiais cristalinos. A principal diferença dos materiais está na aleatoriedade da disposição dos átomos na estrutura. Os vidros apresentam uma ordem atômica apenas a curto alcance, mas a longos alcances as cadeias estão dispostas de forma aleatória, caracterizando assim a sua estrutura como amorfa.

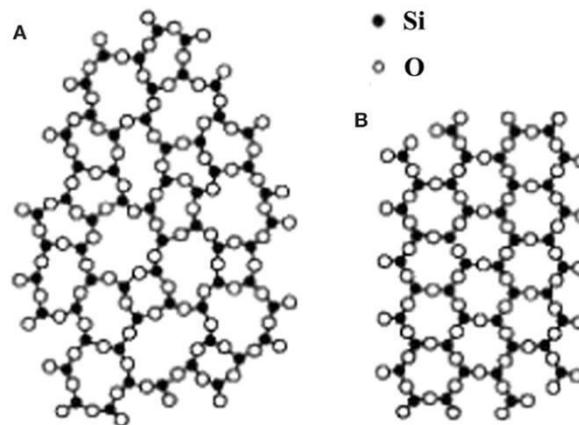


Figura 2: Estrutura esquemática de SiO_2 (a) Um vidro e (b) um cristal. Fonte: (CAO et al., 2014).

Dada essa ordem apenas a curtos alcances, podemos descrever as unidades estruturas dos materiais vítreos inorgânicos basicamente com quatro elementos. São eles os formadores de redes: átomos que participam da rede vítrea formando as cadeias através de unidades estruturais básicas tais como tetraedros ou poliedros, variando conforme os elementos químicos dos elementos em questão. Essa ligação entre os formadores, e como ela é feita ditam algumas propriedades dos vidros, tal como a viscosidade (VARSHNEYA, 2013).

Outro elemento estrutural importante, são os oxigênios ponteantes e oxigênios não-ponteantes. Oxigênios ponteantes também conhecidos como BO (do inglês *bridging oxygen*) são os oxigênios presentes na rede ligados a dois elementos formadores de rede. No que lhe concerne os oxigênios não-ponteantes, com a sigla NBO (do inglês *non-bridging oxygen*), estão ligados a rede fazendo a conexão entre um formador de rede e um modificador de rede (CASSAR, 2014).

Há diversas formas de caracterizar, e definir elementos modificadores, formadores e intermediários. Uma delas é pela força de ligação unitária (quanto é a

energia de ligação entre o oxigênio e determinado elemento). Assim é possível calcular a força de ligação em relação ao oxigênio.

- Formadores: Alta energia, formam redes (Boro, Silício, Germânio, P_2O_5);
- Modificadores: Baixa energia, modificam a rede (Na, Li, Ca, Mg);
- Intermediários: pode atuar como formador ou como modificador (Pb, Zn, Al e V_2O_5).

2.4.1 Formadores de Vidros Óxidos

O conceito de ordem a curta distância que os vidros carregam pressupõem a existência de uma unidade formadora bem definida em um vidro composto por sílica, por exemplo. As cadeias constituem-se de unidades tetraédricas SiO_4 , todas muito parecidas entre si, ligadas umas às outras, formando as cadeias. Entretanto, não é possível localizar cadeias de tetraedros SiO_4 , que estejam dispostas todas da mesma maneira. A capacidade de uma substância de incorporar estas pequenas variações, em uma situação de viscosidade alta o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino, está diretamente ligada à facilidade de formar vidro (GOLDSCHMIDT, 1926).

A mais simples e mais antiga teoria de formação de vidros baseou-se na observação de Goldschmidt, de que vidros com fórmula geral R_nO_m se formam mais facilmente quando a razão dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. Dado que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica-característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época—Goldschmidt acreditava que tais requisitos seriam essenciais à formação de um vidro.

As ideias deste autor foram estendidas por Zachariasen (1932), em uma tentativa de explicar por que certas coordenações (número de oxigênio ao redor do cátion R) favorecem a formação vítrea. Essencialmente, Zachariasen notou que aqueles óxidos que formavam mais prontamente um vidro, ao invés de se cristalizarem, exibiam a capacidade de formar cadeias, na forma de conjuntos de tetraedros, conectados entre si pelos vértices. As formas cristalinas também podem apresentar tais cadeias; contudo, no vidro, estas perdem a simetria e a periodicidade. Sendo assim, Zachariasen estabeleceu que a formação de cadeias seria uma condição fundamental para a existência de um vidro e extraiu, como consequência

deste requisito, outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede

Notou-se, entre os vidros conhecidos até então, que sua estrutura era formada apenas por cátions de rede em coordenação triangular (B_2O_3) ou tetraédrica (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2), e que havia uma tendência destas estruturas a que os cátions se localizassem afastados uns dos outros quanto possíveis. Tais observações sustentaram a racionalização de que o número de oxigênio ao redor do cátion deveria ser pequeno, e que os poliedros deveriam estar ligados entre si pelos vértices, nunca por faces ou arestas, de modo a distanciar o máximo possível os cátions.

Finalmente, Stanworth (1954), justificou o papel de diferentes categorias de cátions em um vidro misto, com base em suas eletronegatividades. Os cátions, cuja ligação com oxigênio fosse algo em torno de 50% iônica e 50% covalente, atuariam como formadores de rede.

Outros cátions, com eletronegatividades muito baixas, e cuja ligação com o oxigênio apresentasse um caráter fortemente iônico, causariam uma descontinuidade da rede, ou seja, sua quebra, batizados de modificadores de rede. Os cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados por Stanworth como intermediários (YAKHKIND, 1966).

2.4.1.1 Vidros Fosfatos

O elemento fósforo é um formador de vidro, entretanto apenas na condição P_2O_5 é possível formar uma estrutura vítrea. Vidros de P_2O_5 têm importantes propriedades físicas, tais quais: altos coeficientes de expansão térmica, baixa temperatura de fusão e amolecimento. São possíveis candidatos para materiais para aplicações como, filmes finos, vidros metálicos de vedação, matriz para vitrificação de resíduos radioativos, e materiais para *lasers* (STEFAN et al., 2012).

Entretanto, vidros fosfatos apresentam diversas desvantagens também, tais como: baixa durabilidade química, alta higroscopia e volatilidade, entre outros. Logo, tais características os impedem de serem possíveis substitutos de vidros convencionais em uma ampla gama de tecnologia, porém dão a eles a possibilidade de serem aplicados em campos que tais características como baixa durabilidade química é requerida. Por exemplo, para biovidros, é requerida uma composição “engenheirada” para ter uma certa solubilidade e dentro do fluido fisiológico corporal

reagir com o tecido ósseo e formar uma ligação estável (biomaterial com o Bioglass 45S5®), realizando reações químicas na superfície que leva a ligação do tecido ósseo com um vidro, contudo é requerida uma solubilidade controlada do vidro.

A estrutura do P_2O_5 pode assumir 3 formas alotrópicas (hexagonal ortorrômbica e tetragonal) após a fusão e o resfriamento. A forma hexagonal, pode ser lentamente convertida para a ortorrômbica por volta de $380\text{ }^\circ\text{C}$, a qual é metaestável em relação à forma tetragonal, a partir do ponto de fusão de $580\text{ }^\circ\text{C}$ até $70\text{ }^\circ\text{C}$. Isso ocorre devido a lenta conversão do estado tetragonal, as propriedades do vidro, tal como: viscosidade e índice de refração, etc., dependem da forma cristalina que o originou, o tempo de fusão, e a taxa de resfriamento (VARSHNEYA, 2013).

Em ambos, cristal e vidros, a estrutura básica é o tetraedro de PO_4 (Figura 3a), isso ocorre porque o fósforo (P), e um íon polivalente, desta forma um oxigênio de cada tetraedro permanece não-ponteante (*non-bridging*), para satisfazer a neutralidade do tetraedro. Sendo essa uma das principais diferenças entre o P_2O_5 e SiO_2 que são formadores convencionais de vidros (RAO et al., 2009b).

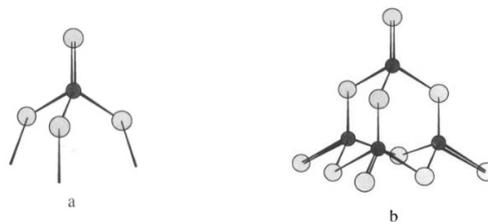


Figura 3: a) Estrutura do fosfato PO_4 b) Estrutura molecular P_4O_{10} . Em preto estão representados os átomos de fósforo e em cinza os átomos de oxigênio. Fonte: (VARSHNEYA, 2013)

Por conta da presença desses oxigênios não ponteantes, que não se ligam a outras estruturas de repetição, nesse caso, tetraedros de PO_4 , os vidros que contenham P_2O_5 podem formar moléculas cíclicas como anéis. Acredita-se que a fusão obtida a partir da forma hexagonal inicialmente contenha moléculas isoladas de P_4O_{10} (Figura 3b), a qual gradualmente se ligam e formam moléculas maiores (cíclicas), e então cadeias lineares, até chegarem finalmente a estruturas de camadas (VARSHNEYA, 2013).

No P_2O_5 as conexões entre as estruturas são feitas apenas em 3 das 4 pontas do tetraedro, diferente da sílica que tem os 4 vértices conectados. (Figura 3a). Embora isso se deva a condição da dupla ligação do P com o O na

ponta do tetraedro superior, isso irá gerar propriedades diferentes dos vidros de fosfato em comparação com os de sílica. Tais como menor rigidez e menor viscosidade já que a rede vítrea não está muito “conectada” como na SiO_2 .

Presumidamente, os vidros de P_2O_5 consistem em camadas de poliedros de oxigênio as quais são fracamente ligadas com forças de *Van der Waals* entre essas camadas. Assim para aumentar a rigidez da estrutura podem ser adicionados elementos alcalis ou alcalinos terrosos. A estrutura vítrea P_2O_5 é geralmente descrita usando a terminologia Q^n , onde o índice “n” representa o número de oxigênios ponteantes por tetraedros (STEFAN et al., 2012).

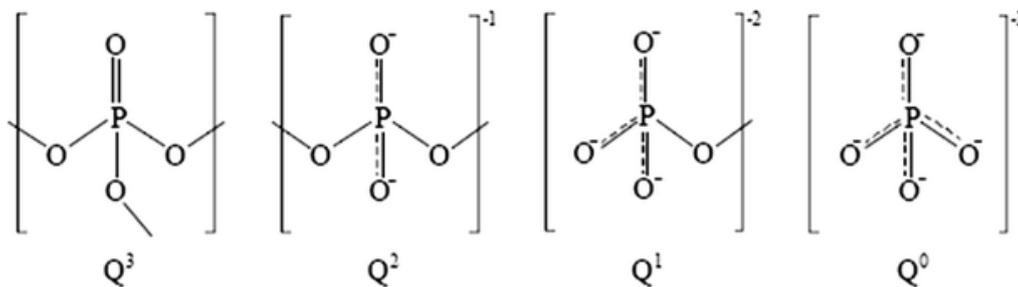


Figura 4: Terminologia dos tetraedros de fosfato. Fonte: (STEFAN et al., 2012).

Para os vidros fosfatos, Q^3 descreve a estrutura completamente polimerizada. Q^2 corresponde a cadeias ou anéis característicos na estrutura de metafosfatos, possuindo dois oxigênios ponteantes e dois oxigênios não-ponteantes. Um tetraedro PO_4 conectado pelo vértice com outro tetraedro de PO_4 é um pirofosfato, o qual a estrutura é denotada como Q^1 , possuindo somente um oxigênio ponteante, enquanto o tetraedro isolado como um ortofosfato de estrutura PO_4 é representado por Q^0 (KHATTAK; MEKKI; WENGER, 2009).

A adição de elementos modificadores, como os cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc., promove a “quebra” da rede vítrea levando a despolimerização da estrutura do P_2O_5 , mudando a concentração de tetraedros de Q^n da composição do vidro. O número de tetraedros ligados por pontes de átomos de oxigênio muda dependendo da razão oxigênio-fósforo ($[\text{O}]/[\text{P}]$). Essas mudanças permitem a formação de um amplo range de composições e estruturas (CROBU et al., 2010).

A adição de óxidos de metais de transição nos vidros de P_2O_5 , geralmente, oferecem a possibilidade de exibirem propriedades de semicondutores e também propriedades magnéticas (YAHIA et al., 2009).

2.4.1.2 Vidros Vanadatos

Os vanadatos são estrutural e quimicamente muito semelhantes aos fosfatos. Em vanadatos, o vanádio presente como tetraedros de VO_4 , tem três oxigênios ponteantes e uma dupla ligação, como no PO_4 (VARSHNEYA, 2013).

V_2O_5 é um óxido frequentemente utilizado em sistemas binários e ternários vítreos, porque exibe uma semicondução. Este comportamento surge de um salto de elétrons $3d^1$ não pareado entre os íons do metal de transição quando estes existem em dois ou mais estados de valência, ou seja, um elétron oscilando de um sítio V^{4+} para um sítio V^{5+} (STEFAN et al., 2012).

Isso vem sendo reportado que mesmo no caso de íons V^{5+} , presentes em vidros V_2O_5 puros, exibem estados de coordenação quádruplos e quádruplos, dependendo das condições de fundição e preparação dos vidros (ASSEM; ELMEHASSEB, 2011).

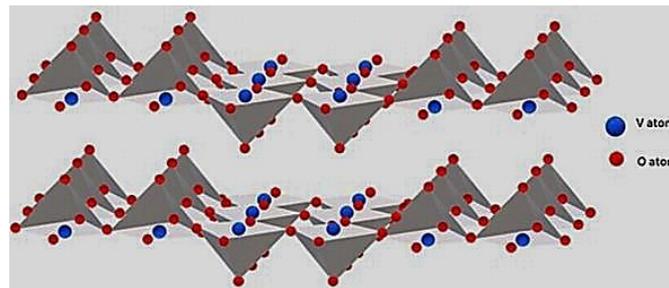


Figura 5: Vista em perspectiva de duas camadas de V_2O_5 . (As forças de van der Waals foram omitidas para uma melhor visualização da estrutura. Fonte: (TADEU CESTAROLLI; MARIA GUERRA, 2021)

Os vidros de V_2O_5 , também possuem o fenômeno de polimorfia, podendo ser encontrados nas formas polimórficas α , β , e γ como representado na Figura 6, e entre eles tem quatro ortorrômnicos, dois monoclinicos e uma fase triclinica. A fase mais estável é a α - V_2O_5 (CHERNOVA et al., 2009).

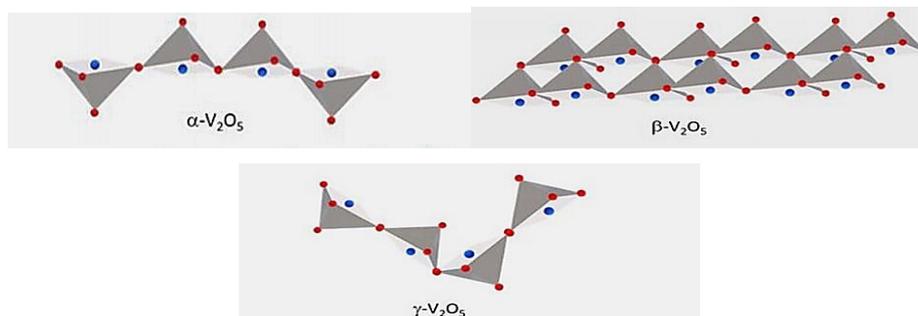


Figura 6: Polimorfos do V_2O_5 . Fonte: (TADEU CESTAROLLI; MARIA GUERRA, 2021).

