

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CAMPUS DE RIO CLARO

Carlos Augusto Escanhoela Júnior

Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros
soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes

Rio Claro - SP
2011

Carlos Augusto Escanhoela Júnior

Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros
soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Rio Claro - SP
2011

621
E74c

Escanhoela Jr., Carlos Augusto

Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros
soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes /
Carlos Augusto Escanhoela Jr. - Rio Claro : [s.n.], 2011
92 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Ervino Carlos Ziemath

1. Física aplicada. 2. Condutividade iônica. 3. Vidros de
silicato. 4. EDS. 5. DRIFT. I. Título.

Carlos Augusto Escanhoela Júnior

Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros
soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Comissão examinadora

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso
UNESP – Ilha Solteira

Rio Claro, 17 de fevereiro de 2011

*Ao meu falecido avô
Guglielmo*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, por todos esses anos de convivência, nos quais sempre pude contar com seus conselhos, sua dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. Dante Luiz Chinaglia, pelo empréstimo da fonte alta tensão, sem a qual não seria possível realizar o trabalho, e o espectrômetro para coleta dos espectros de emissão.

Ao Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro, pela atenção e pelos conselhos científicos durante todo o trabalho desde a iniciação científica.

A Prof^a. Dra. Sandra Mara Martins Franchetti e a Dra. Suely Patrícia Costa Gonçalves por permitir o uso do equipamento de infravermelho, e auxílio durante as medidas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física, da UNESP-Rio Claro.

À minha mãe, Mariza, pelo carinho, atenção, dedicação e ombro amigo. Que nem mesmo a distância deixou faltar.

Ao meu pai, Carlos, e minha madrastra, Mara, por sempre me incentivarem a ir atrás dos meus sonhos e nunca desistir.

Às minhas irmãs Cristiane, Beatriz e Deborah, e irmão Diego, pelo carinho e momentos de alegria e divertimento quando retornava para casa.

Às minhas avós, Tereza e Maria da Graça, e meu avó Lazaro, pela preocupação, dedicação, carinho.

Aos meus Tios e Tias, Ricardo, Alexandre, Paulo, Lúcio, Giuseppe, Piero, Charles, Luciana, Silvia, Andrea, Diane, Rosalina, pela contribuição de cada um deles na minha história de vida e no que sou hoje.

A minha amada namorada, Izabela C. Amaral, por sempre estar ao meu lado me dando forças para seguir em frente, apoiando minhas decisões e sendo meu porto-seguro nas horas mais necessitadas, pessoais e profissionais, durante todo o mestrado.

A minha amiga, Maria L. Braunger, por sua amizade durante todos esses anos (de graduação e mestrado), companheirismo, discussões dos pontos em comum dos nossos trabalhos e “tensões pré e pós-relatório”.

Ao Igor Fier, pela amizade e pelo desenvolvimento do sistema de aquisição de temperaturas, utilizado na polariza térmica.

Ao Vinicius D. de Araújo, por ter me apresentado o laboratório de vidros, pela amizade e o companheirismo desde o tempo em que trabalhamos juntos.

Aos colegas e companheiros do Laboratório de Vidros (Marta, Marina, Felipe) e dos laboratórios vizinhos (Awano), pelos últimos meses de convivência e descontração durante o trabalho.

A todos os amigos que adquiri nesses anos durante a graduação e o mestrado em Rio Claro, especialmente aos que moraram comigo (Andre, Pedro, Felipe (Sherek), Diego, Carlos (Mexicano), Marcelo, Gaúcho, Rodrigo, Lucas e Danilo) e aos companheiros de todas as horas Antonio Neto, Marcio, Évelin e Jorge Massayuki.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho realizamos a polarização térmica em vidros silicatos com composição (%mol) $22\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 65\text{SiO}_2\cdot 5\text{MO}_2$ ($M = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce}$). A polarização térmica consiste em aplicar um campo elétrico DC de elevada intensidade ($\sim 1 \text{ MV/m}$) em amostras a altas temperaturas. Durante a polarização térmica é gerado um campo elétrico permanente no interior da amostra, na região do anodo, que é responsável por propriedades ópticas não-lineares. Submetemos à polarização térmica amostras dos vidros, com $\sim 1,5 \text{ mm}$ de espessura e área de $20 \times 20 \text{ mm}^2$. Utilizamos eletrodos de Au, com diâmetro de 1 cm . As amostras foram aquecidas no interior de um forno até $\sim 145^\circ\text{C}$ e aplicamos um campo elétrico de 1 MV/m durante 60 min . Durante a aplicação do campo elétrico, medimos simultaneamente a corrente através do circuito e as temperaturas no forno e na amostra. A corrente elétrica medida no circuito está relacionada com a migração de íons Na^+ no interior das amostras do anodo para o catodo. A diminuição da corrente após um determinado tempo de polarização é devido à formação de uma camada com ausência de íons Na^+ (camada de depleção) junto ao anodo. Os diferentes cátions tetravalentes, M^{4+} , inseridos no vidro têm funções particulares na estrutura deste e afetam de formas distintas a corrente elétrica. A energia de ativação para a condutividade elétrica em vidros soda-cal-sílica está associada à energia necessária para o íon Na^+ transpor a barreira de potencial entre os interstícios adjacentes na rede vítrea. Para determinar a energia de ativação da condutividade elétrica DC, E_σ , destes vidros, submetemos amostras de cada composição a um campo elétrico de 1 MV/m , durante 2 segundos para diferentes temperaturas entre 100 e 220°C . Esta energia está relacionada com a corrente, I , através da equação $\ln I = \ln I_0^* - E_\sigma / k_b T$. O valor calculado para todas as composições é de $\sim 0,8 \text{ eV}$. Para avaliar as mudanças estruturais e composicionais da superfície das amostras que ficaram em contato com os eletrodos, utilizamos as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT). Verificamos a ausência de sódio na superfície do anodo, o que resultou em mudanças estruturais nestas superfícies.

Palavras-chave:

- Polarização térmica
- Condutividade iônica
- Vidros de silicato
- EDS
- DRIFT

ABSTRACT

In this work we performed thermal poling in glasses with composition (%mol) $22\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 65\text{SiO}_2\cdot 5\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}$ and Ce). The thermal poling consist in apply a high intensity DC electric field ($\sim 1 \text{ MV/m}$) on samples at high temperatures. During the thermal poling process a permanent electric field is generated in the anode region of the sample, and this field is responsible for nonlinear optical properties of various glasses. We submit to thermal poling samples with $\sim 1.5 \text{ mm}$ in thickness and area of $20 \times 20 \text{ mm}^2$. We used gold electrodes with a diameter of 1 cm . The samples were heated inside a furnace to $\sim 145^\circ\text{C}$ and an electric field of 1 MV/m was applied for 60 min . During the poling process, we measure simultaneously the current through the circuit and the temperatures in the furnace and of the sample. The electric current of the circuit is related to the migration of sodium ions in the bulk samples from the anode to the cathode. The current decrease with the poling time is due to the formation of a Na^+ absent layer (depletion layer) near the anode surface. The different tetravalent cations, M^{4+} , in the glass have different functions in their structures and affect the electrical current in particular manners. The activation energy for electrical conductivity in soda-lime-silica glasses is associated with energy for the Na^+ ions to cross the potential barrier, which is submitted to the interstices of the glassy network, and jump into the nearest interstice. The activation energy of DC electrical conductivity, E_σ , of our samples of was determined by applying an electric field of 1 MV/m for 2 seconds , at different temperatures between 100 and 220°C . This energy is related to the current, I , through the equation $\text{Ln}I = \text{Ln}I_0^* - E_\sigma / k_b T$. The energy calculated is $\sim 0.8 \text{ eV}$. To evaluate the structural and compositional changes of the samples surfaces that were in contact with the electrodes we used the techniques of energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT). We observed the absence of Na of the anode surface, which results in structural changes in the region.