As duplas camadas de O–V–O são separadas pelas forças fracas de van der Waals, diferindo das ligações ao longo das coordenadas x e y do V_2O_5 criando uma forte anisotropia no V_2O_5 como material em camadas 2D (TADEU CESTAROLLI; MARIA GUERRA, 2021).

V_2O_5 é um material muito versátil em propriedades e importância tecnológica. Essa versatilidade pode ser desenhada e “engenheirada” por ricas morfologias e estruturas, já que diferentes métodos de sinterização desse material, podem resultar em excelentes propriedades.

Assim, desde a primeira síntese do V_2O_5 , diversos estudos vêm buscando obter o mesmo óxido por diferentes sínteses. Entre eles, foi observado variações no *band gap* em cada categoria de síntese, resultando em variações de semi-condutividade do V_2O_5 . Logo, se o valor de do *band gap* do V_2O_5 pode mudar, isso impacta diretamente nas propriedades finais desse material. Portanto, com inúmeras possibilidades de sínteses para obter V_2O_5 , isso se tornou possível realizar uma manipulação estrutural e morfológica resultando em um amplo e variável potencial de aplicação (LIVAGE; JOLIVET; TRONC, 1990).

2.4.2 Modificadores

Por fim, há os modificadores de rede, são eles elementos que não compõem a rede vítrea, e para adentrarem na estrutura quebram as ligações controladamente da rede, e se ligam a rede formando os oxigênios não-ponteantes. Para isso ocorrer é formada uma ligação iônica para estabilizar os átomos de oxigênio da rede no vértice rompido (CASSAR, 2014).

Como esses elementos conseguem promover a quebra de fortes ligações que existiam entre as unidades dos formadores de rede, a adição de modificadores reduz a viscosidade do material, já que promove uma quebra das cadeias. Outra possibilidade que a inserção de modificadores traz, é o aumento da condução elétricas nos vidros, em vista que a estrutura iônica não estará tão fortemente ligada e “fechada”, facilitando a difusão dos átomos.

Na formulação do vidro são inseridos elementos que reagem com a rede formadora e modificam as propriedades desejadas. Para isso, é formada uma ligação iônica para estabilizar os átomos de oxigênio no vértice quebrado, dando origem aos oxigênios não-ponteantes, que não fazem uma ponte entre dois silícios. Por isso os

elementos modificadores sempre estão presentes próximos aos oxigênios não-ponteantes.

Como essas ligações são mais fracas do que as ligações entre os formadores, esses modificadores conseguem difundir mais facilmente na estrutura, gerando propriedades como condutividade elétrica.

2.5 TEMPERATURA FICTÍCIA

A temperatura fictícia (T_f), definida em 1931 por Tool & Eichlin, fundamentalmente fornece um parâmetro relacionado com o momento exato onde a temperatura do líquido super-resfriado congelou, ou seja, perde drasticamente sua mobilidade, sendo uma medida indireta da estrutura do vidro (TOOL; EICITLIN, 1931).

A transição vítrea e a temperatura fictícia possuem definições próximas, entretanto não são iguais. A temperatura de transição vítrea é a representação onde o equilíbrio é atingido em um tempo da mesma ordem de grandeza do tempo de observação, enquanto a T_f , é uma medida indireta da estrutura do material. Contudo, as duas podem ser relacionadas em certas aplicações (CASSAR, 2014, p.9).

Portanto, ao medir a T_g por um experimento como a calorimetria exploratória diferencial, a taxa de aquecimento utilizada possui influência no resultado, já que interfere no tempo do experimento. Por isso, a T_g medida muitas vezes difere da temperatura onde o vidro foi de fato congelado ser a T_f . Assim, a história térmica dos vidros é muito importante para as suas propriedades (MAZURIN; POTSELUEVA, 1978).

2.6 VISCOSIDADE

Viscosidade é a medida da resistência de um líquido à deformação por cisalhamento em função do tempo. A taxa de deformação $\dot{\epsilon}_{xy}$ de um fluido newtoniano é linearmente proporcional à tensão de cisalhamento σ_{xy} :

$$\sigma_{xy} = \eta \dot{\epsilon}_{xy} \quad (1)$$

onde η corresponde ao coeficiente de viscosidade de equilíbrio (VOGEL; GERTHSEN, 1995).

Durante o processo de formação de vidros, a viscosidade do líquido super-resfriado aumenta conforme a temperatura é reduzida. Diversas equações estão

disponíveis na literatura para modelar a variação da viscosidade em função da temperatura. Elas são de grande importância científica, pois existem faixas de temperaturas onde medidas experimentais de viscosidade são extremamente complicadas, como, por exemplo:

- Abaixo de T_g , pois são demoraadamente demoradas.
- Próximo às temperaturas de pico de cristalização, a cristalização costuma acontecer antes do tempo necessário para medir a viscosidade.

Duas equações clássicas de viscosidade foram propostas por Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse e Avramov–Milchev, conhecidas respectivamente por VFTH e AM.

a) VFTH

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left(\frac{A_{VFTH}}{T - T_0}\right)} \quad (2)$$

onde η_{∞} corresponde à viscosidade assintótica quando $T \rightarrow \infty$; T_0 é a temperatura de divergência, que corresponde a um ponto de singularidade onde $\eta \rightarrow \infty$ em uma temperatura $T > 0$ K; e A_{VFTH} é um parâmetro de ajuste (YAKHKIND, 1966).

b) AM

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\alpha_{AM}} \quad (3)$$

onde θ é um parâmetro de ajuste e α_{AM} é um parâmetro exponencial relacionado com o calor específico do material (CAO et al., 2014).

2.7 RELAXAÇÃO ESTRUTURAL

O material vítreo possui um fenômeno importante chamado relaxação estrutural, onde a estrutura buscando um menor estado de energia tenta se organizar. Materiais vítreos estão constantemente relaxando. Isto acontece devido eles estarem fora do equilíbrio termodinâmico. Entretanto, quando estudados bem abaixo da temperatura de transição vítrea, sua estrutura está temporariamente congelada para escalas de tempo humanas (GUTZOW; SCHMELZER, 1995).

Relaxação é um processo irreversível e dependente do tempo, onde a estrutura do material se reorganiza em busca do equilíbrio metaestável de líquido

super-resfriado. O processo de relaxação estrutural está ligado com o escoamento viscoso do material por meio da relação de Maxwell para fluidos (CASSAR, 2014).

$$\tau(T) = \frac{\eta(T)}{G_o} \quad (4)$$

onde η é a viscosidade na temperatura T , e G_o é o módulo de cisalhamento em uma frequência infinita.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DO VIDRO

Os vidros utilizados neste estudo foram produzidos em pesquisa anterior no Laboratório de Materiais Não-Metálicos da Universidade Técnica de Clausthal, Alemanha. Eles foram produzidos pelo estudante de doutorado Simon Striepe em 2012 e gentilmente cedidos para esse estudo. Os vidros cálcio–vanádio–fosfato, contidos no ternário de interesse, tiveram sua composição projetada em $50 \text{ CaO} \cdot (50-x) \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ V}_2\text{O}_5$, onde $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, \text{ e } 40$ (% em mol). Eles foram preparados a partir da mistura de CaCO_3 , V_2O_5 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Após misturadas as matérias-primas foram aquecidas e fundidas em um cadinho de platina (Pt) partindo de temperatura ambiente até 673 K, com uma taxa de aquecimento de (10 Kmin^{-1}) . Essa temperatura foi mantida durante 2 horas para degaseificação. Subsequente, o aquecimento seguiu até a temperatura de 1473 K com uma taxa de aquecimento de 3 Kmin^{-1} .

Assim que atingiu o estado fundido, manteve-se a temperatura elevada por 2 horas e o vidro líquido foi vertido dentro de um molde de grafite pré-aquecido. Em seguida, foi recozido em um forno mufla em cerca de $0,9T_g$ por 1 hora.

Por fim, o forno foi desligado deixando o vidro ser resfriado lentamente até temperatura ambiente.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Corte e Polimento para Espectroscopia Raman

Os vidros foram separados em 9 conjuntos de amostras, as quais foram nomeadas como: V0, V5; V10; V15; V20, V25, V30, V35 e V40. Sendo esse conjunto representado pelo aumento de V_2O_5 , e diminuição de P_2O_5 no sistema.

O primeiro passo experimental foi cortar os vidros em uma cortadeira tipo serra. Após o corte, foram obtidos pedaços irregulares, e de tamanhos diversificados. Assim, para conseguir duas faces paralelas, um pedaço de cada composição foi embutido em resina epóxi e iniciado o desbaste e polimento.

O desbaste das amostras foi realizado com lixas d'água de carbeto de silício usando etanol ao invés de água, devido ao sistema ser higroscópico. Para obter duas faces paralelas, foi realizado o desbaste por um mínimo de 6 minutos em granulometrias de lixa: 180, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 4000 μm por polegada. A troca de uma lixa com granulometria mais grosseira para a lixa seguinte, de granulometria mais fina, ocorreu quando os riscos na superfície ficaram homoganeamente distribuídos (verificados por microscopia ótica).

As amostras foram rotacionadas em 90° a cada 30 segundos, visando minimizar eventuais direções preferenciais de desbaste que poderiam comprometer a qualidade final do polimento, e assim finalizar um ciclo com 360° lixados. O polimento foi realizado em feltro com suspensões de diamante de granulometria 7, 4, 3 e 1 μm , respectivamente, utilizando uma solução a base de álcool como lubrificante.

3.2.2 Corte e Polimento para Propriedades Mecânicas

Análogo ao processo de preparação das amostras para a Espectroscopia Raman, as amostras para os ensaios mecânicos também iniciaram o processo de preparação com o corte das amostras. Contudo, nesse caso era necessário formato regular maior e fossem completamente planos. Por isso, não foi possível utilizar a resina epóxi. As amostras variaram de tamanho, pequenos discos de 2 até 5 mm de raio com 2 até 5 mm de altura.

Foi realizado um novo recozimento no vidro, pois ao iniciar o corte, as amostras quebraram em pedaços irregulares tornando-as inutilizáveis. Infelizmente não havia disponível uma cortadeira com disco de diamante que minimize as tensões durante o corte.

Portanto, os vidros passaram novamente por um processo de recozimento ficando durante 2h em $0,8T_g$ para cada composição e resfriando naturalmente após o desligamento do forno. Após o novo recozimento, foi possível cortar com a cortadeira tipo serra as amostras. O processo de desbaste e polimento foi análogo ao reportado no item 3.2.1.

3.2.3 Produção de Pós para Análise de ICP — OES

Cerca de 2 mg de cada amostra do conjunto de composições foram moídas, utilizando um almofariz de ágata com pistilo, onde os pequenos pedaços de vidro foram esmagados até obter-se um pó fino do material, os quais foram armazenados em pequenos contêineres como demonstrado na Figura 7.



Figura 7: Pós prontos para a análise de ICP-OES armazenados e identificados.

As amostras foram tratadas com uma mistura ácida e a sua digestão foi realizada em uma autoclave MLS Turbowave. As medidas das soluções ocorreram no ICP-OES 5100 da Agilent, no Instituto de Processamento de Minerais e Resíduos (TU Clausthal, Alemanha).

3.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A caracterização térmica foi realizada através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para tais análises foi utilizado um DSC convencional 404 F3 Pegasus (Netzsch, Selb, Alemanha), Figura 8a. Foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras, que neste caso específico é igual à temperatura fictícia (T_f) destas amostras. Isto só é possível pelo fato que a T_g foi obtida a partir do segundo aquecimento, utilizando a mesma taxa de resfriamento. Foram medidas as temperaturas T_{onset} e T_{peak} com taxas de 5, 10, 15 e 20 $Kmin^{-1}$ usando cadinho de platina sob atmosfera de N_2 5.0 atm.

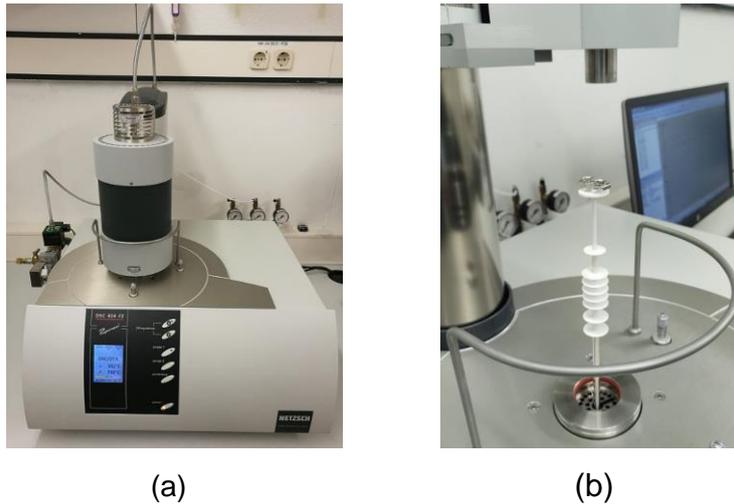


Figura 8: Fotos do equipamento do DSC convencional 404 F3 Pegasus, utilizado nas medidas. a) Equipamento completo. b) Interior do equipamento com o cadinho de referência e o cadinho contendo a amostra a ser medida.

A T_{onset} representa a intersecção entre a tangente da curva de aquecimento do vidro e o ponto da tangente da inflexão durante a transição vítrea. A T_{peak} representa o ponto de mínimo da transição vítrea (endotérmico) antes da linha base se estabilizar, como exemplificado na Figura 9 (MOYNIHAN, 1993).

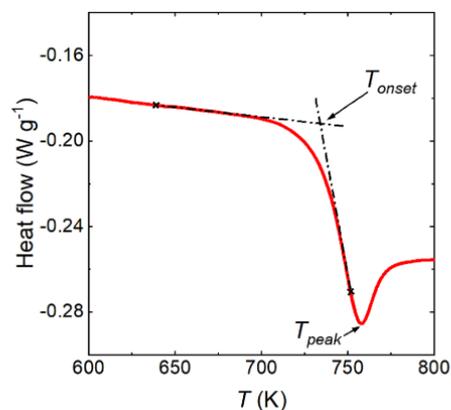


Figura 9: Curva de DSC. Fluxo de calor em função da temperatura demonstrando a obtenção das temperaturas características de transição vítrea, T_{onset} e T_{peak} . Fonte: (AL-MUKADAM et al., 2020).

Amostras com massas de 14 ± 1 mg de vidro foram usadas para as análises. A calibração do equipamento foi realizada até 1337K usando a temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão de materiais de referência (metais puros como In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, e Au). A linha base da medida foi realizada para diferentes taxas de aquecimento utilizando dois cadinhos vazios.

Cada amostra foi aquecida com taxa de $0,08 \text{ Ks}^{-1}$ (5 Kmin^{-1}) de temperatura ambiente (293 K) até 323 K e mantida nessa temperatura por 40 minutos para estabilizar o sinal de DSC. Para apagar a história térmica da amostra, a temperatura foi elevada com uma taxa de aquecimento de $0,33 \text{ Ks}^{-1}$ (20 Kmin^{-1}) até 60 K acima de T_{peak} . Em seguida, a amostra foi resfriada com taxa de $0,17 \text{ Ks}^{-1}$ (10 Kmin^{-1}). Nesse ponto, foi aplicado 4 ciclos de aquecimento e resfriamento seguindo a sequência de $0,17; 0,33; 0,25; 0,08 \text{ Ks}^{-1}$ nominalmente 10, 20 15 e 5 Kmin^{-1} (FANG et al., 2010).