Keywords:

- Thermal Poling
- Ionic Conductivity
- Silicate glasses
- EDS
- DRIFT

Sumário

1. Introdução	9
2. Revisão bibliográfica	11
2.1. Teorias estruturais da formação de vidros	13
2.2. Polarização térmica	18
2.3. Corrente de polarização	19
2.4. Condutividade iônica em vidros	20
3. Procedimento experimental: material e metodos	23
3.1. Vidro plano comercial (VPC)	23
3.2. Vidro sintetizado em laboratório (VSL)	24
3.3. Temperatura	25
3.4. Polarização térmica	27
3.5. Determinação da energia de ativação da condutividade elétrica	29
3.6. Espectroscopia de emissão	30
3.7. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)	32
3.8. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	33
3.9. Índice de refração	36
3.9.1. Método aditivo para o calculo do índice de refração	39
3.9.2. Refratômetro Abbe	40
4. Resultados	44
4.1. Tipo de eletrodos	44
4.2. Temperatura	46
4.3. Influência da rugosidade da superfície da amostra	47
4.4. Campo elétrico	49
4.5. Corrente de polarização	50
4.6. Determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica	53
4.7. Espectro de emissão de luz	55
4.8. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)	56
4.9. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	60
4.10. Índice de refração	64
5. Discussão	66
5.1. Adesão anódica e rugosidade das amostras de VPC	66
5.2. Corrente de polarização	67
5.2. Determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica	70
5.3. Espectro de emissão de luz	71
5.4. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)	73
5.5. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	74
5.6. Índice de refração	78
6. Conclusão	80
7. Sugestões para trabalhos futuros	82
Referências	83
Apêndice A	88
Apêndice B	91

1. INTRODUÇÃO

A polarização térmica (“thermal poling”) de vidros tem sido usada para preparar vidros com propriedades óticas não-lineares [1]. Na literatura são encontradas varias referencias a respeito para vidros com diferentes composições [2,3], mas o mais estudado ainda é a sílica vítrea por ser um material muito empregado em sistemas de transmissão de sinais óticos [4,5]. Recentemente estudos utilizando Bioglass™ [6,7] mostram que a após a polarização as superfícies em contato com os eletrodos podem acelerar, ou desacelerar, o crescimento de hidroxiapatita quando imerso em fluidos fisiológico.

Um dos primeiros trabalhos publicados sobre polarização térmica de vidros de silicatos foi de Carlson et al., em 1974 [8]. Aplicaram campos elétricos DC de elevada intensidade (até 2800V) em 16 amostras de vidro aquecidas até 700 °C. Caracterizaram os vidros polarizados por refratometria no visível, espectroscopia no infravermelho (reflexão), resistência à fratura, durabilidade química, e resistividade elétrica. Concluíram que as alterações ocorridas nos vidros são devido à formação de uma camada de depleção, ou seja, uma região próxima àquela superfície que esteve em contato com o anodo (+) com reduzida concentração de íons monovalentes e divalentes. Concluíram, portanto, que esta camada de depleção é rica em SiO₂, i. e., sílica vítrea.

Em vidros comerciais, os íons positivos (Na⁺, H⁺, Ca²⁺) deslocam-se no vidro e são os principais responsáveis pela condução da corrente durante a polarização [9]

Em 1991, Myers et al. [10] publicam um trabalho no qual mostraram que a polarização térmica (thermal poling) induz uma não-linearidade ótica de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) permanente em superfícies de sílica vítrea. Surge assim um material que poderia substituir o LiNbO₃ monocristalino, cujo sinal de não-linearidade é da mesma ordem de grandeza que o verificado para a sílica polarizada ($\chi^{(2)} \approx 1$ pm/V).

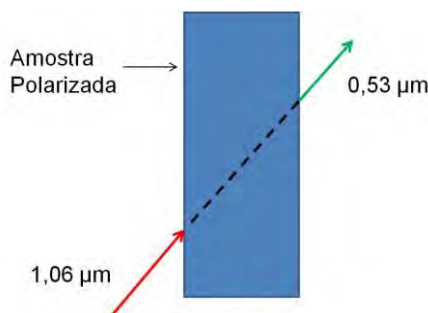


Figura 1 - Duplicação da frequência da luz transmitida em relação a luz incidente numa amostra polarizada, com capacidade de gerar segundos harmônicos.

Seguiram-se outros trabalhos, não só com sílica vítrea, mas também com outros sistemas vítreos, incluindo vidros de soda-cal-sílica. Os primeiros trabalhos envolvendo polarização térmica, visando analisar o comportamento não-linear nestes últimos vidros, foram publicados em 1998 [11, 12].

Mais recentemente, Mariappan et al. [7, 13] publicou dois trabalhos onde apresentam resultados de caracterização do BioglassTM ($46\text{SiO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{CaO} \cdot 24\text{Na}_2\text{O}$, %mol) após a polarização térmica. Em seus trabalhos avaliaram a interação do biovidro polarizado com fluidos que simulam o plasma sanguíneo (SBF, *simulated body fluid*) e verificam um aumento na formação de hidroxiapatita. Também realizaram medidas de caracterização da camada de depleção utilizando técnicas de EDS [7] e espectroscopia de impedância [13]. Concluíram que a superfície deste vidro polarizado pode ajudar na fixação de próteses ósseas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste trabalho utilizamos vidro a base de óxido de silicato (soda-cal-sílica). Este talvez seja o de menor custo e o mais utilizado em todos os vidros comerciais. A maioria das embalagens de bebidas, vidros de janela, bulbos de lâmpadas incandescentes são feitos de vidro que tem em sua composição básica os óxidos de Na, Ca e Si. Estes vidros têm boa durabilidade química, alta resistividade elétrica e boa transmissão espectral na região do visível. Sua produção em larga escala, por fusão contínua a 1400-1500 °C, que utiliza materiais, como o carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de silício (SiO_2), torna possível a fabricação do produto rápida e com baixo custo [14].

Nas definições modernas de vidro identificamos o uso freqüente das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro); sendo que tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas. Algumas dessas definições estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Definições de vidros encontradas em livros-texto.

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Fonte: Vidros. Química Nova na Escola, Edição especial Fevereiro (2001) [15].

De acordo com Gupta [16], um sólido não-cristalino poderia ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-

cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentam uma rede tridimensional aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade. Na Figura 2(a) é feita a representação bidimensional para apresentar um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e na Figura 2(b) mostra a rede de um sólido não-cristalino para o mesmo composto.

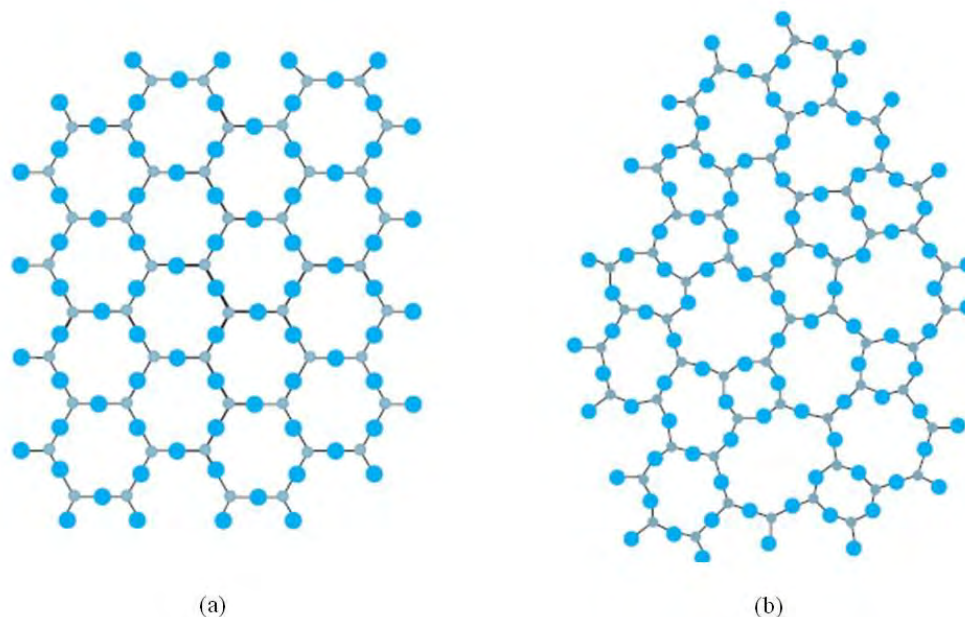


Figura 2 - Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: Vidros, Química Nova na Escola, Edição especial Fevereiro (2001) [15]

Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não apresentam o fenômeno da transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma determinada temperatura que esta contida num intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, quando algumas propriedades (físicas ou termodinâmicas) como viscosidade, capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica e volume específico começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência da diminuição da viscosidade permitindo o movimento das cadeias umas em relação às outras [14, p. 241].

Na Figura 3, é apresentado um esquema da variação do volume específico com o resfriamento de um líquido.

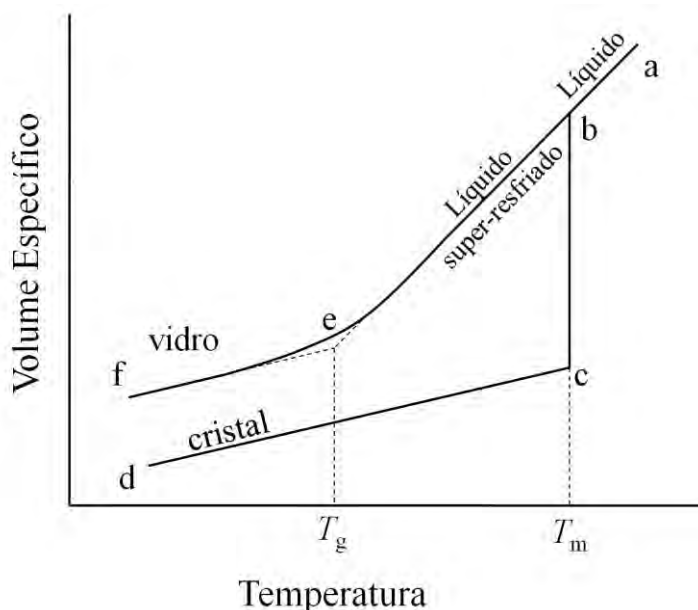


Figura 3 - Relação entre os volumes específicos dos estados líquido, vítreo e cristalino, em função da temperatura.

Resfriando-se o líquido ao longo da linha ab , podem ocorrer dois fenômenos distintos no ponto b , que corresponde à temperatura de fusão (T_m). Um deles é a cristalização do líquido, com uma brusca redução do seu volume específico até o ponto c . E o outro fenômeno é que o líquido pode evitar a cristalização em T_m passando a um estado super-resfriado. Este estado se mantém até o ponto e , sendo que a linha be é um prolongamento de ab . No primeiro caso, o sólido cristalino continua a contrair com a diminuição da temperatura, sendo que a inclinação da linha cd é menor que da linha ab . No segundo caso, a linha be do líquido super-resfriado sofre uma mudança na sua inclinação no ponto e , que corresponde à temperatura de transição vítrea, T_g . [17]

2.1. Teorias estruturais da formação de vidros

Dada a grande diversidade de substâncias que formam vidros, é difícil encontrar critérios que podem ser igualmente aplicados em cada caso. Neste trabalho utilizamos vidros a base de óxido. Logo, nesta seção apresentaremos as principais teorias que se aplicam a este tipo de composição. A seguir estão resumidas as teorias estruturais da formação de vidro: (i) critério Goldschmidt (1926), (ii) teoria Zachariasen (1932) de rede aleatória e (iii) o critério de Dietzel (1942). Os dois primeiros levam em consideração o número de coordenação dos cátions, e o último avalia a intensidade de campo (“*field strength*”).

(i) Critério de Goldschmidt [18]

Buscando condições de vitrificação de óxidos simples com fórmula estequiométrica A_mO_n , Goldschmidt pensou que o critério poderia ser a razão dos raios iônicos r_A/r_O do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão r_A/r_O está diretamente relacionada com o número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais detalhado de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, satisfaz o critério, porém não pode se vitrificar.

(b) Regras de Zachariasen [19]

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os óxidos entre formadores e não formadores vítreos foi proposta por Zachariasen. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e por raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impacto substancial na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar motivo, por exemplo, do SiO_2 ser um formador e o Na_2O não, e ainda porque quando adicionados formavam vidros em determinadas proporções. Sua análise se baseou nas seguintes considerações:

- 1 - As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
- 2 - Assim como os cristais, os vidros constituem-se em uma estrutura tridimensional estendida, porém a característica difusa do espectro de difração de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorrem em cristais, pelo menos para longo alcance.

Após estudo sistemático de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer as seguintes regras:

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.
2. O número de oxigênios em torno de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. Os poliedros devem se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.

4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir a outros poliedros.

Alguns exemplos de óxidos formadores são B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 e Sb_2O_3 . Desta forma os óxidos A_2O e AO não são capazes de formar vidros. Estes, quando fundidos com um óxido formador, entram na composição e agem como modificadores do retículo.

Quando um óxido não formador de vidros (ou modificador) como Na_2O é adicionado ao SiO_2 , os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um número específico de ligações. O processo representado na Figura 4(b) é produzido por cada molécula de Na_2O introduzida. Uma ligação $Si-O-Si$ é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não-satisfeita de um Si com dois $Si-O^-$ formados. As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença nas vizinhanças de um par e cátions Na^+ , que assegura a neutralidade eletrostática do material. No curso da fusão, que leva à formação de um vidro, a estrutura primitiva de SiO_2 é progressivamente quebrada e os cátions de metais alcalinos alojam-se nas vizinhanças das ligações rompidas. O mecanismo de ruptura da ponte $Si-O-Si$ leva à estrutura desatada com dois oxigênios: um oxigênio ligado a dois Si é chamado de *oxigênio ponteante* (*bridging oxygen*, BO) e o oxigênio ligado apenas a um Si é chamado de *oxigênio não ponteante* (*non-bridging oxygen*, NBO). O mesmo mecanismo se aplica com a introdução de um óxido de um cátion divalente, por exemplo, o CaO (Figura 4(c)). Neste caso, um simples cátion $2+$ é suficiente para compensar as duas cargas negativas dos oxigênios não-ponteantes.

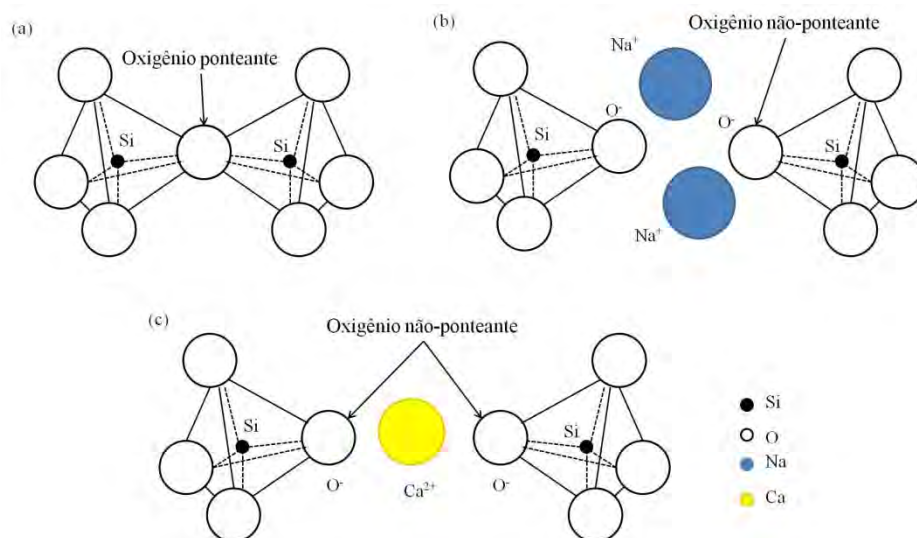


Figura 4 - Ruptura de uma ponte $Si-O-Si$ pelos óxidos modificadores; (a) estrutura de SiO_2 intacta; (b) formação de um par de oxigênios não-ponteantes devido a presença do Na_2O e (c) formação de um par de oxigênios não-ponteantes devido a presença do CaO .

Zachariasen sugeriu ainda que os cátions modificadores ocupam os “buracos” que se formam junto com a estrutura vítrea e que os cátions estão aleatoriamente distribuídos. Ele propôs seu modelo antes que tivessem sido feitos estudos por método de difração de raios-X. Pouco depois, Warren e seus colaboradores encarregaram-se de tais estudos e apoiaram fortemente as ideias de Zachariasen. O modelo de Zachariasen-Warren de uma estrutura contínua e desordenada, mostrada esquematicamente na Figura 5, ainda é fundamental para o estudo das propriedades físico-químico dos vidros de óxidos.

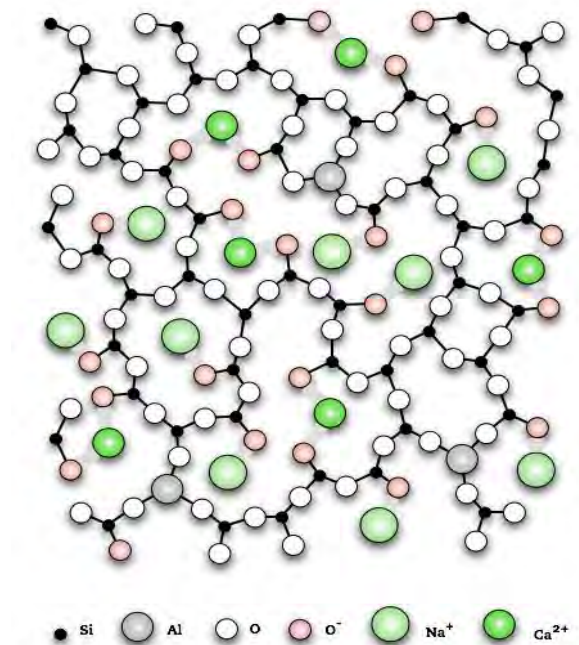


Figura 5 - Representação bidimensional de uma estrutura desordenada (modelo de Zachariasen-Warren).

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição na qual estão envolvidos. Estes são chamados de óxidos intermediários ou formadores condicionais. A Tabela 2 classifica os principais óxidos e sua importância prática.

Tabela 2 - Classificação dos óxidos segundo Zachariasen.

Classificação	Óxidos
Formadores de vidro	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ e Sb ₂ O ₃
Intermediários	Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO, TiO ₂
Modificadores	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, CaO e BaO

Outro ponto que se deve ter em mente é que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para vidros óxidos e não é aplicável a outros tipos de vidros, por exemplo, calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas).