3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Como todos os estudos neste trabalho consistem em comparar propriedades de diferentes composições, a composição química real dos vidros foi investigada com ensaios de ICP–OES, isto é, a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

A técnica ICP–OES consiste em mensurar a radiação eletromagnética emitida por átomos ou íons excitados pelo plasma nas regiões do espectro visível e ultravioleta (160–800 nm). Para isso, a amostra a ser analisada é utilizada na forma de solução e passa por um processo de nebulização para ser enviada para vaporização, atomização, ionização e excitação (transição de um estado de menor energia para um de maior energia) na fonte de plasma e assim fornecer os espectros de emissão.

Assim, sabendo que cada elemento emite uma radiação num comprimento de onda específico, devido às transições eletrônicas entre níveis de energia diferenciados para cada espécie química quando absorvem energia oriunda da tocha de plasma, é possível determinar os elementos presentes na amostra. A intensidade da radiação emitida é utilizada para sua quantificação, tornando a ICP–OES uma técnica muito seletiva e ampla de análise de materiais.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.5.1 Espectroscopia Raman

A caracterização com a Espectroscopia Raman foi realizada por 3 vezes com diferentes condições das amostras. Primeiramente, foi realizado um ensaio com as

amostras in natura, sem nenhum preparo prévio, dado que não é necessário para realizar o ensaio. Contudo, devido ser um sistema higroscópico, e as amostras serem antigas (~10 anos), foram obtidos resultados com muito ruído nas curvas.

Por isso, as análises foram repetidas posteriormente em outras regiões da amostra que foram somente quebradas sem nenhuma preparação prévia e tendo seu interior analisado novamente. Entretanto, ainda houve muito ruído em algumas composições (principalmente nas amostras V20, V25 e V40), dificultando realizar comparações com os resultados disponíveis na literatura.

Portanto, isso resultou em realizar uma terceira análise, porém com as amostras polidas, e embutidas em epóxi, assim tendo duas faces totalmente paralelas. O comportamento observado foi o mesmo para as amostras V20 e V25 em todas as condições, somente a amostra V40 apresentou uma diferença das demais condições quando polida e paralela.

As análises foram realizadas em um microscópio Raman confocal (Senterra Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanha) equipado com objetiva de 10–150x e laser diodo de 532 nm com potência de 5 mW. O espectro foi obtido em temperatura ambiente em um range de 50–1550 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} (SADDEEK et al., 2009).

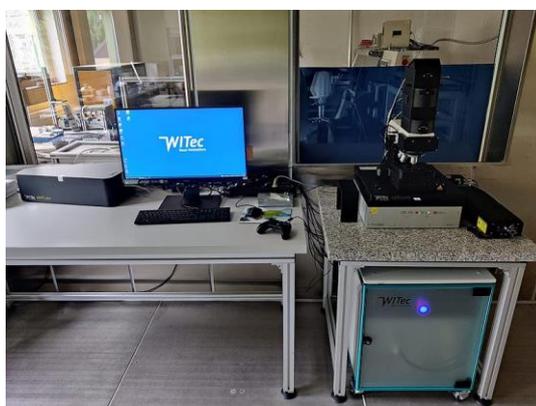


Figura 10: Fotografia do setup do microscópio Raman confocal Senterra Bruker Optik GmbH, utilizado para as análises estruturais do sistema.

3.5.2 XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica De Raios-X)

A técnica XPS permite a investigação da superfície, sendo principalmente usada na investigação de mudanças química e estrutural dos elementos presentes,

ela foi escolhida como análise complementar química.

O princípio básico da técnica é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 11. Onde, as três linhas de baixo, E_I , E'_I e E''_I , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_V , E'_V e E''_V , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma outra camada (GONÇALVES, 2003).

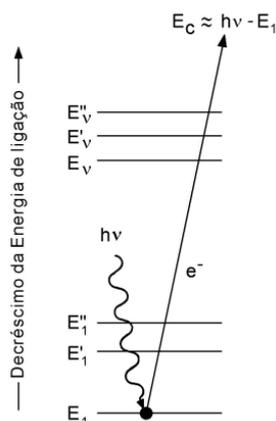


Figura 11: Representação esquemática do processo XPS. Fonte: (GONÇALVES, 2003).

As amostras foram analisadas no Instituto de eletroquímica IEC da Universidade TU Clausthal, usando radiação Al $K\alpha$ não monocromática $E = 1486,6$ eV. A superfície da amostra foi limpa usando pulverização de íons de argônio. Faz-se importante ressaltar que a profundidade de informação do XPS é de aproximadamente 10 nm.

3.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para realizar uma caracterização das propriedades mecânicas do sistema, foi realizado um ensaio de dureza Martens (HM) seguindo a norma alemã ISO 14577-1. Usualmente para caracterizar a dureza é utilizado o ensaio de dureza Vickers (HV), contudo (principalmente na Alemanha) se observa uma forte tendência a não utilizar a dureza Vickers, já que os valores obtidos são apenas mensurados após a penetração, aumentando a incerteza podendo subestimar ou superestimar os valores obtidos. Por isso, foi medida a dureza Martens, que também é conhecida como dureza universal.

3.6.1 Dureza Martens

Esse método foi baseado no princípio de usar um indentador de diamante, como o Vickers (piramidal com a base quadrada) ou também como o Berkovich, onde também é piramidal, porém com a base triangular.

Durante a indentação da superfície da amostra, a força e a profundidade que a indentação atinge é apresentada simultaneamente, através de uma curva que fornece a força versus a profundidade, conforme mostrado na Figura 12, na tela do computador durante a análise.

Com esse novo método, foi possível caracterizar o comportamento plástico e elástico das amostras com uma influência mínima do operador, já que não se faz necessário análises após as impressões da indentação.

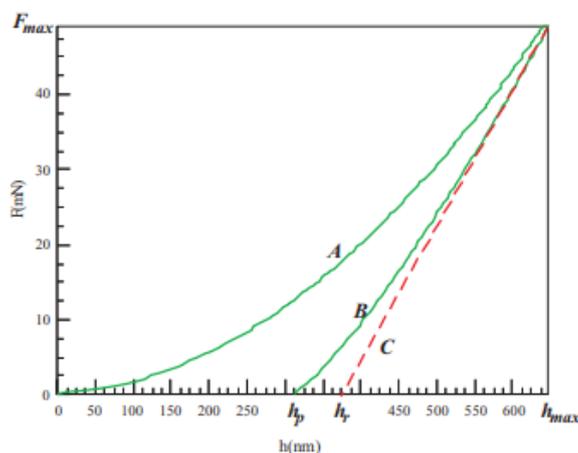


Figura 12: Gráfico esquemático do ciclo de medida considerando o comportamento da profundidade da indentação. Fonte: (MACHADO; DE GODOY; ANDRADE, [s.d.]).

Onde:

- A e a aplicação de força durante o teste;
- B e a remoção da força durante o teste;
- C e a tangente da curva B até F_{max} ;
- F e a força aplicada em (mN);
- F_{max} é o valor de força máximo aplicado durante o ensaio em (mN);
- H é a profundidade da indentação atingida na amostra durante o ensaio em (nm);
- h_{max} é a profundidade máxima atingida no ensaio, quando a força atinge o valor de F_{max} (nm);
- h_r é o ponto de intersecção da tangente da curva B até F_{max} com a profundidade

de indentação (nm);

- h_p é a profundidade da indentação permanente após a remoção da força aplicada durante o teste (nm).

A Figura 13 mostra um corte transversal de uma indentação onde é possível identificar a profundidade monitorada durante o teste.

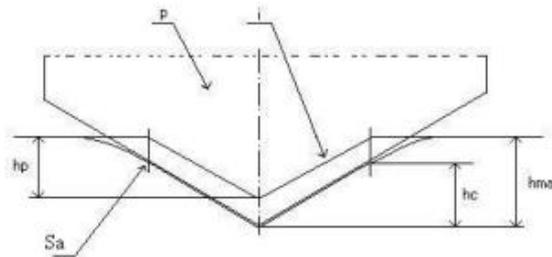


Figura 13: Esquema da seção transversal de uma penetração Vickers, considerando o ciclo de medição do comportamento da profundidade de indentação. Fonte: (ISO 14577-1, 2015).

A dureza Martens (HM) é matematicamente é definida como um teste de força F , dividida pela área de contato do indentador com a superfície da amostra ($A_s(h)$), como é possível visualizar na Equação 5, que inclui a deformação plástica e elástica do material (N/mm^2) (MACHADO; DE GODOY; ANDRADE, [s.d.]).

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (5)$$



Figura 14: Foto do Equipamento Zwick/Roell 72.5 utilizado nos ensaios de Dureza Martens.

Durante o procedimento experimental, o grupo de amostras após polidas e paralelas, foram indetadas de 5 a 10 vezes em diferentes lugares, dependendo da resposta da amostra ao ensaio, tais quais se os valores eram homogêneos ou eram discrepantes entre si. Assim quanto mais houvesse variabilidade entre os valores obtidos maiores foram os números de indentações na mesma amostra para gerar

uma melhor análise estatística, utilizando uma força de 9.8N.

Contudo, mesmo com diversas indentações foram obtidos valores muito discrepantes entre si. Assim, para preservar os valores mais representativos possíveis do material, foram descartados os *outliers*. Sendo *outliers* aqueles valores que graficamente o ponto que cai acima do terceiro quartil, ou abaixo do primeiro quartil mais de 1,5 vezes a distância interquartílica. Subsequente, foi utilizado uma média simples com os valores obtidos com o número de indentações, e realizado um desvio padrão para a incerteza.

3.6.2 Dureza Vickers

Como a dureza Martens parte do princípio do indentador pirâmide como a dureza Vickers, como forma complementar de análise, foi feita uma análise das diagonais das mesmas indentações para comparar a dureza Martens com a dureza Vickers.

O equipamento utilizado na dureza Martens fornece os valores da dureza em HV, por uma transformação matemática dada pelo equipamento, entretanto, para aplicar os conhecimentos adquiridos na graduação, foi utilizado um microscópio *Digital laser scanning* (Keyence, modelo VK-9710), Figura 15, para a medição das diagonais da microindentação nas amostras.



Figura 15: Fotografia do microscópio digital laser scanning (Keyence, modelo VK-9710).

Como a força utilizada no ensaio foi em newton, a equação utilizada para converter os valores das diagonais em dureza Vickers foi (F[N]; d [mm]):

$$HV = 0.102 \frac{F}{A} = \frac{0.102 * 2F * \text{sen} \frac{136}{2}}{d^2} \quad (6)$$

$$HV = 0.1890 * \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

Os resultados obtidos a partir da Eq. 7 foram expostos graficamente na seção 4.

3.7 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

As propriedades elásticas foram calculadas a partir dos dados obtidos do ensaio *ultrasound*, que fornece a velocidade longitudinal e transversal do som nas amostras. O equipamento utilizado foi o medidor (*ECHOMETER Karl Deutch, Hürth, Germany*).

As amostras cortadas e polidas foram colocadas sobre uma superfície lisa, e com um pouco de mel na superfície para melhorar o contato com o aparelho foram captadas as velocidades do som no material.



Figura 16: Equipamento ultrasonic path length (*ECHOMETER Karl Deutch, Hürth, Germany*).

Usando o *ultrasonic path length*, o qual é duas vezes a altura da amostra h , a velocidade ultrassônica longitudinal v_l e velocidade ultrassônica transversal v_t foi calculada como:

$$v_l = \frac{2h}{\Delta t_1} \quad \text{e} \quad v_t = \frac{2h}{\Delta t_2} \quad (8)$$

onde, $\Delta t_1, \Delta t_2$ = tempo de resposta nos picos ultra sônicos refletidos, para a velocidade longitudinal Δt_1 e Δt_2 para transversal.

A constante elástica foi calculada por:

$$L = \rho v_l^2 \quad (9)$$

$$G = \rho v_t^2 \quad (10)$$

$$K = L - \frac{4}{3}G \quad (11)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (12)$$

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (13)$$

Onde:

- μ = coeficiente de Poisson;
- ρ = densidade;
- L, G, K, E = módulos: longitudinal, de cisalhamento, de compressão, e de Young respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras utilizadas possuíam muitos defeitos, principalmente defeitos internos, o que não é muito comum em sistemas vítreos, possivelmente por se tratar de um sistema higroscópico armazenado por anos, tais danos foram ocasionados. Tais condições prejudicaram e dificultaram muito a parte experimental e conseqüentemente a análise dos resultados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.1.1 ICP – OES

Na Tabela 1 está disposto os resultados obtidos no ensaio de ICP – OES, com um erro experimental de 0,05%. Como é possível verificar na Tabela 1 a amostra V0 possui uma contaminação com Al_2O_3 , que a procedência não é conhecida. Como para esse estudo os vidros foram cedidos de um estudo anterior, é difícil inferir o que realmente pode ter levado a essa contaminação no material. No entanto, para prosseguir os estudos, os valores de alumina foram negligenciados, e os valores foram normalizados somente para os óxidos do sistema de interesse, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 1: Resultado do ensaio de ICP – OES para os óxidos envolvidos no ternário.

Amostra	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	V_2O_5	Total
V0	<4.2	48.3	47.5	<0.01	100.0
V5	<0.01	49.8	44.8	5.4	100.0
V10	<0.01	50.2	39.1	10.7	100.0
V15	<0.01	55.2	27.3	17.5	100.0
V20	<0.01	49.4	29.7	20.9	100.0
V25	<0.01	48.9	25.3	25.9	100.0
V30	<0.01	48.8	20.3	31.0	100.0
V35	<0.01	48.9	15.5	35.7	100.0
V40	<0.01	48.4	10.4	41.2	100.0

Tabela 2: Óxidos normalizados para o sistema de interesse.

Amostra	CaO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Total
V0	50.4	49.6	0	100.0
V5	49.8	44.8	5.4	100.0
V10	50.2	39.1	10.7	100.0
V15	55.2	27.3	17.5	100.0
V20	49.4	29.7	20.9	100.0
V25	48.9	25.3	25.9	100.0
V30	48.8	20.3	31.0	100.0
V35	48.9	15.5	35.7	100.0
V40	48.4	10.4	41.2	100.0

Houve um desvio da composição química esperada para a amostra V15, na representação gráfica do ternário P₂O₅–CaO–V₂O₅ (Figura 17) pode-se observar com facilidade este desvio. O círculo vermelho evidencia que o vidro denominado V15 possui alto conteúdo de CaO, maior que esperado para a composição, assim um *outlier* no sistema.

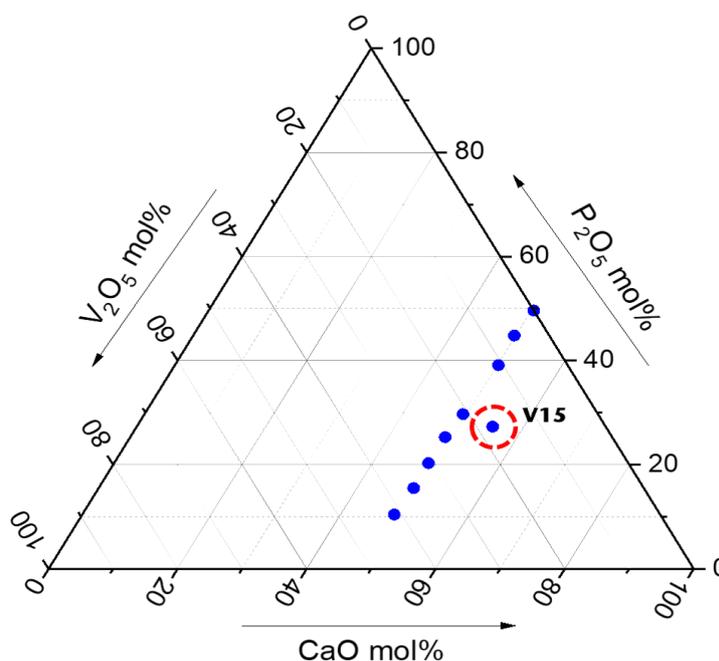


Figura 17: Representação gráfica da composição química no ternário P₂O₅–CaO–V₂O₅ (traços de alumina foram negligenciados).