(iii) Regra de Dietzel [14]

O modelo de Dietzel foi baseado na intensidade de campo, f_s (“*field strength*”), entre o oxigênio e um cátion. A intensidade de campo entre um cátion e o oxigênio pode ser escrita como:

$$f_s = \frac{z_c z_o e^2}{(r_c + r_o)^2} \quad (1)$$

onde z_c é a carga do cátion, z_o é a carga do íon oxigênio, r_c e r_o são, respectivamente, os raios iônicos, do cátion e do oxigênio, e e é a carga eletrônica. Na Tabela 3 apresentamos alguns valores da intensidade de campo para diferentes cátions.

Tabela 3 - Classificação dos óxidos segundo Dietzel. Os óxidos são classificados de acordo com os valores da intensidade de campo (“*field strength*”), f_s , do seu cátions constituinte.

Elemento	Valencia	f_s	Função estrutural no vidro
P	5	2,1	Formadores
Si	4	1,57	
Ge	4	1,45	
B	3	1,34	
Be	2	0,86	Intermediários
Al	3	0,84	
Fe	3	0,76	
Ca	2	0,33	
Ba	2	0,24	Modificadores
Li	1	0,23	
Na	1	0,19	
K	1	0,13	

Fonte: Ref. [14, p. 35]

A intensidade de campo pode ser relacionada com o tipo de ligação entre o cátion e o oxigênio, ou seja, para os maiores valores temos ligações químicas onde prevalece o caráter covalente, e para valores menores temos ligação com maior caráter iônico.

De acordo com Dietzel [14, p. 35], os cátions formadores possuem os maiores valores de *field strength* ($\sim 1,3 - 2$) devido seu menores raios iônicos e número de coordenação 3 ou 4. Os cátions modificadores detêm os menores valores (entre 0,1 e 0,4), devido aos seus maiores raios iônicos.

2.2. Polarização térmica

O processo de polarização térmica consiste na aplicação de elevados campos elétricos DC em vidros a altas temperaturas. O esquema de uma montagem experimental deste processo está representado na Figura 6.

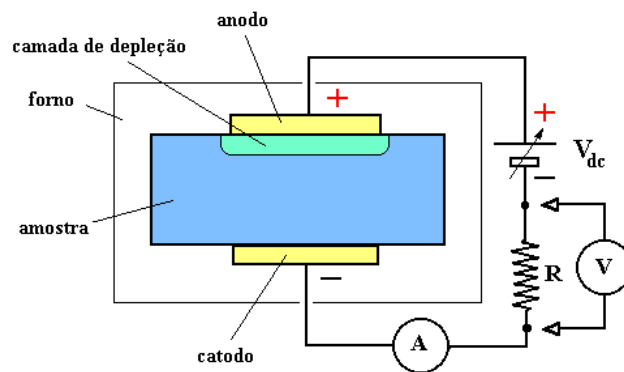


Figura 6 - Esquema da montagem experimental utilizada nos processos de polarização térmica.

Segundo Margulis et al. [1], durante a polarização térmica é gerado um campo elétrico permanente no volume do vidro. Isto é explicado com base na formação da camada de depleção junto ao anodo, onde haveria um excesso de cargas negativas. Enquanto isso, no catodo haveria um acúmulo de cargas positivas, associadas aos cátions que não receberam elétrons para permitir a sua neutralização. De acordo com algumas publicações, este campo elétrico permanente é responsável pela geração de segundos harmônicos.

No caso do BioglassTM polarizado, a superfície com excesso de cargas negativas (região de depleção) é responsável pela formação de uma camada de fosfato de cálcio que pode facilitar a fixação de próteses em ossos [7].

2.3. Corrente de polarização

Sabe-se que a corrente através de uma amostra de vidro decresce rapidamente com o tempo [9]. Este decaimento está associado com a formação de uma camada de depleção junto ao anodo [20]. A corrente através da amostra pode ser descrita pela equação (2),

$$I(t) = \frac{A}{l} \int_{L_d}^l \mu e N E(t) dx \quad (2)$$

onde A é a área dos eletrodos, l é a espessura da amostra, L_d é a espessura da camada de depleção, μ é a mobilidade dos portadores de carga, e é a carga eletrônica, N é a soma da concentração de íons Na^+ , Ca^{2+} e O^- e $E(t)$ é o campo elétrico. Uma vez que $L_d \ll l$, $I(t)$ pode ser aproximado por:

$$I(t) = A \mu e N E(t) \quad (3)$$

A carga total, Q , que passa pela amostra é:

$$Q(t) = \int_0^t I(t) dt \quad (4)$$

A espessura da camada de depleção é descrita pela equação (5):

$$L_d = \int_0^t \mu E(t) dt \quad (5)$$

Da equação (3) temos que:

$$\mu E(t) = \frac{I(t)}{A e N} \quad (6)$$

Substituindo a equação (6) em (5) temos:

$$L_d = \int_0^t \frac{I(t)}{AeN} dt \quad (6)$$

E substituindo a equação (4) em (6) temos:

$$L_d = \frac{Q(t)}{AeN} \quad (7)$$

Portanto, é possível calcular a espessura da camada de depleção através da curva de corrente, e conhecendo as concentrações de íons portadores ($N = N_{Na} + N_{Ca} + N_O$), da área dos eletrodos e da carga eletrônica do íon sódio.

O principal íons que contribui com a carga deslocada é o Na^+ . O valor da concentração de íons sódio, N_{Na} , para os vidros sintetizados neste trabalho com a seguinte composição: $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65 SiO_2 \cdot 5 MO_2$ ($M = Si, Ge, Zr, Sn$ e Ce) é obtida através de cálculos relativamente simples, e que estão mostrados no Apêndice 1. Para esses vidros temos que N_{Na} é $\sim 1,1 \times 10^{22}$ átomos de Na/cm^3 .

2.4. Condutividade iônica em vidros

Em geral, vidros são pobres condutores elétricos em temperaturas próximas à da ambiente. A condutividade em vidros é normalmente causada por transporte de íons. Em vidro de silicatos, a rede vítrea é formada por tetraedros de silício e oxigênio. A disposição irregular desses tetraedros na rede é responsável pela formação de interstícios que podem ser ocupados pelos portadores de carga.

A região do interstício onde há um oxigênio ponteante (O^-) fica eletricamente mais negativa e capaz de acomodar cátions (Figura 5), que ficam aprisionados em um poço de potencial. Quando aplicamos um campo elétrico intenso promovemos a movimentação desses cátions entre os interstícios da rede vítrea, até que estes íons ganham energia suficiente para saltar a barreira de potencial e se locomover para o sitio vizinho. Logo, a condutividade está relacionada com a difusividade desses íons na matriz vítrea.

A condutividade iônica de muitos vidros (abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g) em geral obedece à *Lei de Arrhenius* [14, 21]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (8)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em K.

Segundo Anderson e Stuart [22] a energia de ativação é a soma de duas energias: uma de origem eletrostática necessária para quebrar as ligações do íon dentro do sítio, E_b , e outra necessária para a deformação do “caminho” pelo qual o íon salta para o sítio vizinho, E_s .

$$E_\sigma = E_b + E_s \quad (9)$$

Para íons como Na^+ ou com menor raio iônico, a energia de ligação, E_b , se sobrepõe à energia de deformação da rede, E_s , uma vez que esse íons locomovem-se com facilidade entre os interstícios da matriz. Já no caso de íons com maior raio iônico, a energia de deformação, E_s , é maior que a energia de ligação, E_b , uma vez que esses íons necessitam de uma maior deformação da rede para sua acomodação no sítio vizinho.

Podemos relacionar a corrente que atravessa a amostra com a condutividade através da lei de Ohm:

$$V = RI \quad (10)$$

onde V , é a tensão aplicada na amostra, I , a corrente que atravessa a amostra e R é a resistência da amostra, e que é definida por:

$$R = \frac{l}{\sigma A} \quad (11)$$

onde l é a espessura da amostra, A é a área da amostra e σ é a condutividade da amostra. Substituindo a equação (11) em (10) e colocando σ em evidência temos:

$$\sigma = \frac{l}{A} \frac{I}{V} \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) em (8) e aplicando logaritmo em ambos membros da equação temos:

$$\ln I = \ln I_0^* - \frac{E_\sigma}{k_b T} \quad (13)$$

Neste caso, um gráfico de $\ln I$ em função de T^{-1} fornece uma reta com coeficiente angular é E_σ/k_B . Podendo assim determinar a energia de ativação, E_σ , uma vez que k_B é uma constante conhecida.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MATERIAL E METODOS

As pesquisas foram realizadas empregando amostras de vidro plano comercial e vidros sintetizados em laboratório.

O motivo de se utilizar amostras de vidro plano comercial nas pesquisas deve-se a elevada planicidade e paralelismo das superfícies, característica do processo de fabricação por flotagem [23].

Foram sintetizados vidros com composição (% molar) $22\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 65\text{SiO}_2\cdot 5\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce}$) empregando o método convencional de fusão. Optamos por esta composição, devido a baixa temperatura liquidus no diagrama-ternário, a sua composição ser semelhante a de vidros comerciais e para verificar a influência dos cátions M^{4+} durante o processo de polarização térmica e emissão de luz.