Como as comparações das propriedades mensuradas são todas feitas com base nas composições químicas, a porcentagem de vanádio em cada amostra tem suma importância e o ensaio de ICP – OES teve um papel essencial para a comparação entre as demais propriedades.

Ao considerar esse desvio de composição inesperado, foi possível verificar nas demais análises o mesmo comportamento da amostra V15, em quase todos os ensaios e caracterizações realizados, a amostra V15 apresentou um desvio ou valores inesperados e incoerentes. Logo, é compreensível o desvio das propriedades, já que o vidro não possui a composição esperada.

Em vista que o presente trabalho busca verificar as variações das propriedades com o aumento da porcentagem em mol de vanádio no sistema, foi adotada uma razão, entre a porcentagem de vanádio e os outros elementos do sistema (CaO e P₂O₅) para padronizar as análises e a visualização das mudanças das propriedades do sistema.

Esse parâmetro adotado foi obtido ao dividir a porcentagem de vanádio do sistema pela soma de vanádio e fosfato como indicado na Equação 14.

$$\frac{CaO.V_2O_5}{V_2O_5.CaO + P_2O_5.CaO} \quad (14)$$

Simplificando obtém-se a razão:

$$\frac{V_2O_5}{V_2O_5 + P_2O_5} = \frac{V}{V+P} \quad (15)$$

Por exemplo:

A amostra V5 como mostrado no ICP – OES possui 49,8% de CaO 44,8% de P₂O₅ e 5,4% de V₂O₅ em mol. Assim utilizando o parâmetro que normaliza esses valores e cria uma razão fixa entre eles (Equação 15), substituindo, obtemos:

$$\frac{5,4\%}{5,4\% + 44,8\%} = 0,1076 \quad (16)$$

Logo, com esse parâmetro para o valor 0,1076 significa que o sistema possui 5,4% de V₂O₅.

Sendo os valores de V₂O₅ em porcentagem em mol: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40. Os valores obtidos com esse parâmetro estão dispostos na Tabela 3 sendo utilizados para plotar os gráficos do presente estudo.

Como realizamos um cálculo para obter esse valor, e há uma incerteza de 0,05% nos valores obtidos do ICP – OES, há uma propagação da incerteza do ICP – OES pelos cálculos. Portanto, juntamente ao cálculo dos valores obtidos nesse

parâmetro foram calculados a sua incerteza associada, contida na adição e divisão realizada, calculada por meio da combinação das Equações 17 e 18.

Adição:

$$\underline{x} = \sqrt{u(V)^2 + u(P)^2} \quad (17)$$

onde u = incerteza ICP-OES (0,05).

Divisão:

$$\underline{x} = \sqrt{u \left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{1}{V+P} \right)^2} \quad (18)$$

Portanto, com incerteza associada:

$$x * \sqrt{\left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u^2(V)+u^2(P)}}{V+P} \right)^2} \quad (19)$$

Tabela 3: Aumento da Razão Vanádio no sistema e respectiva incerteza associada.

(V/V+P)	Incerteza Associada (V/V+P)
0	-
0.1076	0.0010
0.2149	0.0010
0.3906	0.0013
0.4130	0.0011
0.5059	0.0012
0.6043	0.0013
0.6973	0.0014
0.7984	0.0015

4.1.2 XPS

Devido os resultados obtidos na espectroscopia Raman (resultados dispostos no item 4.5.1) não terem sido satisfatórios na primeira análise, especialmente com a amostra V30, ela foi adicionalmente submetida a um ensaio de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), para verificar se com o tempo que as amostras ficaram guardadas houve alguma interferência estrutural, deslocando as bandas da amostra em questão.

Na Figura 18, observa-se uma visão geral dos espectros contidos na amostra. Para melhor legibilidade, apenas as estruturas mais importantes foram rotuladas. Os elementos esperados no sistema vítreo cálcio–vanádio–fosfato (V, O, Ca, P) foram detectados em todos os espectros.

No entanto, a amostra não limpa mostra impurezas significativas, que podem ter sido adquiridas durante o tempo que permaneceram guardadas, ou até mesmo pelo contato com a superfície, e tudo que há nela.

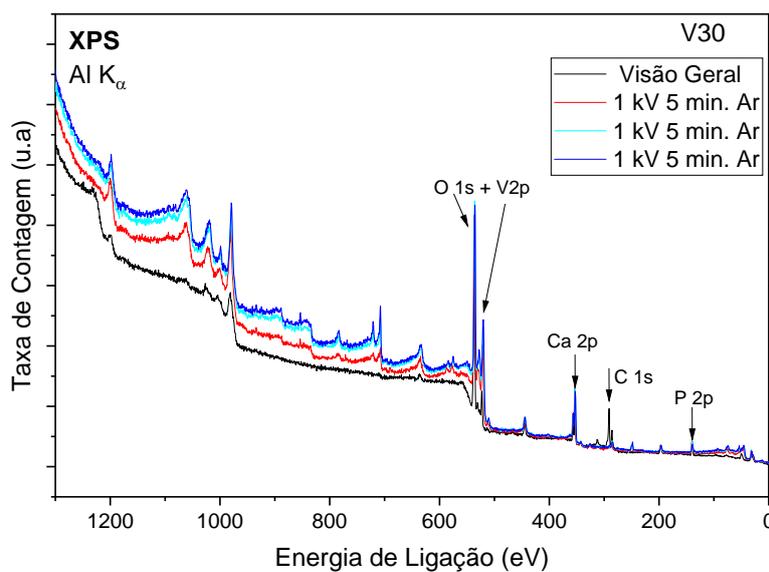


Figura 18: Espectro geral contendo as estruturas principais presentes na amostra V30.

O espectro detalhado do pico de fósforo (2 p) é mostrado na Figura 19. Considerando a carga de 5 eV, a energia de ligação fala por um componente P_2O_5 , conforme o esperado.

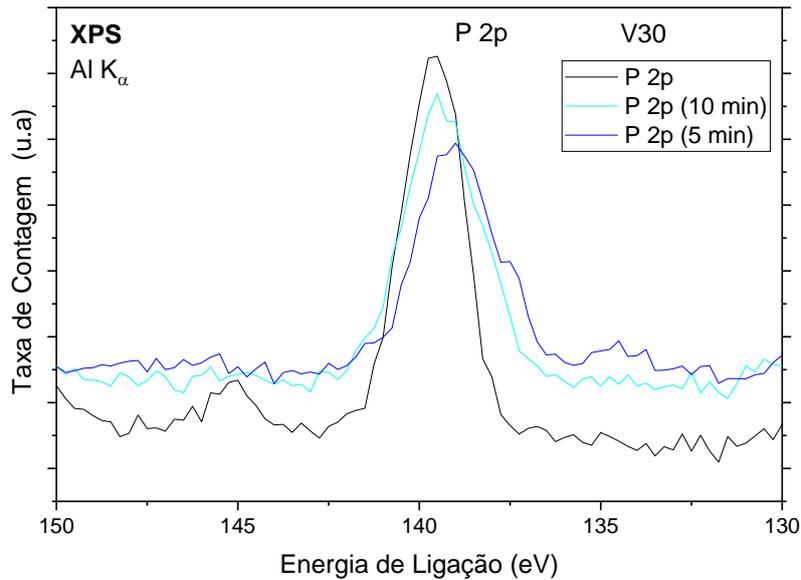


Figura 19: Espectro detalhado do pico de fósforo na amostra V30.

No espectro detalhado do pico de cálcio ($2p_{3/2}$ e $1/2$) (Figura 20), considerando a carga de 5 eV, a energia de ligação corresponde a um componente de CaO, novamente o que concorda com o esperado.

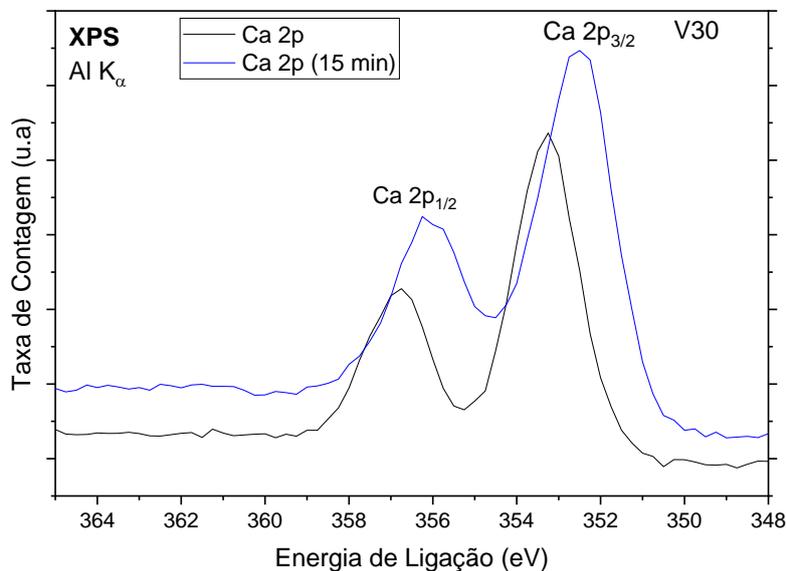


Figura 20: Espectro detalhado do Pico de Cálcio da amostra V30

Na Figura 21, foi possível observar um pico característico para o carbono, contudo nos ensaios de XPS, na grande maioria das vezes o pico característico do carbono aparece devido à reatividade com a superfície.

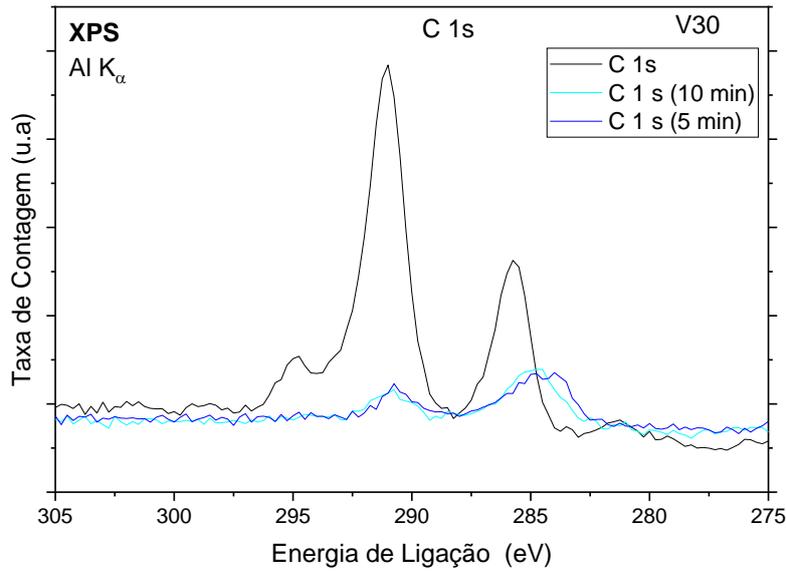


Figura 21: Espectro detalhado do Pico de Carbono na amostra V30

Por fim na Figura 22, no espectro detalhado do pico de Oxigênio (1s) e Vanádio (2p_{3/2}) e (2p_{1/2}) é possível verificar a formação de novas unidades formadoras, porém agora para o vanádio e não somente do fosfato.

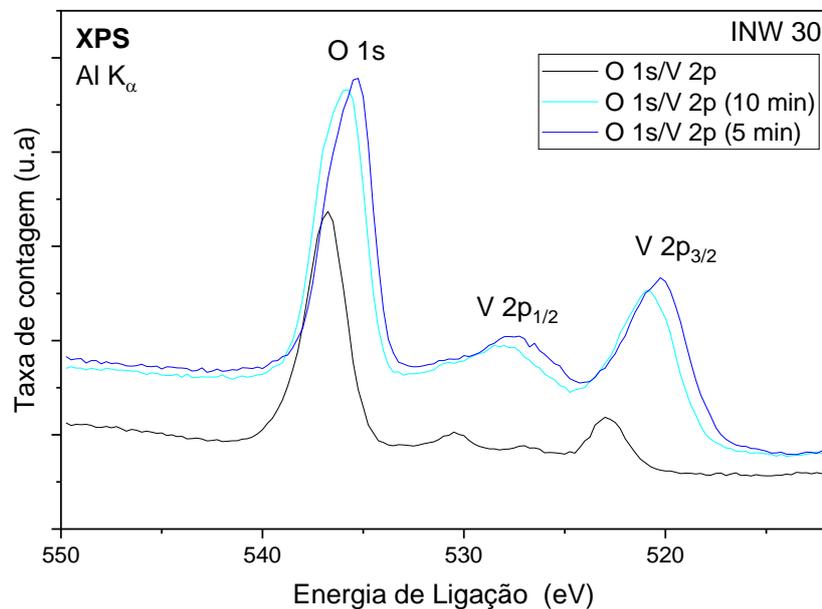


Figura 22: Espectro detalhado do pico de Oxigênio (1s) e Vanádio (2p_{3/2}) e (2p_{1/2}) da amostra V30.

Com a análise complementar do XPS, pode-se então inferir que as discrepâncias entre as bandas encontradas nas análises da espectroscopia Raman (vide item 4.5.1) realizadas neste presente estudo, com as reportadas na literatura,

consistem nas diferentes condições de ensaios e equipamentos, utilizados.

Novamente, por ser um material cedido, dificulta inferir possíveis formas que o material foi armazenado temporalmente, que podem ter contribuído para o deslocamento de algumas bandas que fizessem os valores serem discrepantes de algumas literaturas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Sendo essa a primeira análise das propriedades térmicas do material, e conseqüentemente estrutural, ficou claro nas Figuras 23 e 24 e na Tabela 4, a abrupta mudança das propriedades de forma não linear com o acréscimo de vanádio no sistema.

Em valores aproximados de 15% de vanádio no sistema, é facilmente visualizada a inflexão na propriedade T_{onset} , que nesse estudo em específico podemos chamar T_g . Com a adição de vanádio, também um formador de rede, ele começa agindo como um modificador, e quebrando as fortes ligações entre as cadeias dos fosfatos. Isso interfere diretamente em propriedades como viscosidade e temperatura de transição vítrea, acarretando um abaixamento da temperatura, em vista que com a quebra da rede, a estrutura fica mais aberta, facilitando o movimento das cadeias, diminuindo a sua viscosidade e conseqüentemente sua temperatura fictícia.

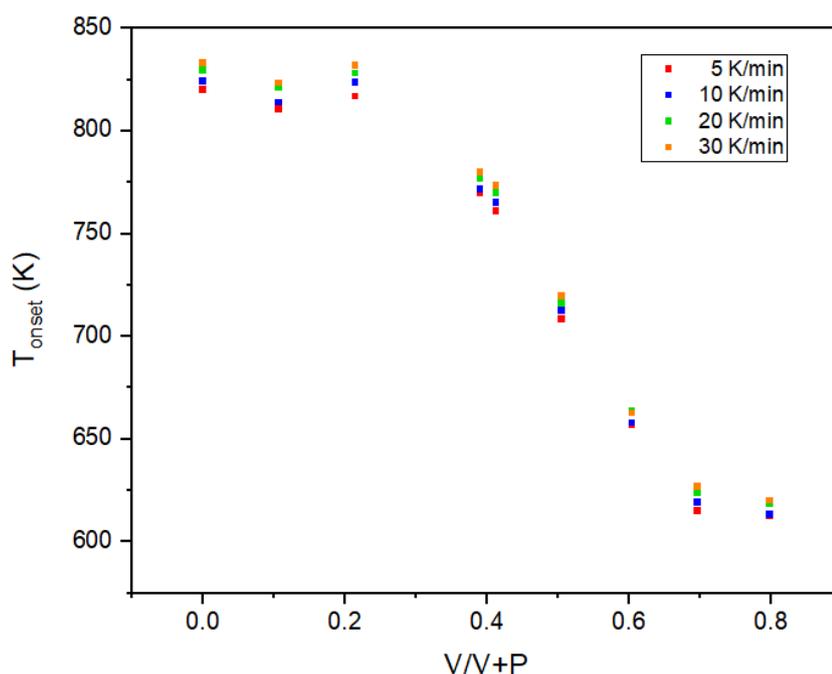


Figura 23: Valores de Tonset (K) versus a razão (V/V+P) obtidos nas diferentes taxas de resfriamento aplicadas no conjunto de amostras.