Para analisarmos alterações na superfície que esteve em contato com o anodo utilizamos as técnicas de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS). Medidas de índice de refração foram realizadas com um refratômetro Abbe.

3.1. Vidro plano comercial (VPC)

Vidros planos comerciais apresentam diferentes propriedades em suas duas superfícies [24 – 26]. Isso se deve à presença de uma fina camada contendo baixa concentração de estanho ($<15\text{ }\mu\text{m}$ de espessura para amostras com aproximadamente 6 mm de espessura [27]) na superfície que esteve em contato com estanho líquido durante o processo de fabricação (processo “float”). Tal fato levou a necessidade de identificar previamente as superfícies com e sem estanho para o início dos trabalhos.

Uma chapa de vidro com espessura de 2 mm foi obtida no comércio local. Antes de cortar esta chapa em peças menores, toda a superfície de um dos lados do vidro foi identificada apropriadamente. Após o corte da chapa em peças menores, foram lapidados chanfros nas quatro arestas das superfícies previamente identificadas utilizando uma lixadeira (Panambra/Struers DPU10). Dessa forma poder-se-ia diferenciar uma superfície da outra.

Um dos métodos mais simples para identificação da superfície com maior concentração de estanho é através de tratamentos térmicos. Após manter a amostra numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea ($T_g = 580^\circ\text{C}$), durante algumas horas, a

superfície rica em estanho apresenta-se rugosa (“bloom”), fato facilmente observado ao microscópio ótico [25, 26]. Tal rugosidade está relacionada com diferenças na dilatação térmica associadas com a presença de Sn^{2+} e Sn^{4+} na superfície do vidro durante seu reaquecimento. Segundo Frischat [26], o Sn^{4+} atua como formador de rede na estrutura do vidro, sendo responsável, portanto, pela alteração de algumas propriedades da superfície como, por exemplo, a redução do coeficiente de expansão térmica, e o aumento da viscosidade, do módulo de Young e até da temperatura de transição vítrea. Outra característica da amostra com este tratamento térmico é que a face sem Sn sofre cristalização [28].

Com base nestas considerações e com o objetivo de identificar a face com Sn, duas amostras foram submetidas a tratamento térmico no forno (Maitec, mod. FL-1300/7): uma com a superfície com chanfro e a outra com a superfície sem chanfro voltadas para a atmosfera do forno, o qual foi aquecido a uma temperatura de 700°C onde permaneceu durante 24 h. Após o resfriamento, dentro do forno, as amostras foram retiradas e levadas ao microscópio ótico para identificação do lado com estanho. Neste caso particular, verificou-se que a superfície *com* chanfro é a superfície *com* estanho.

Amostras deste vidro plano comercial, com área de aproximadamente $(3 \times 3) \text{ cm}^2$, foram cortadas com ponta de diamante para serem, posteriormente, submetidas aos processos de polarização térmica.

Para evitar repetições adotaremos a sigla VPC para o vidro plano comercial.

3.2. Vidro sintetizado em laboratório (VSL)

Os vidros (mol%) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) foram sintetizados pelo método convencional de fusão. Como matérias-primas foram utilizados Na_2CO_3 , CaCO_3 , quartzo moído (SiO_2), TiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 e CeO_2 .

A fusão foi realizada em um cadinho de platina pura e num forno da Maitec (mod. FET-1600 Vertical). O forno foi aquecido a uma taxa de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1400°C . Para obter uma boa homogeneização dos vidros, procedemos da seguinte forma:

1. O vidro foi vertido sobre uma chapa de aço inox e prensado com outra chapa de aço;
2. Antes de resfriar, a peça de vidro foi submetida a choque térmico em água fria, para que se partisse em vários pedaços menores.
3. Estes pedaços foram levados novamente para fusão.

4. O processo foi repetido até 5 vezes.

Em seguida o vidro foi vertido em moldes de aço inox AISI 310 ou prensado entre chapas de aço inox AISI 304. As peças de vidro ainda quentes foram levadas a um forno de laboratório (Maitec, mod. FL-1300/7, ou EDG, mod. 1800/3P-S), pré-aquecido até aproximadamente 600°C sendo que após 5 a 30 minutos, este foi desligado. Assim as amostras resfriam lentamente no interior do forno, de modo a minimizar as tensões mecânicas residuais. A ausência destas tensões foi verificada e confirmada colocando-se amostras dos vidros entre polarizadores cruzados.

Em seguida os vidros sintetizados foram cortados em amostras menores com dimensões de aproximadamente (2×2) cm² e com aproximadamente 1,5 mm de espessura utilizando um disco diamantado (0,4 mm de espessura) numa serra da Buehler, sempre usando água como agente lubrificante e refrigerador.

As amostras tiveram uma de suas arestas chanfradas utilizando uma lixadeira (Panambra/Struers DPU10) para posterior distinção das superfícies que estiveram em contato com o anodo durante o processo de polarização (ver Seção 3.4).

O acabamento das faces foi feito com abrasivo de oxido de cério (CeO₂) próprio para pré-polimento de vidros. Em princípio, para estas medidas elétricas não seria necessário um polimento com grau ótico. Porém, por questões técnicas, conforme será discutido na Seção 4.3, as superfícies das amostras foram polidas até grau ótico com CeO₂ (1,0 µm) sobre matrizes planas de piche.

Para evitar repetições adotaremos a abreviação VSL-M para as composições de vidros sintetizados em laboratório, onde M é o cátion tetravalente do óxido MO₂.

3.3. Temperatura

A temperatura da amostra foi monitorada com dois termopares do tipo K (cromel-alumel) conectados a um circuito eletrônico montado por um aluno estagiário (Iniciação Científica), Igor Fier, [29], um deles fornecendo a temperatura do forno nas proximidades da amostra, e outro indicando a temperatura do catodo, conforme apresentado no esquema da Figura 7.

O sistema de aquisição consiste de um hardware e um software. O hardware (microprocessador) é responsável pela aquisição, ampliação, digitalização e processamento digital (média de n leituras) dos sinais fornecidos pelos termopares. O software, desenvolvido em C# (ambiente visual), é responsável pelo protocolo de comunicação com a porta USB, a calibração

dos sensores, plotagem em tempo real no monitor do computador e a exportação dos dados processados.

Durante os testes para a calibração dos termopares foi verificada a necessidade de se ter uma junção fria para compensar as mudanças de temperaturas do ambiente. O esquema da conexão dos termopares no arranjo experimental está mostrado na Figura 7. Na Figura 8, uma foto da montagem experimental.

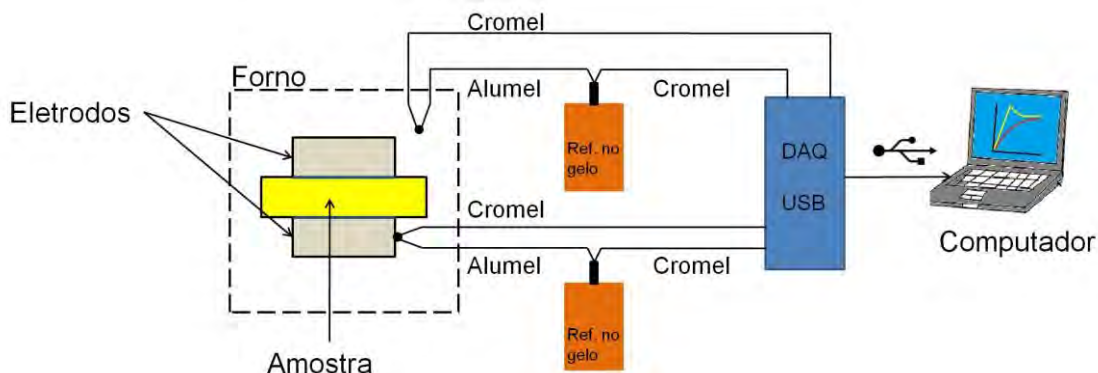


Figura 7 - Esquema da montagem experimental do sistema de medidas das temperaturas.

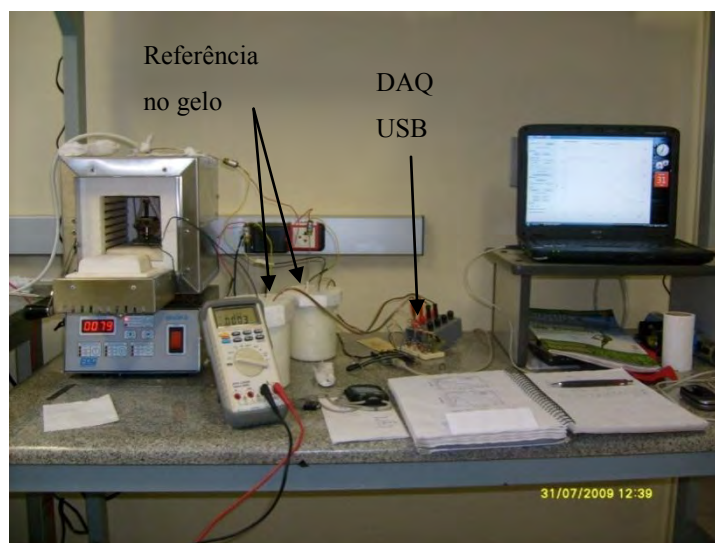


Figura 8 - Montagem do sistema experimental para a coleta da temperatura durante a polarização térmica.