Tabela 4: Valores obtidos de Tonset durante o ensaio de DSC nas diferentes taxas de aquecimento utilizadas.

Taxa de aquecimento	V0	V5	V10	V15	V20	V25	V30	V35	V40
5 K/min	546.7	537.40	543.6	496.4	487.5	435.1	383.7	341.4	338.8
10 K/min	550.80	540.60	550.20	498.50	491.80	439.30	384.40	345.60	339.6
20 K/min	556.2	547.7	554.8	503.5	496.5	442.5	390.3	350.3	345.0
30 K/min	559.7	550.00	558.6	506.7	500.2	446.3	389.2	353.5	346.6

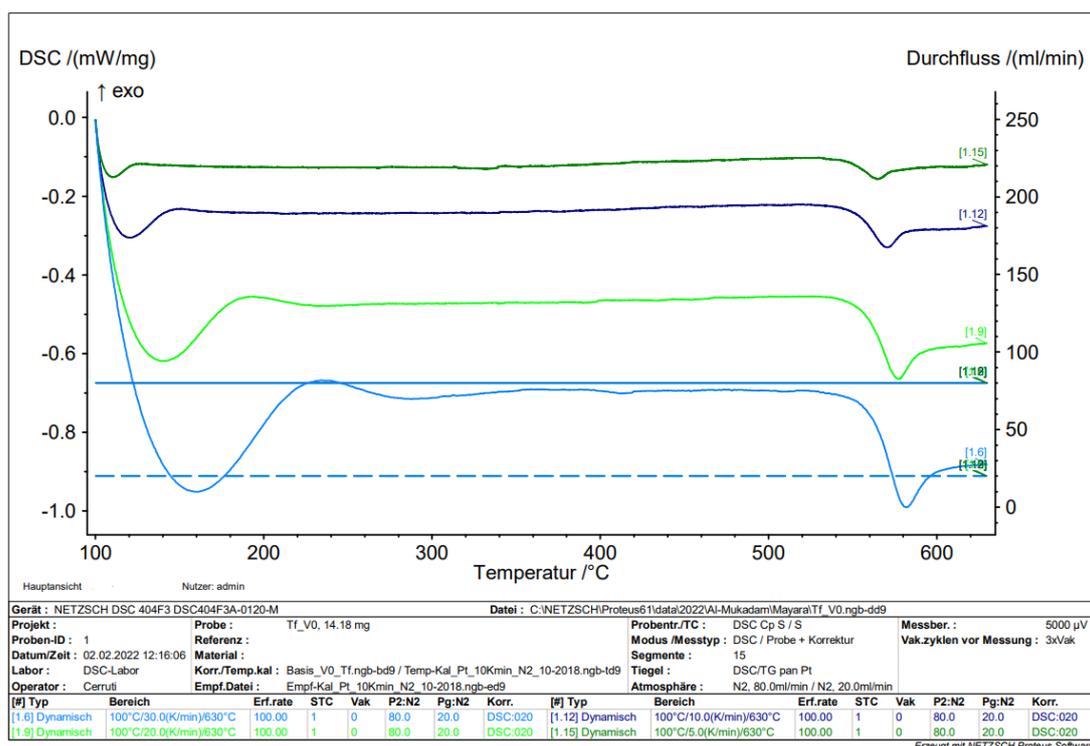


Figura 24: Curva de DSC da amostra V0 nas diferentes taxas de aquecimento

A Figura 24 demonstra a curva de DSC obtida para a amostra V0 e seu comportamento em diferentes taxas de aquecimento. Sendo a primeira curva (verde escura), para a taxa de aquecimento 5 Kmin^{-1} , a azul escura representa os valores obtidos para a taxa de 10 Kmin^{-1} , a verde clara representa a taxa de 20 Kmin^{-1} e finalmente a azul clara mostra a curva obtida quando a taxa de aquecimento correspondia a 30 Kmin^{-1} .

Com as curvas de aquecimento do material, após ter seu histórico térmico apagado, é possível visualizar o deslocamento da temperatura de transição vítrea com a mudança do estímulo, nesse caso a taxa de aquecimento.

Vamos observar o mesmo comportamento para todas demais amostras, (Figuras 25–32) todas seguem o mesmo princípio, a primeira curva de cima para baixo, representa 5 Kmin^{-1} a inferior 10 Kmin^{-1} a subsequente 20 Kmin^{-1} e a última 30 Kmin^{-1} . Analogamente à Figura 24, ao mudarmos a taxa, mudamos também os valores obtidos para a T_{onset} , aqui convencionada como a temperatura fictícia do material, que também corresponde a temperatura de transição vítrea calorimétrica.

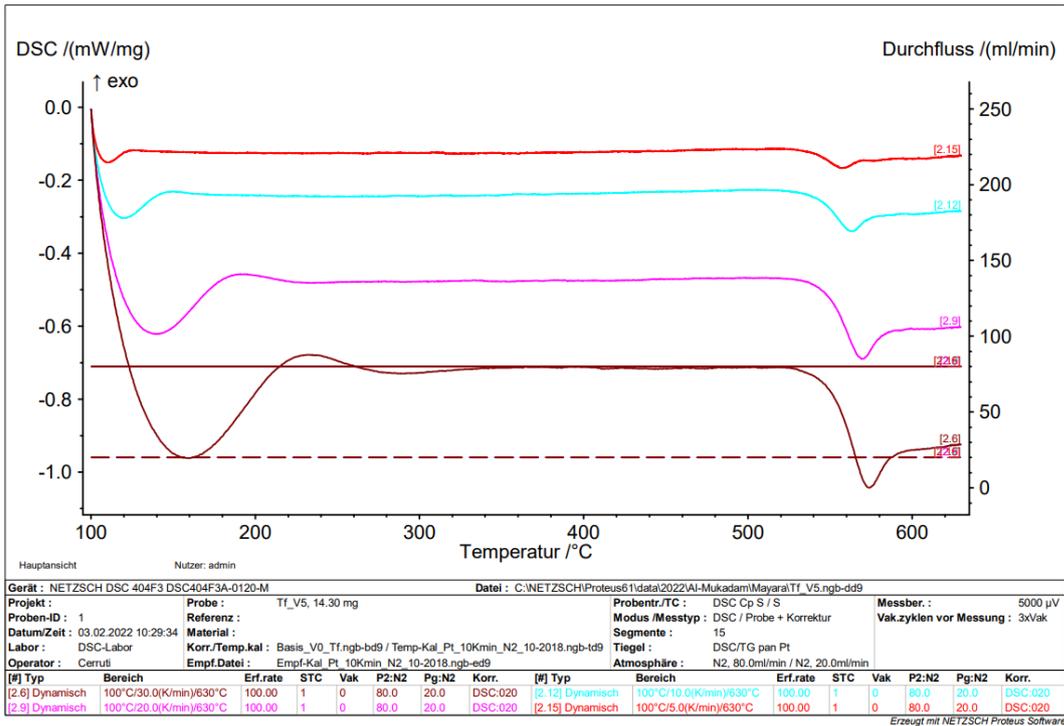


Figura 25: Curva de DSC da amostra V5 nas diferentes taxas de aquecimento

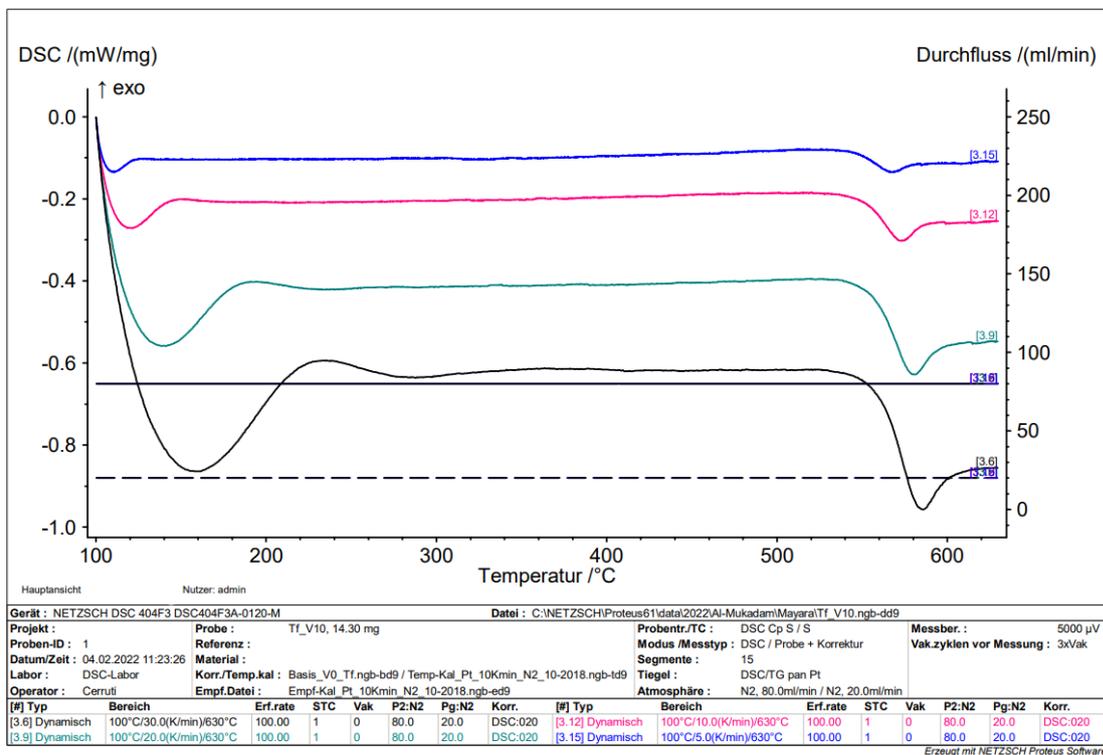


Figura 26: Curva de DSC da amostra V10 nas diferentes taxas de aquecimento

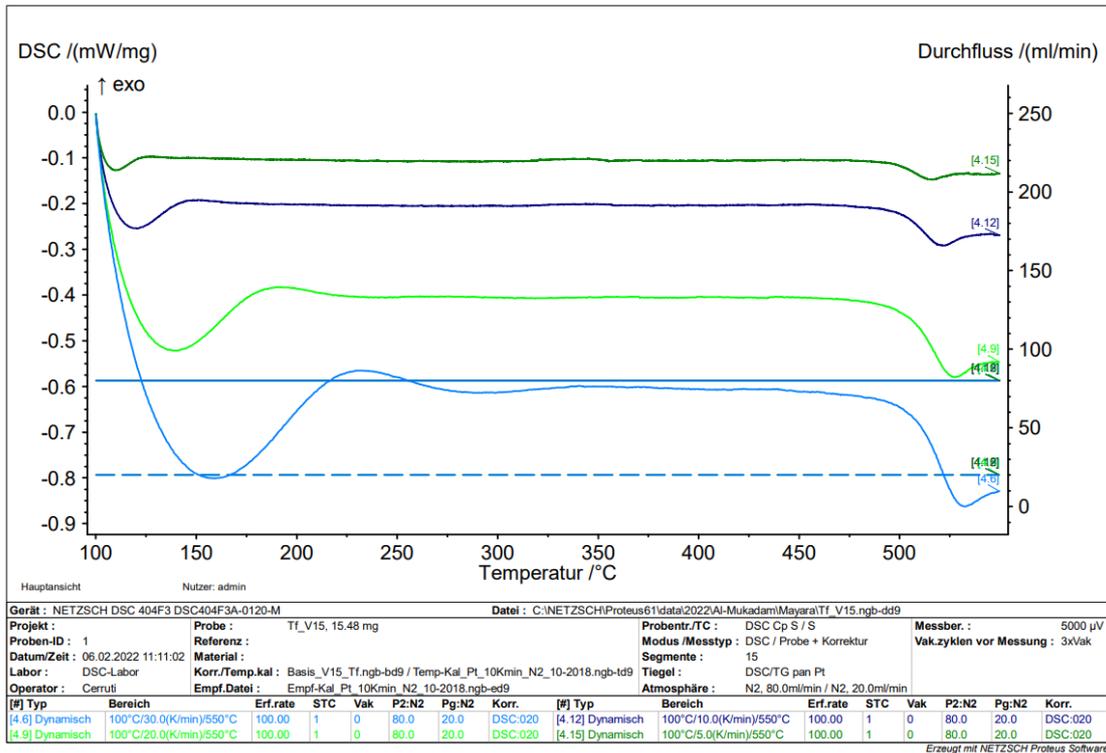


Figura 27: Curva de DSC da amostra V15 nas diferentes taxas de aquecimento

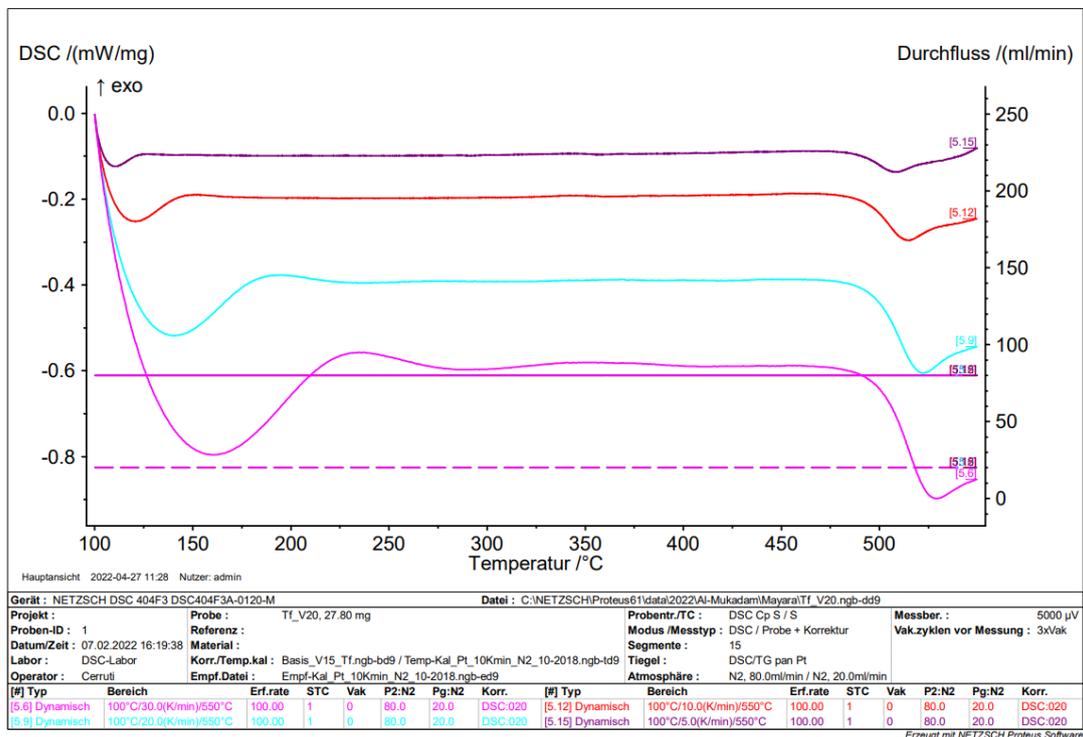


Figura 28: Curva de DSC da amostra V20 nas diferentes taxas de aquecimento

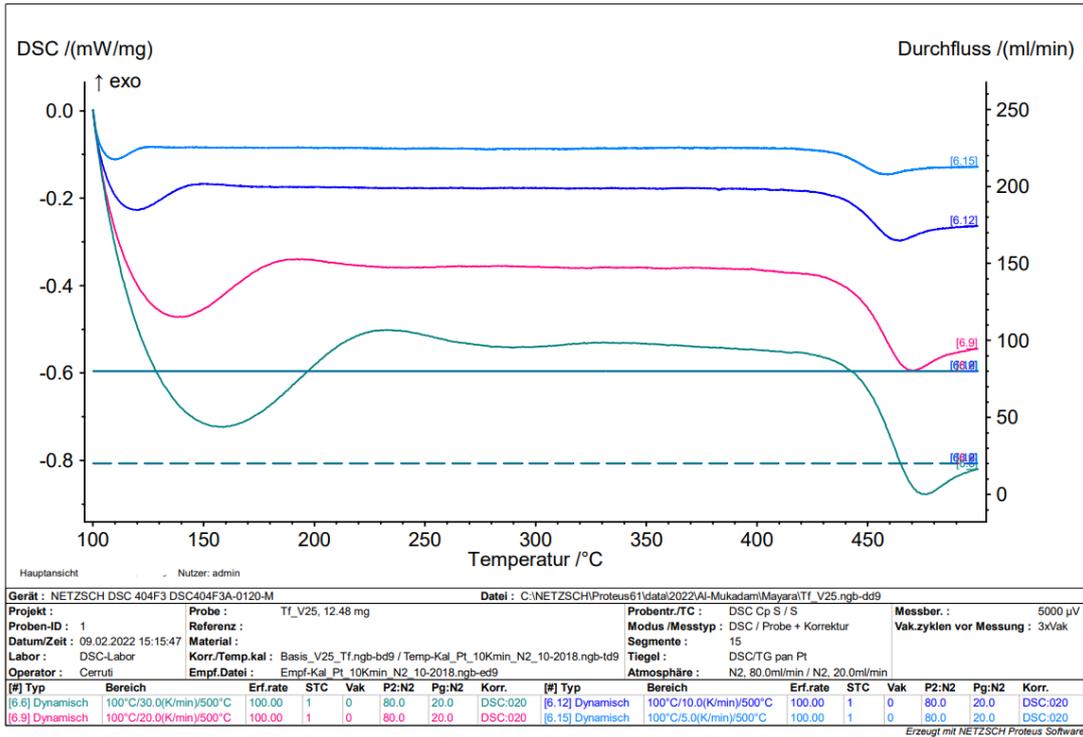


Figura 29: Curva de DSC da amostra V25 nas diferentes taxas de aquecimento

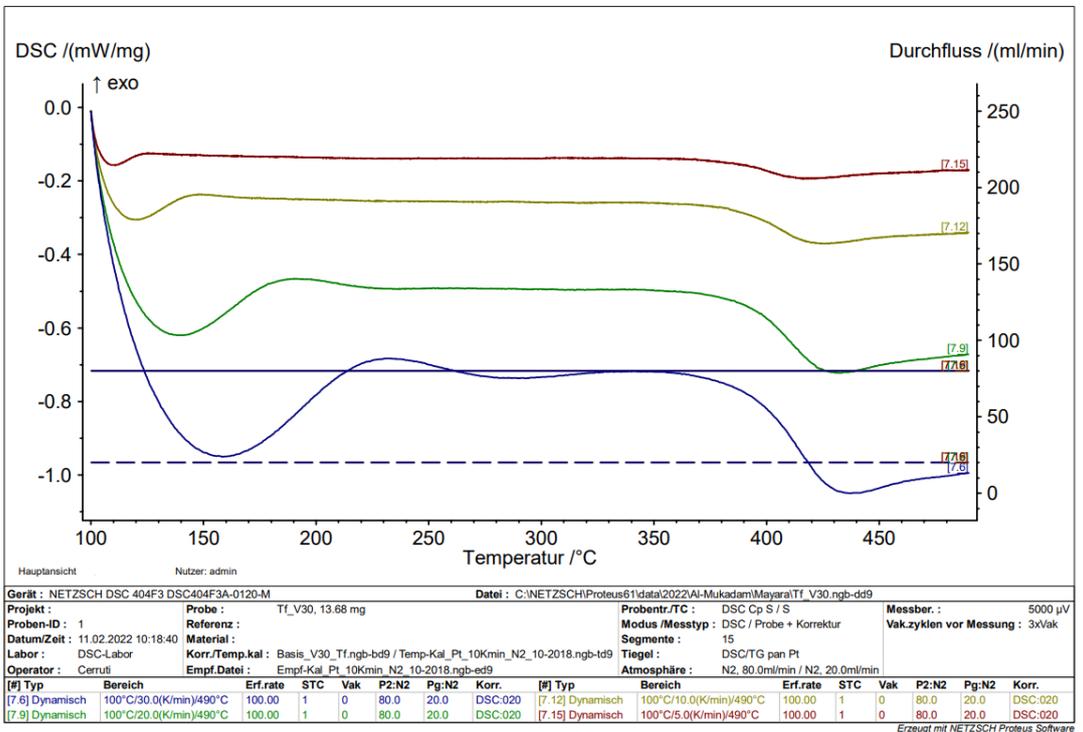


Figura 30: Curva de DSC da amostra V30 nas diferentes taxas de aquecimento

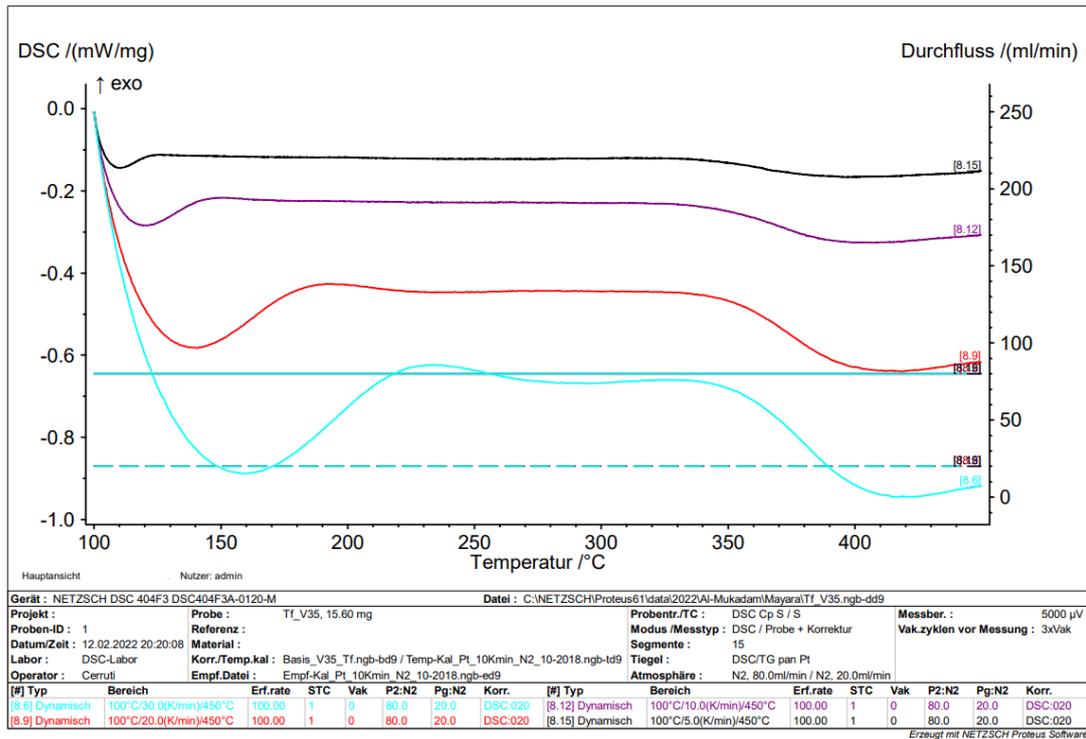


Figura 31: Curva de DSC da amostra V35 nas diferentes taxas de aquecimento

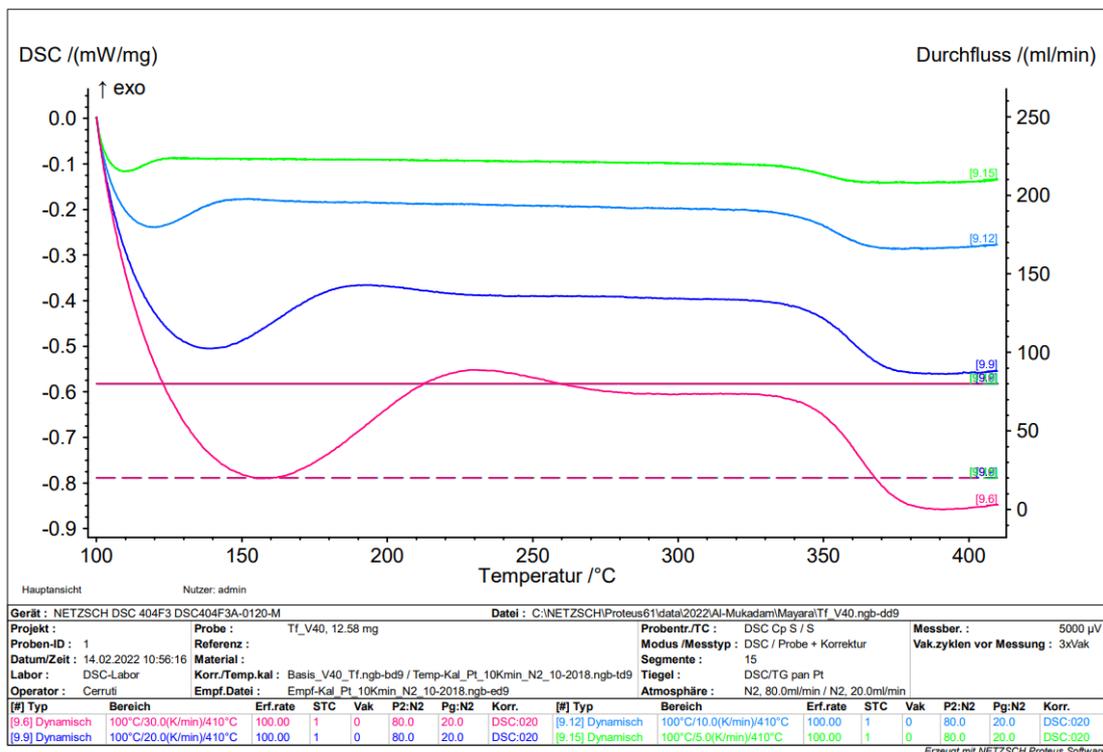


Figura 32: Curva de DSC da amostra V40 nas diferentes taxas de aquecimento

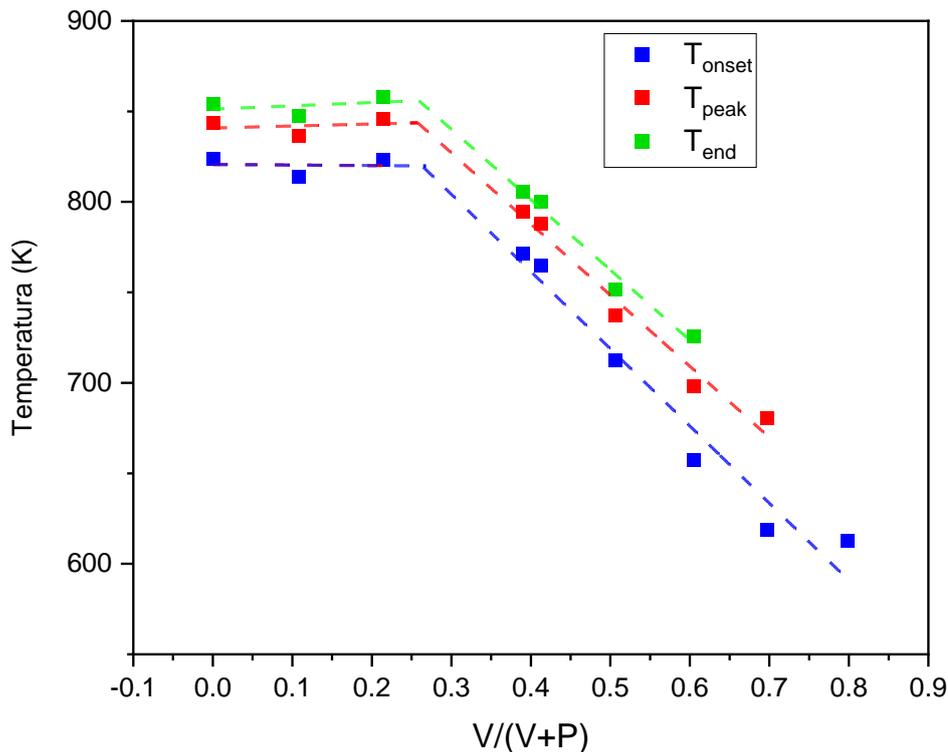


Figura 33: *T_{onset}, T_{peak} e T_{end} do sistema P2O5–CaO–V2O5 versus a razão (V/ V+P) para a mesma taxa de aquecimento (10 K/min).*

Devido ao ensaio ter sido realizado em várias taxas de resfriamento, pode-se visualizar um conceito importante ao mudar a taxa de resfriamento do material. É sabido que a T_g é um fenômeno cinético, e essa faixa de temperaturas pode ser deslocada se alterada a velocidade onde o calor é retirado do material. Fica muito claro de visualizar, com as diferentes taxas de resfriamento, os diferentes valores obtidos, e a como as condições do ensaio podem alterar os resultados. Por isso, a importância de “apagar o histórico” térmico da amostra antes de iniciar os ensaios faz com que os dados obtidos sejam os mais próximos da realidade.

É possível observar que ao realizar o ensaio não é mensurado a T_g do material, mas sim uma temperatura fictícia que nas dadas condições impostas no ensaio, e fixada como a temperatura que houve essa transição do material do estado viscoso para o elástico. Resfriando o material com taxas diferentes, é possível verificar que os valores de T_f , ou T_{onset} foram alterados, já que foi alterado o “caminho” que esse material percorreu até chegar a condição elástica.

4.3 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

Devido as diversas particularidades do sistema, muitas vezes os resultados obtidos não foram coerentes com o esperado na literatura. Principalmente para o módulo elástico. Como esse valor foi obtido via medição da velocidade do som, devido à amostra possuir diversos defeitos como bolhas, por exemplo, a velocidade do som no material difere da velocidade do som no ar, e se há muito ar no material devido as muitas bolhas, não se mensura o material propriamente dito, mas sim como um compósito de material e ar, e assim obtendo valores bem discrepantes que os esperados.

Como é possível observar na Figura 34, os valores são muito distantes, e não acompanham a tendência de haver apenas uma inflexão, tendo outros *outliers*. Isso, deve-se a grande dificuldade em medir as velocidades longitudinais e transversais nas amostras, pois só o fato de colocar uma pequena força sobre as amostras para garantir o contato equipamento-amostra, sem a interferência do ar, chegou a quebrar algumas amostras. Assim só foi possível medir uma única vez a velocidade longitudinal e uma única vez a transversal para cada amostra, exceto a amostra V15 que não foi possível obter sinal algum.