A calibração do sistema de aquisição de dados dos termopares através do software consiste na leitura de duas temperaturas de referência para que seja gerada a curva de calibração do termopar, através de interpolação polinomial. A primeira temperatura foi obtida colocando os termopares em contato com água na temperatura ambiente, a leitura da temperatura foi feita com um termômetro de mercúrio com graduação de 0,5 °C (Incoterm). Para obter o segundo ponto, os termopares foram introduzidos dentro de um forno tipo mufla

da EDG (EDG 3P-S, 1800) a 200 °C e a temperatura foi fornecida por um termopar aferido (ECIL 0683/03) conectado a um medidor de temperatura digital da THERMA.

3.4. Polarização térmica

As amostras de vidro plano comercial (VPC) foram polarizadas na temperatura de 200 °C sob um campo elétrico de 1 MV/m, pelo tempo de 40 minutos, com eletrodos de alumínio, ou ouro, de 1 cm de diâmetro. As superfícies das amostras estavam polidas (“as-received”) ou foram tornadas rugosas através de lapidação com abrasivos soltos de SiC, para verificarmos a influencia do contato elétrico entre a superfície da amostra e o eletrodo. Padronizamos que a superfície com Sn ficasse sempre em contato com o catodo para evitar-se possíveis diferenças entre as curvas de corrente.

Nas polarizações realizadas com vidros sintetizados em laboratório (VSL), a temperatura foi de 140 e 148 °C sob um campo elétrico de 1 MV/m, por tempo de 60 minutos, com eletrodos de ouro de 1 cm de diâmetro. Nessas amostras utilizamos dois tipos de eletrodos de Au: evaporados ou disco de com espessura de ~0,2 mm. Quando utilizados eletrodo evaporados, a superfície da amostra foi desbasta até o abrasivo #800 e quando utilizados eletrodo de disco de Au, para melhorar o contato entre a superfície da amostra o eletrodo, as amostras foram polidas. As superfícies dos VSL foram marcadas com um chanfro, para após a polarização, facilitar a identificação da superfície que ficou em contato com o anodo.

Nas Figuras 9 e 10 são apresentados o esquema da montagem experimental e imagens da mesma montagem.

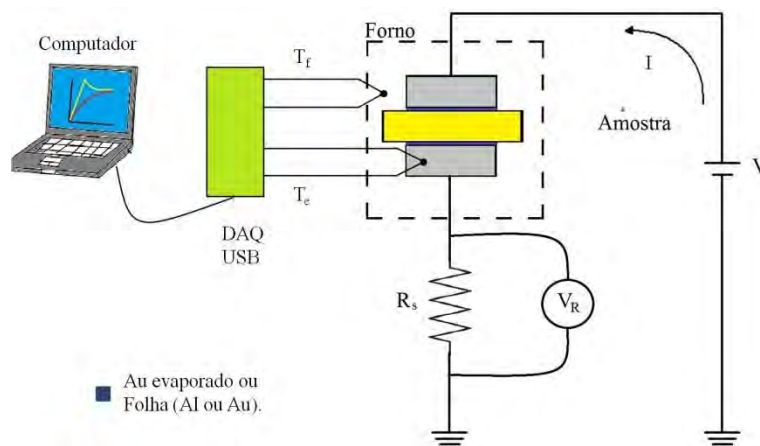


Figura 9 - Esquema da montagem experimental para realizar a polarização térmica em vidros. T_C , T_F , R_s e V_R : temperaturas no catodo, no forno, resistência em serie e tensão na resistência, respectivamente.

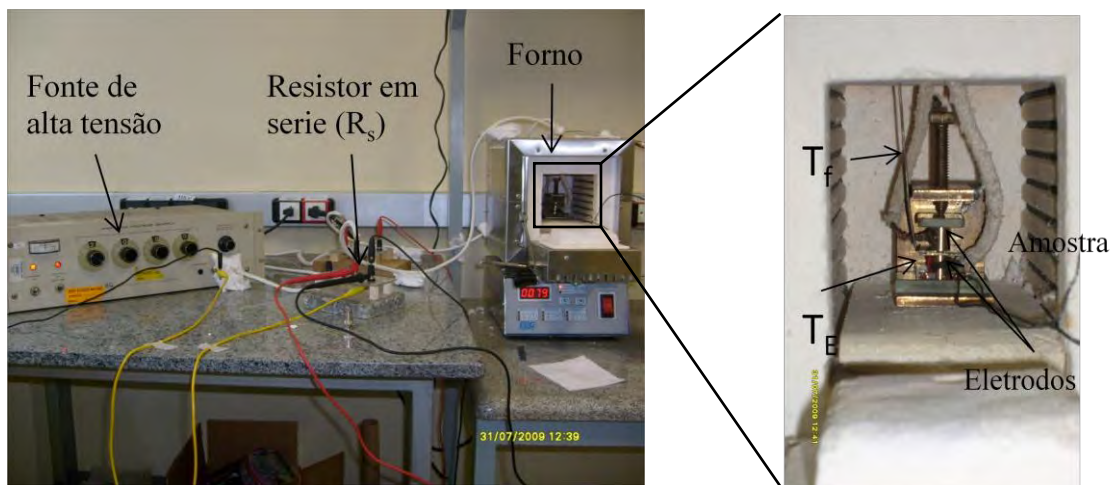


Figura 10 - Montagem experimental para polarização térmica. A direita, visualização da porta do forno aberta, com o porta-amostra.

Para a polarização, as amostras ficaram em contato com eletrodos de aço inox (com diâmetro de 1 cm) através de um disco de alumínio (lamina de alumínio comercial, com diâmetro de 1 cm) ou com um disco de ouro (folha de Au ou evaporado, com diâmetro de 1 cm), entre o eletrodo de aço inox e a amostra. Em seguida o conjunto foi acomodado no interior de um forno tipo mufla da EDG (EDG 3P-S, 1800). Empregando-se uma fonte de tensão DC da Keithley (246 High Voltage Supply) ligada em série com um resistor de $(0,9908 \pm 0,0005) \text{ k}\Omega$ (Figura 9), foi aplicado um campo elétrico de 1 MV/m. Utilizando um multímetro digital da Minipa-APPA (ET-2609), mediu-se a tensão aplicada no resistor de carga, V_R , e a corrente elétrica através do circuito foi calculada por: $I = V_R/R_S$.

O seguinte protocolo foi utilizado na polarização térmica: aumentou-se a temperatura da amostra até a temperatura desejada, esperamos pela estabilização ($\sim 2,5 \text{ h}$) e, então, ligamos o campo elétrico. A partir deste momento, medimos simultaneamente a tensão no resistor (R_S), as temperaturas (do eletrodo e do forno) e os espectros da luz emitida pela amostra (ver Seção 3.6). O forno é desligado (após permanecer 40 ou 60 minutos na temperatura de polarização) e a amostra começa a resfriar. Quando ela atinge aproximadamente 130°C é aberta uma fresta na porta do forno para aumentar a taxa de resfriamento da amostra. Após a temperatura da amostra ser inferior a 100°C , a porta do forno é completamente aberta. Ao atingir a temperatura ambiente o campo elétrico é desligado e a amostra é retirada do forno. Esse processo todo dura em média 6 horas.

As amostras de VPC foram polarizadas para algumas medidas preliminares apresentados nas Seções 4.1 e 4.3 e não utilizamos o espectrômetro durante essas polarizações.

Os vidros sintetizado em laboratório (VSL) com os óxidos de Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce foram polarizados na temperatura entre 140 °C e 148 °C, todos durante 60 minutos. Em todas as polarizações com VSL o espectrômetro foi acoplado à porta do forno para obtenção de espectros (Seção 3.6).

3.5. Determinação da energia de ativação da condutividade elétrica

As amostras de VSL foram submetidas a um campo elétrico de 1 MV/m, durante apenas 2 segundos para diferentes temperaturas. A tensão foi aplicada na mesma amostra para temperaturas entre 100 °C até 180 °C, em intervalos de 20 °C, e 180 °C a 220 °C, em intervalos de 10 °C. As medidas foram efetuadas com o mesmo arranjo experimental mencionado na Seção anterior (Seção 3.4.). Na Figura 11 é apresentado o gráfico das temperaturas (do forno e da amostra) em função do tempo até o equilíbrio térmico em cada temperatura com o intuito de mostrar o tempo relativamente longo necessário para que a temperatura da amostra se estabilize.