Outra possível explicação para esses valores distantes da tendência esperada, é a possibilidade de as amostras não estarem perfeitamente paralelas e terem realizado que a superfície da amostra não conseguisse ficar completamente aderida ao equipamento durante a medição.

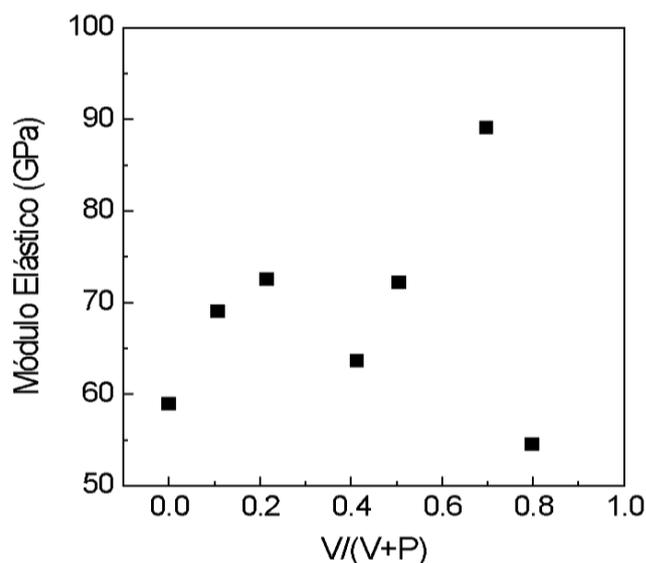


Figura 34: Valores obtidos para o módulo elástico dos vidros calculados a partir dos dados obtidos no ensaio de ultrasound.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Comparando a dureza Martens com clássicos ensaios de dureza tais quais Brinell, Rockwell e Vickers, onde o tamanho da impressão da indentação é mensurado somente depois remover totalmente a carga, percebeu-se o quanto esse método era mais poderoso quando se queria analisar as propriedades dos materiais, principalmente as medidas localizadas em pequenas espessuras dos materiais (faixa de microns e nanômetros). Todavia, os valores tiveram uma incerteza elevada, fazendo com que os dados tenham uma confiabilidade inferior que o esperado nas normas do ensaio.

Em ambos os ensaios de dureza, Figuras 35 e 36, foi possível verificar a tendência de uma mudança não linear nos valores com o acréscimo de vanádio no sistema, a inflexão novamente se encontra em valores cerca de 15–20% de vanádio. Novamente foi possível observar, que a amostra V15 também segue discrepante da tendência dos valores esperados.

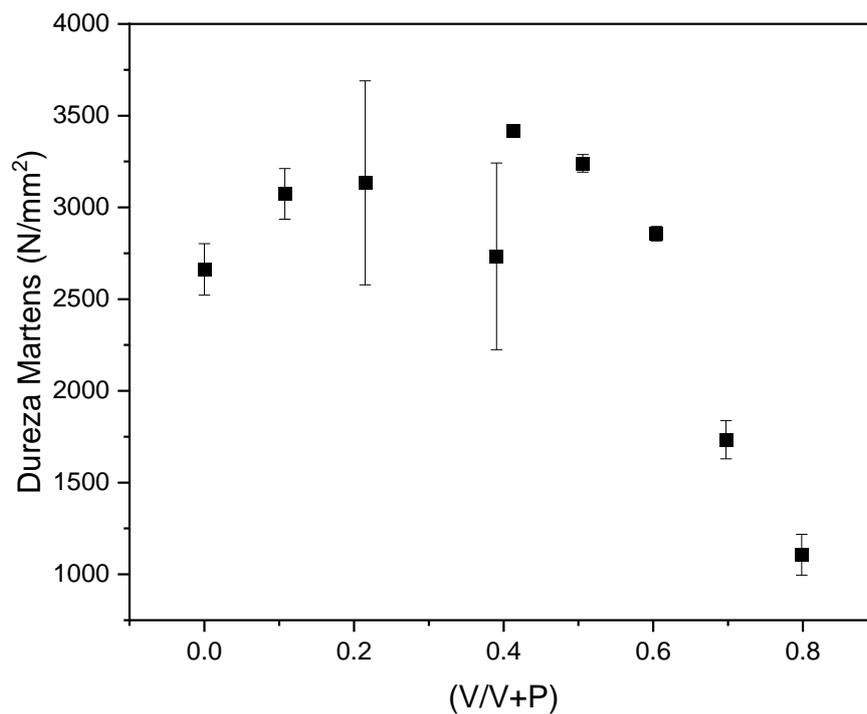


Figura 35: Valores obtidos para o módulo elástico dos vidros calculados a partir dos dados obtidos no ensaio de ultrasound.

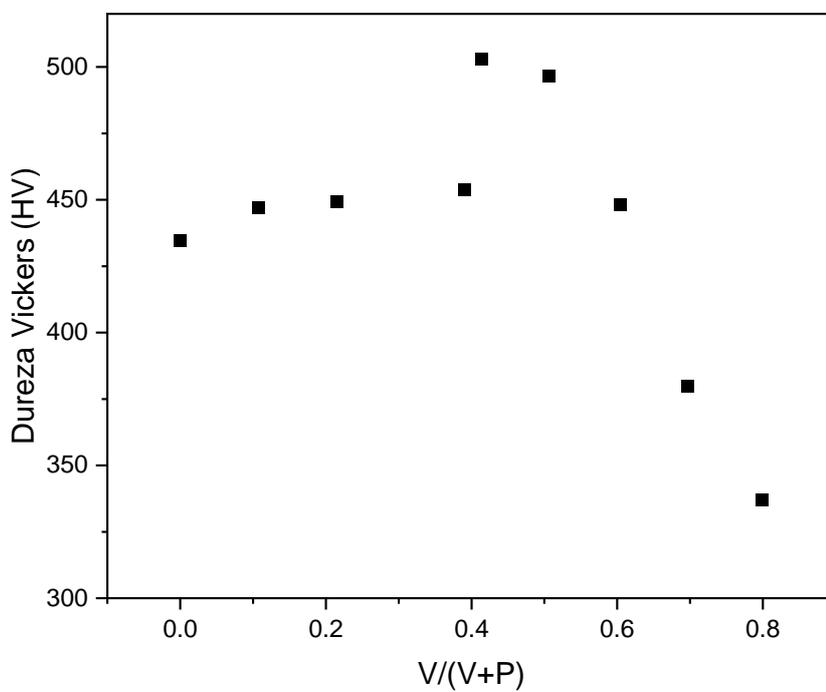


Figura 36: Dureza Vickers calculada utilizando as diagonais das impressões após a microindentação do material

Durante as análises de dureza, seria interessante estar mais atento as cargas utilizadas, e para assim em trabalhos futuros refazer as análises com cargas menores e até se possível com nanoindentação, pois a microindentação com a carga de 9,8 N utilizada, gerou trincas no vidro durante o ensaio, como é possível verificar nas imagens de microscopia, Figura 37. Desta forma, os valores obtidos podem ter sido prejudicados, já que se o material rompeu antes de finalizar o ensaio, não foi possível captar a real dureza do material a essa força, pois com o rompimento do material há uma liberação de energia sendo medido um comportamento do material além da zona plástica e elástica que é o real interesse a ser mensurado.

Novamente os defeitos entram como propulsores dos problemas encarados na análise, pois, a presença de defeitos na pequena área analisada faz com que a resistência mecânica seja muito mais baixa do que seria possível, já que eles são fatores de amplificações locais da tensão, que faz com que a área sob análise sofra uma tensão muito maior que a carga aplicada no ensaio, fazendo com que o material rompa antes do esperado, explicando assim também valores tão discrepantes durante o ensaio.

Em vista que a área analisada com a microindentação é muito pequena, ela é pouco representativa do material na totalidade, o que faz com que se tenha uma ideia muito distorcida das propriedades do material na totalidade. Em uma situação ideal de um material completamente homogêneo não existiria esse problema. Contudo, devido aos diversos defeitos e heterogeneidade presente no sistema obteve-se valores discrepantes e pouco representativos. O que explica os altos valores de incerteza nos ensaios.

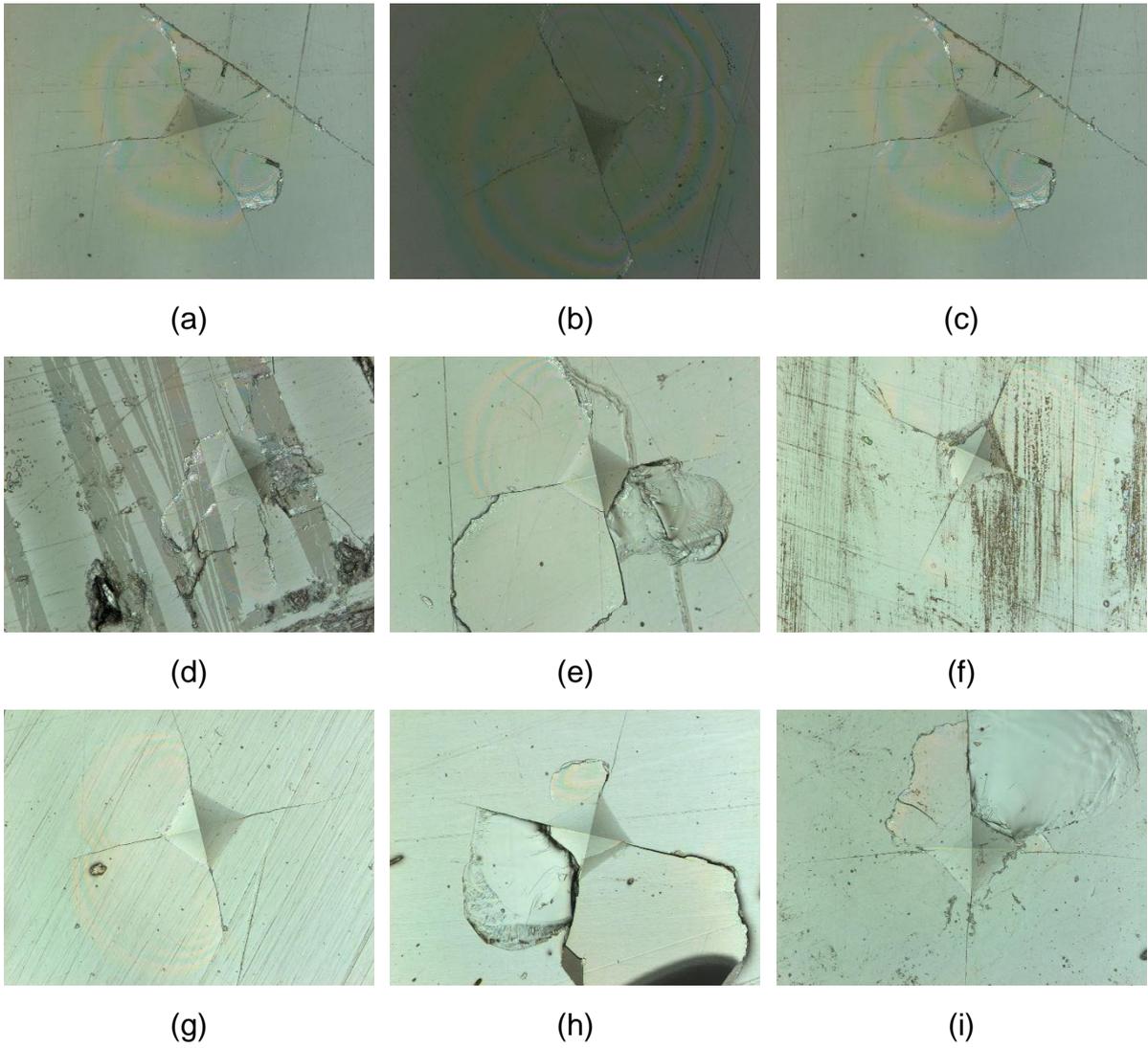


Figura 37: Imagem das impressões deixadas nas amostras após o ensaio de dureza Martens.

(a) V0, (b) V10, (c) V15, (d) V20, (e) V25, (f) V30, (g) V35, (h) V40.

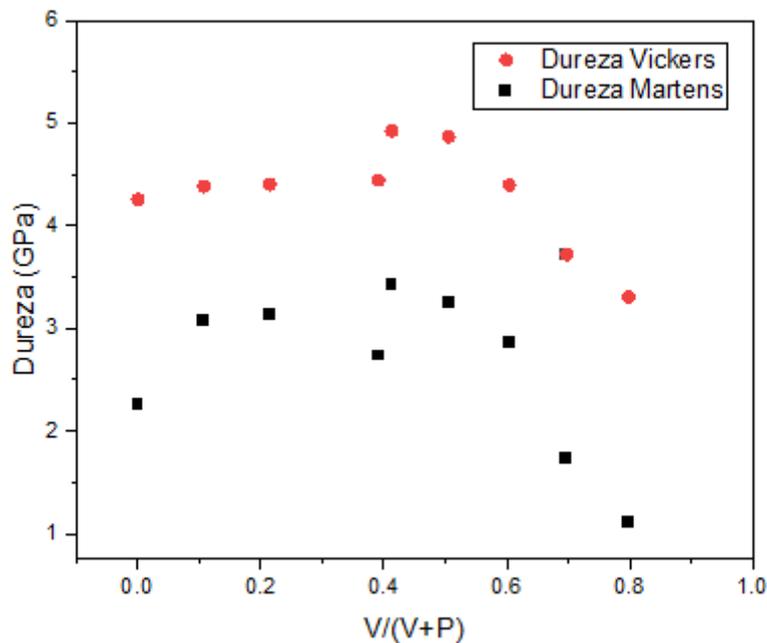


Figura 38: Comparação da Dureza Vickers com a Dureza Martens em GPa

Na Figura 38 é possível observar as diferenças entre os valores obtidos com a dureza Vickers e a Dureza Martens em GPa. Os valores em ambas se observa a mesma tendência de crescimento no valor da dureza, e depois um decaimento da propriedade, como esperado em sistemas com MGFE. Ambas também possui a amostra V15 como *outlier*. Contudo, como mencionado anteriormente ao longo do item 4.4, os valores obtidos não possuem uma grande confiabilidade estatística para afirmar qual ensaio foi o mais eficaz em mensurar a dureza do material.

Logo, como próximos passos, serão realizados novos ensaios de microdureza, com uma carga mais baixa, evitando assim que o material seja trincado durante o ensaio, e possibilite uma análise mais factível e correta das propriedades do material.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.5.1 Espectroscopia Raman

A análise estrutural realizada via Espectroscopia Raman, Figura 39, revelou a formação de ligações interatômicas entre V e P, bem como a formação de ligações – V–O–V– e tetraedros isolados de PO com V_2O_5 substituindo o P_2O_5 .

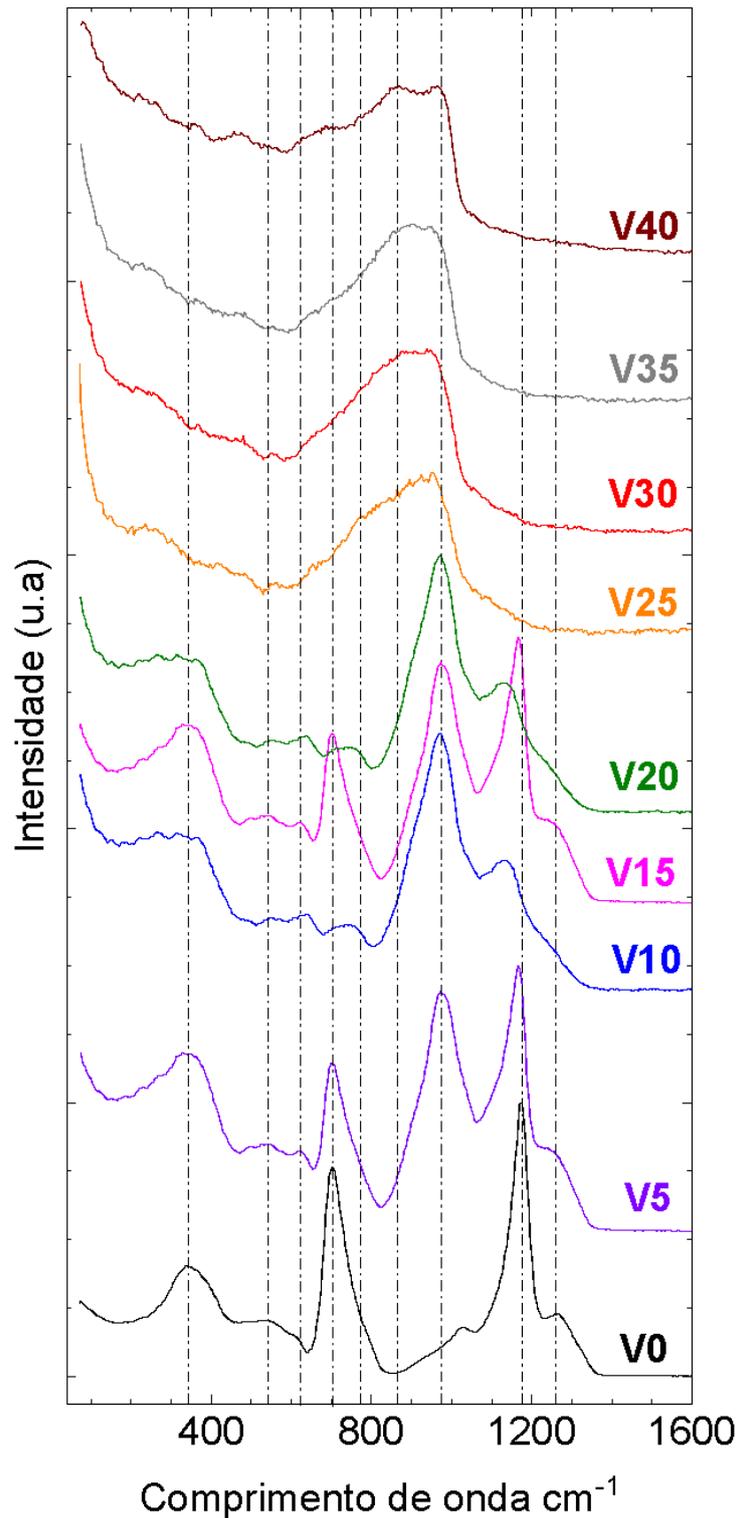


Figura 39: Espectro da Espectroscopia Raman utilizado para analisar os vidros com diferentes porcentagens de Vanádio.

Por meio dessa técnica foi possível identificar os principais picos, e bandas no material e conseguir uma caracterização de como a estrutura foi mudando seu

comportamento com o aumento da porcentagem de vanádio na estrutura.

Na literatura foi possível identificar e caracterizar por meio dos picos característicos advindos do Raman, as unidades estruturais, e o que acontecia com o aumento de vanádio do sistema, na estrutura.

- $\sim 343\text{--}350\text{ cm}^{-1}$: Iniciam-se as vibrações de flexão dos poliedros de fosfato. A intensidade da banda vai aumentando com a adição de V_2O_5 , e as bandas vão se tornando cada vez mais intensas e largas. O crescimento dessas bandas é atribuído ao modo de flexão do poliedro fosfato (PO_4) que pode ser relacionada à forte despolimerização das longas cadeias de fosfato com o aumento de vanádio (VEDEANU et al., 2008).
- $\sim 500\text{--}540\text{ cm}^{-1}$: Há vibrações de flexão e torção ocorrendo nessa parte da estrutura, e elas podem ser atribuídas aos movimentos do cátion do vanádio pela rede, vibrações e as conformações da cadeia (STEFAN et al., 2012).
- $\sim 606\text{--}621\text{ cm}^{-1}$: É possível identificar vibrações de alongamento simétricas das ligações P–O das unidades do ortofosfato (PO_3^{-4}), Q^0 presentes na estrutura, respectivamente. A intensidade desta banda aumenta com a adição de óxido de vanádio devido ao efeito de despolimerização (STEFAN et al., 2012).
- $\sim 705\text{--}780\text{ cm}^{-1}$: A banda demonstra uma forte característica das longas cadeias de fosfato derivada do estiramento simétrico P–O–P dos oxigênios ponteantes da estrutura do tipo Q^2 (STEFAN et al., 2012). Com o aumento do teor de óxido de vanádio, essas bandas diminuem de intensidade como efeito direto da despolimerização da rede de fosfato (VEDEANU et al., 2008).
- $\sim 862\text{--}905\text{ cm}^{-1}$: É possível identificar vibrações de alongamento de O–V–O em cadeias de metavanadato. Por adição de óxido de vanádio, essas bandas aumentam em intensidade e em concentrações, começando a criar unidades estruturais de vanádio (VEDEANU et al., 2008).
- $\sim 970\text{--}980\text{ cm}^{-1}$: O aumento dessas bandas indica tanto a despolimerização da rede de fosfato quanto um aumento do número de ligações V=O, o que pode ser atribuído a uma superposição de vibração de estiramento simétrico do tetraedro Q^0 (STEFAN et al., 2012). Há vibrações das ligações de V=O em VO_5 (VEDEANU et al., 2008).
- $\sim 1038\text{ cm}^{-1}$: Há vibrações de estiramento assimétrico no final da cadeia (PO_3) $^{2-}$. A concentração de grupos (PO_3) $^{2-}$ aumenta quando as cadeias longas dos

metafosfatos são substituídas pelas pequenas unidades de fosfato PO_3 (STEFAN et al., 2012).

- $\sim 1174 \text{ cm}^{-1}$: Observa-se o mesmo comportamento na banda centrada em 705 cm^{-1} , atribuída a simétrica “deformada” (PO_2) (STEFAN et al., 2012). Grupos de O-P-O compartilham os vértices dos tetraedros de PO_4 (VEDEANU et al., 2008).
- $\sim 1264 \text{ cm}^{-1}$: Devido à vibração de estiramento simétrico da dupla ligação P=O , a banda diminui fortemente sua intensidade com a adição de V_2O_5 , isso ocorre devido à formação da ligação V-O=P que enfraquece a ligação P=O . Com a força reduzida entre os átomos de P e O, ocorre a formação de átomos de oxigênio livres que se estabilizam com as novas ligações formadas de V-O (CHUA; STAIR; WACHS, 2001).

A partir de estudos em vidros de vanádio-fosfato, descobriu-se que as cadeias P-O-P é despolimerizada pela introdução de V_2O_5 no vidro. Sendo assim, no caso de menor teor de V_2O_5 , o vanádio estava presente tanto na coordenação tetraédrica quanto na octaédrica. O que significa que o V_2O_5 atua simultaneamente como modificador e formador de rede (TRICOT, et al, 2004).

Devido ao sistema ser higroscópico, e ter passado anos guardado, mesmo que em um dessecador, houve pequenos sítios de cristalização na superfície da amostra, devido à alta reatividade que o sistema possui a água presente na umidade do ar, e a cidade onde as amostras se encontram ser bastante úmida, por ser localizada em cima de uma montanha.

Esse fator, foi facilmente observado na espectroscopia Raman, ao mudar os *spots* analisados encontrar pequenos sítios cristalizados, e também um deslocamento das bandas características do sistema que ocorre quando há uma alteração estrutural.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com as análises efetuadas, foi possível concluir ser possível aumentar a porcentagem molar de vanádio no sistema $P_2O_5-CaO-V_2O_5$ buscando aprimorar as propriedades e aplicações possíveis, e continuar com um sistema completamente vítreo.

Houve diversos limitantes que impediram a realização de análises pontuais, focadas em algumas propriedades como magnéticas, semicondutoras ou até mesmo biocompatíveis. Isso impossibilitou de verificar sua importância tecnológica.

Contudo, com as análises realizadas, foi possível verificar o efeito MGFE, onde houve uma mudança não linear nas propriedades, mostrando ser possível conseguir aumentar consideravelmente a proporção de materiais de transição, neste estudo em questão o V_2O_5 , e preservar a estrutura vítrea, desde que esse material seja também um formador de vidro.

Foi possível verificar em escala micro a forma que essas mudanças estruturais ocorreram com o aumento da porcentagem de vanádio. Entretanto, isso forneceu apenas uma noção micro de como as pequenas unidades estruturais da rede estavam dispostas e foram sendo alteradas, não podendo prever como o material e a rede na totalidade se comportou com tal mudança.

REFERÊNCIAS

ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **The journal of chemical physics**, v. 43, n. 1, p. 139–146, 1965.

AL-MUKADAM, R. et al. High rate calorimetry derived viscosity of oxide melts prone to crystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 536, p. 119992, 2020.

ALVES, O. L.; DE FÁTIMA GIMENEZ, I.; MAZALI, I. O. A arte de fazer vidro. **Química Nov. Na Esc. Edição Esp**, p. 13–24, 2001.

ASSEM, E. E.; ELMEHASSEB, I. Structure, magnetic, and electrical studies on vanadium phosphate glasses containing different oxides. **Journal of materials science**, v. 46, n. 7, p. 2071–2076, 2011.

CAO, C. et al. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. **Frontiers in energy research**, v. 2, p. 25, 2014.

CASSAR, D. R. Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de silício e diborato de lítio. 2014.

CHERNOVA, N. A. et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2526–2552, 2009.

CHRISTENSEN, R. et al. The glass transition temperature of mixed glass former $0.35 \text{Na}_2\text{O} + 0.65 [\text{x}\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x) \text{P}_2\text{O}_5]$ glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 358, n. 4, p. 826–831, 2012.

CHUA, Y. T.; STAIR, P. C.; WACHS, I. E. A comparison of ultraviolet and visible Raman spectra of supported metal oxide catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 36, p. 8600–8606, 2001.

CROBU, M. et al. Tribochemistry of bulk zinc metaphosphate glasses. **Tribology letters**, v. 39, n. 2, p. 121–134, 2010.

DUTTA, B.; FAHMY, N. A.; PEGG, I. L. Effect of mixed transition-metal ions in glasses. I. The $\text{P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3$ system. **Journal of non-crystalline solids**, v. 351, n. 24–26, p. 1958–1966, 2005.

GOLDSCHMIDT, **Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII**, Vid. Alead. Skr. Oslo, No. 8, 137, 1926.

GONÇALVES, J. E. **Princípios Básicos de XAS e XPS**. [s.l.: s.n.].

GUPTA, P. K.; MAURO, J. C. The configurational entropy of glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 355, n. 10–12, p. 595–599, 2009.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The vitreous state**. [s.l.] Springer, 1995.

HENCH, Larry L.; PASCHALL, H. A. Direct chemical bond of bioactive glass- ceramic materials to bone and muscle. **Journal of biomedical materials research**, v. 7, n. 3, p. 25-42, 1973.

KHATTAK, G. D.; MEKKI, A.; WENGER, L. E. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetic susceptibility studies of vanadium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 43–44, p. 2148–2155, 2009.

LIVAGE, J.; JOLIVET, J. P.; TRONC, E. Electronic properties of mixed valence oxide gels. **Journal of non-crystalline solids**, v. 121, n. 1–3, p. 35–39, 1990.

MACHADO, R. R.; DE GODOY, G. C. D.; ANDRADE, M. S. I CIMMEC 1º CONGRESSO INTERNACIONAL DE METROLOGIA MECÂNICA. [s.d.].

MAZURIN, O. V; POTSELUEVA, L. N. Determination of glass transition temperatures based on temperature dependences of the viscosity of glass-forming melts. **Fizika i Khimiya Stekla**, v. 4, n. 5, p. 570–580, 1978.

MERCIER, C. et al. A survey of transition-metal-containing phosphate glasses. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 693–703, 2002.

MOYNIHAN, C. T. Correlation between the width of the glass transition region and the temperature dependence of the viscosity of high-T_g glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 5, p. 1081–1087, 1993.

Nationales Vorwort. ISO 55. [s.l: s.n.].

NEIMAN, T. S.; YINNON, H.; UHLMANN, D. R. Crystallization kinetics of lead metasilicate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, n. 2–3, p. 393–403, 1982.

RAO, M. V. N. P. et al. Copper ion as a structural probe in PbO–CaF₂–P₂O₅ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies. **Journal of alloys and compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 489–496, 2009a.

RAO, M. V. N. P. et al. Copper ion as a structural probe in PbO–CaF₂–P₂O₅ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies. **Journal of alloys and compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 489–496, 2009b.

SADDEEK, Y. B. et al. Characterization of some lead vanadate glasses. **Journal of alloys and compounds**, v. 478, n. 1–2, p. 447–452, 2009.

STANWORTH J. E., Tellurite Glasses, *J. Sod. Glass Tech- nol.*, 36 [171] 217-41T (1952); 38 [1831] 425-351' (1954).

STEFAN, R. et al. Structural investigations of V₂O₅–P₂O₅–CaO glass system by FT-IR and EPR spectroscopies. **Journal of materials science**, v. 47, n. 8, p. 3746–3751, 2012.

TADEU CESTAROLLI, D.; MARIA GUERRA, E. Vanadium Pentoxide (V₂O₅): Their Obtaining Methods and Wide Applications . In: **Transition Metal Compounds -**

Synthesis, Properties, and Application. [s.l.] IntechOpen, 2021.

TOOL, A. Q.; EICITLIN, C. G. Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment 1. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 14, n. 4, p. 276–308, 1931.

TRICOT, G. et al. **Redox and structure of sodium-vanadophosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids. Anais...* 15 out. 2004.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses.** [s.l.] Elsevier, 2013.

VEDEANU, N. et al. Raman spectroscopic study of CuO–V₂O₅–P₂O₅–CaO glass system. **Vibrational Spectroscopy**, v. 48, n. 2, p. 259–262, 2008.

VOGEL, H.; GERTHSEN, C. **Physik: mit... 90 Tabellen, 105 durchgerechneten Beispielen und 1065 Aufgaben mit vollständigen Lösungswegen.** [s.l.] Springer, 1995.

WEB, D. ICP-OES e ICP-MS. **Disponível em:** <[https://csaeducacional.com.br/materias/icp-oes-e-icp-ms#:~:text=A%20t%C3%A9cnica%20ICP%20DOES%20baseia,\(160%E2%80%93800%20nm\).&text=A%20t%C3%A9cnica%20possibilita%20a%20an%C3%A1lise,mL%20de%20analito%20na%20amostra.](https://csaeducacional.com.br/materias/icp-oes-e-icp-ms#:~:text=A%20t%C3%A9cnica%20ICP%20DOES%20baseia,(160%E2%80%93800%20nm).&text=A%20t%C3%A9cnica%20possibilita%20a%20an%C3%A1lise,mL%20de%20analito%20na%20amostra.)>. **Acesso em:** 12 mar. 2022.

YAHIA, I. S. et al. Spectroscopic analysis and magnetic susceptibility of CuO–TeO₂–V₂O₅ glasses. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 321, n. 24, p. 4039–4044, 2009.

YAKHKIND, A. K. Tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic society**, v. 49, n. 12, p. 670–675, 1966.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.