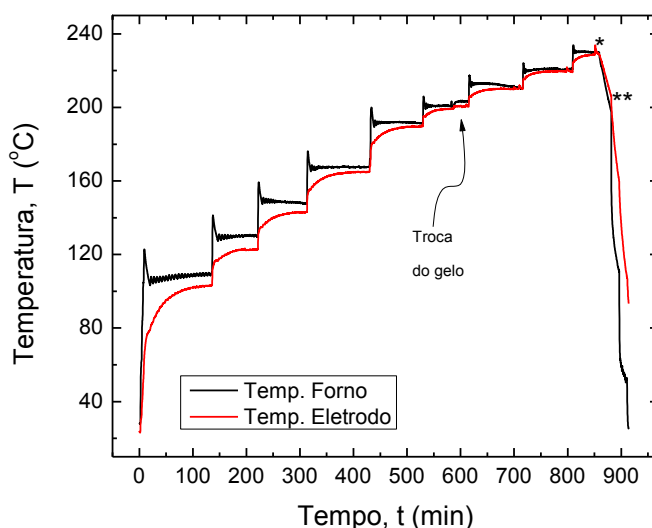


Figura 11 - Temperatura do forno e da amostra em função do tempo para a determinação da energia de ativação da condutividade elétrica. Neste caso a amostra foi do VSL-Ce.

* Forno desligado.

** Abertura da porta do forno.

As amostras foram aquecidas dentro do forno até a temperatura desejada e, em seguida, o campo elétrico (1 MV/m) foi acionado durante 5 segundos. Neste período, o multímetro coletou 10 valores de tensão (a cada 0,5 segundo), os quais foram convertidos para corrente ($I = V_R/R_S$). O primeiro valor da corrente, I_0 , foi utilizado para determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica, conforme a equação (13). Após desligado o campo elétrico, o forno é novamente programado para a próxima temperatura. Depois de alcançado o equilíbrio térmico, o campo elétrico é novamente ligado, e assim sucessivamente. Este ensaio foi realizado para as amostras de todas as composições de VSL nas temperaturas de 100, 120, 140, 160, 180, 190, 200, 210 e 220 °C.

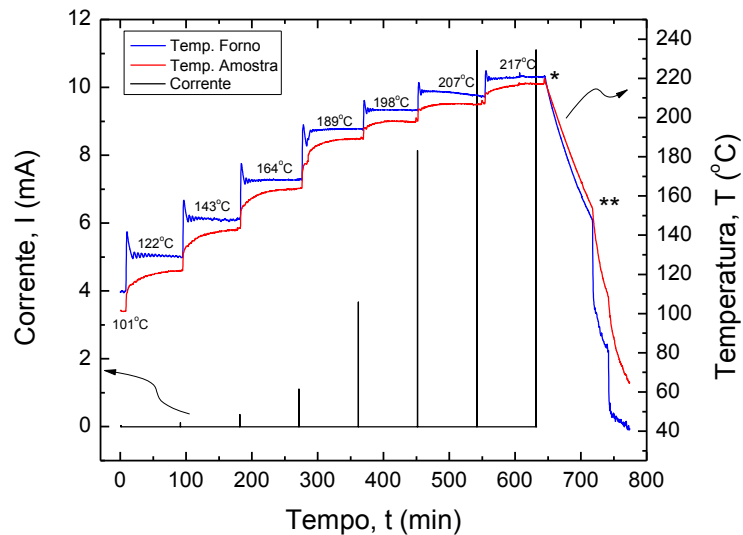


Figura 12 - Corrente e temperatura em função do tempo para determinação da energia de ativação da condutividade elétrica de uma amostra de VSL-Sn sob um campo elétrico de 1 MV/m para temperaturas entre 100 °C e 220 °C.

Conforme a Figura 12, mantendo-se o campo elétrico ligado por tão pouco tempo (≤ 5 s) evita-se a elevação da temperatura da amostra devido ao efeito Joule.

3.6. Espectroscopia de emissão

Um espectroscópio é um instrumento destinado a separar os diferentes componentes de um espectro óptico. Constitui-se essencialmente de uma fenda situada no plano focal de um colimador, um prisma ou rede de difração e um anteparo (tela) onde se projeta (imagem real) o feixe dispersado.

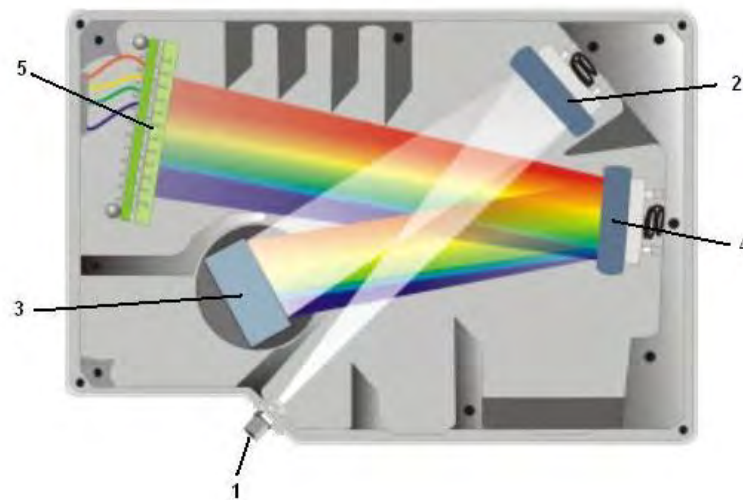


Figura 13 - Vista do interior do espectrômetro HR 4000, da Ocean Optics. (1) conector da fibra óptica, (2) Espelho colimador, (3) rede de difração, (4) espelho de foco e (5) detector CCD.

Fonte: Ref.[30]

Na Figura 13 é apresentado o esquema do caminho óptico no espectrômetro empregado para analisar a luz emitida durante as polarizações. Em (1) a luz entra no espectrômetro através da fibra óptica acoplada ao equipamento, em seguida é refletida pelo espelho colimador (2) para a rede de difração (3) onde a luz é decomposta em suas diferentes componentes e refletida para o espelho (4), o qual irá focalizar a luz decomposta na câmera de CCD (5), onde é gerado um sinal digital e enviado para o computador [30].

Para obtermos o espectro de luz emitido durante a polarização térmica acoplamos a fibra óptica do espectrômetro a um orifício feito na porta do forno através de um adaptador de alumínio. Na Figura 14 é apresentada uma imagem do arranjo experimental e a vista do interior do forno.

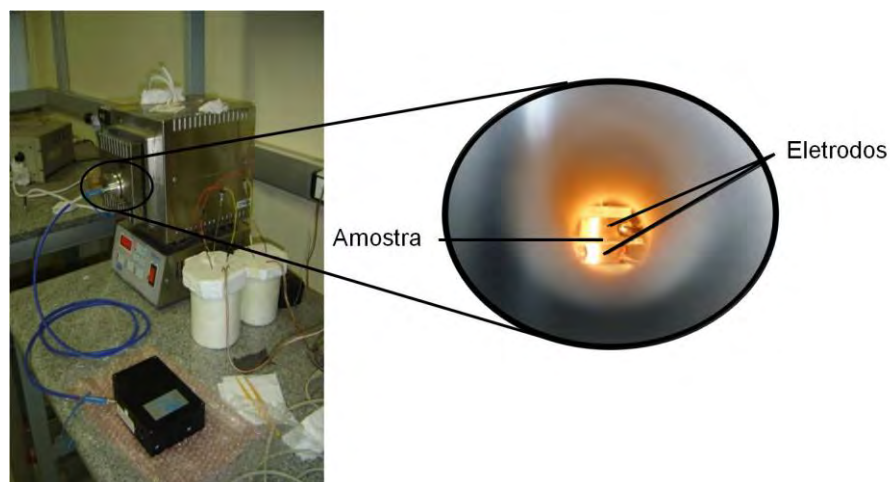


Figura 14 - Montagem experimental para obtenção do espectro de emissão de luz e o porta-amostra visto através do orifício da porta do forno.

Em todas as polarizações térmicas o espectrômetro foi acoplado na porta do forno. Entretanto, verificamos que a intensidade de luz emitida pelas amostras não foi suficiente para sensibilizar o equipamento e devido à distância entre a amostra e a ponta da fibra óptica. Então fizemos medidas acomodando o porta-amostra próximo da porta do forno a uma temperatura de 150 °C, para aumentar a intensidade da luz emitida. Neste caso, aplicamos o campo durante 20 segundos e variamos a intensidade do campo elétrico entre 1 e 2 MV/m até a obtenção do espectro da luz emitida. Ao aplicarmos campos próximos de 2 MV/m, a amostra quebra ocasionando o aparecimento de faíscas.

Neste trabalho utilizamos um espectrômetro portátil da Ocean Optics Inc., mod. HR 4000, este espectrômetro esta sob responsabilidade do Prof. Dr. Dante L. Chinaglia, do nosso Departamento.

3.7. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)

A espectroscopia no infravermelho é uma das várias técnicas experimentais que permite obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia vibracionais e tipos de ligações químicas em materiais.

A espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho, DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform*), é uma técnica onde a fonte de radiação atinge a amostra e é difusamente refletida em direções diferentes, permitindo a analisar amostras em pó, líquidas ou sólidas. Na Figura 15 é apresentada uma foto do acessório (Spectra Tech) para obter os espectros de infravermelho e ao lado o esquema do caminho óptico do feixe de radiação infravermelha.

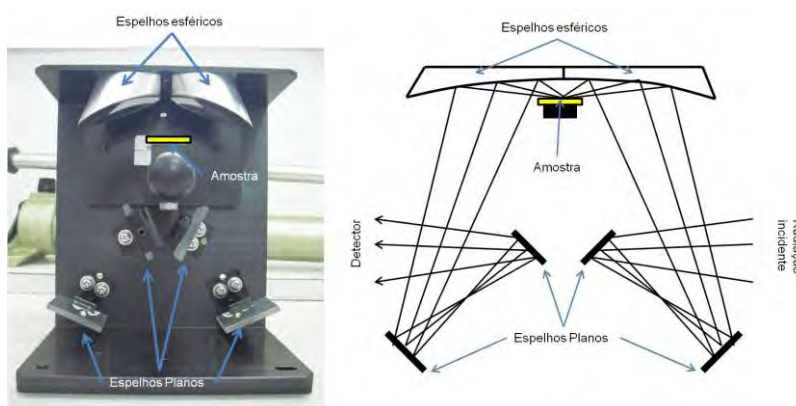


Figura 15 - Foto do acessório de reflexão difusa, à esquerda. Esquema do caminho óptico da radiação infravermelha no acessório.

No acessório de reflexão difusa, tem-se a reflexão no infravermelho com a radiação incidindo na superfície da amostra sob ângulos variando entre aproximadamente 20 e 70°. Este elevado intervalo de ângulos de incidência permite a detecção de modos vibracionais óticos longitudinais (LO), pois com incidência próxima da normal são ativados apenas os modos óticos transversais (TO) [31, 32].

A linha de base é obtida utilizando um espelho de Al, o qual reflete toda a radiação incidente (absorção nula). Quando substituímos o espelho pela amostra aparecem bandas de absorção nas frequências em que ocorre a absorção da radiação infravermelha pela amostra. Esta situação está esquematizada na Figura 16.

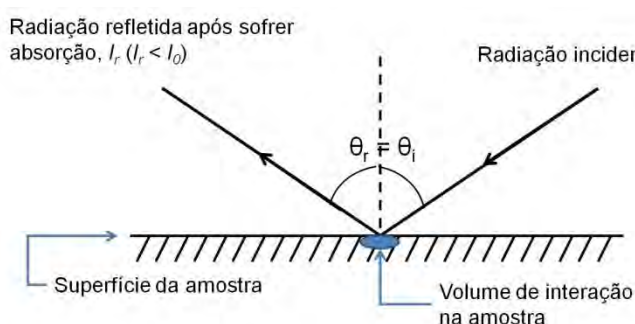


Figura 16 - A radiação infravermelha incidente na amostra sofre absorção se a frequência incidente for absorvida pela amostra. Durante a reflexão a radiação sofre, portanto, uma redução na sua intensidade.

As amostras foram submetidas a essa técnica para verificarmos alterações estruturais nas superfícies que ficaram em contato com os eletrodos durante as medidas de determinação da energia de ativação e na polarização térmica. Empregamos um espectrômetro da Shimadzu, mod. IRPrestige 21, ao qual acoplamos um acessório de reflexão difusa (DRIFT), da Spectra Tech. O equipamento está instalado no Departamento de Bioquímica, do Instituto de Biociências, da UNESP, em Rio Claro, e sob responsabilidade da Profa. Dra. Sandra Mara Martins Franchetti (Proc. FAPESP nº 98/15012-2; Multiusuário).

3.8. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) permite determinar os elementos constituintes da amostra. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para avaliar a profundidade da camada de depleção e verificar a composição química do pó branco depositado no catodo, durante a polarização térmica.

O equipamento de EDS, de modo geral, encontra-se acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O feixe de elétrons do MEV possui elétrons com alta energia cinética, geralmente entre 10 e 25 keV. Esses elétrons de alta energia são denominados elétrons primários. Quando esses elétrons colidem com a amostra em estudos são capazes de ejetar elétrons de níveis eletrônicos mais internos dos átomos do material (elétrons secundários), conforme apresentado na Figura 17(a). O átomo é deixado em um estado excitado, até que um elétron de uma camada mais externa preencha esta lacuna. Quando essa transição ocorre, o átomo volta ao seu estado de menor energia ou estado fundamental, mediante a liberação de energia, neste caso, emissão de raio-x característico (Figura 17(b)). Desta forma, é possível identificar o elemento químico constituinte do material.

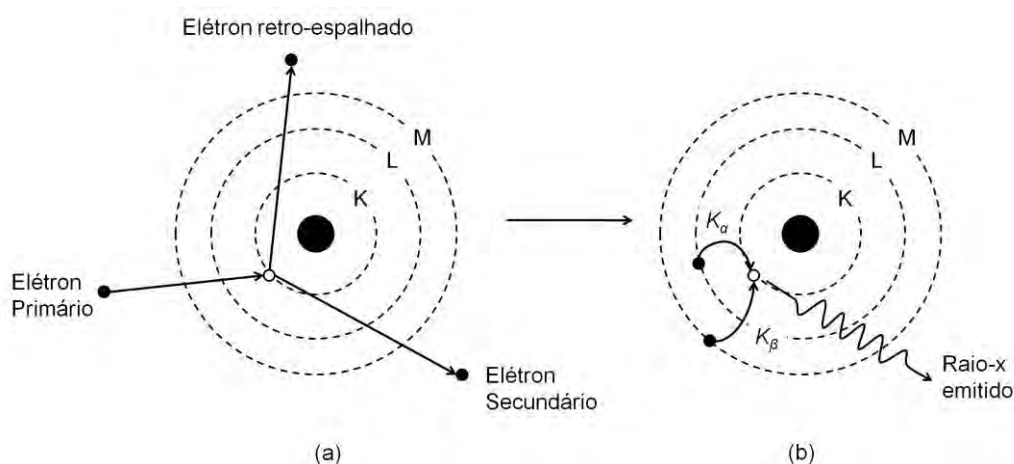


Figura 17 - (a) Esquema da ejeção de um elétron da camada K. (b) A vacância criada pode ser ocupada por um elétron vindo da camada L ou da camada M, com a emissão de raios-X, com energias K_α ou K_β .

Elementos com baixo número atômico são mais dificilmente detectados. Por exemplo, o carbono ($Z = 6$) consiste de dois elétrons na camada K ($1s^2$) e quatro na camada L ($2s^2$ e $2p^2$). Tal estrutura possibilita apenas a criação de raios-X K_α . Para o sódio ($Z = 11$) existe um elétron na camada M, de modo que tanto o pico K_α como o pico K_β pode ser produzido, apesar da intensidade do pico K_β ser muito menor que do pico K_α [33].

Para analisarmos o perfil de concentração as amostras foram cortadas utilizando uma serra diamantada (Isomet Low Speed Saw, da Buehler) para obtermos amostras menores, de aproximadamente 2 x 4 mm, da região em contato com os eletrodos. O corte das amostras foi feito conforme esquematizado na Figura 18, após o corte as amostras foram acomodadas em um suporte apropriado (*stub*) de alumínio conforme a Figura 19(a).

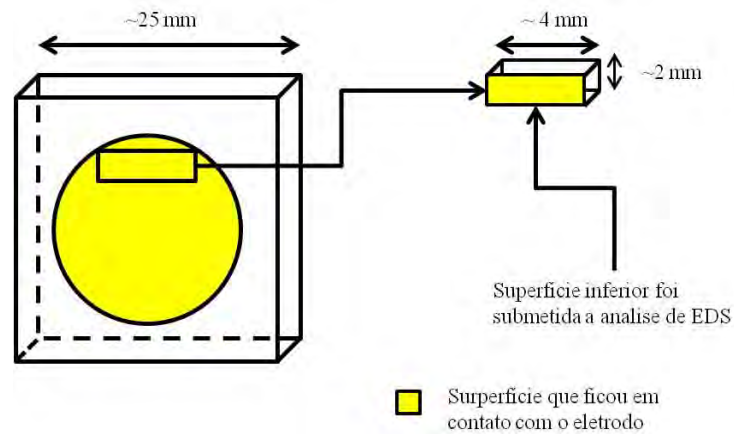


Figura 18 - Esquema do corte realizado nas amostras polarizadas para análise do perfil de concentração por EDS.

A face escolhida para análise foi polida até a obtenção de arestas “vivas” com as faces iniciais da amostra, evitando assim imperfeições na aresta da amostra que poderiam prejudicar a determinação da camada de depleção.

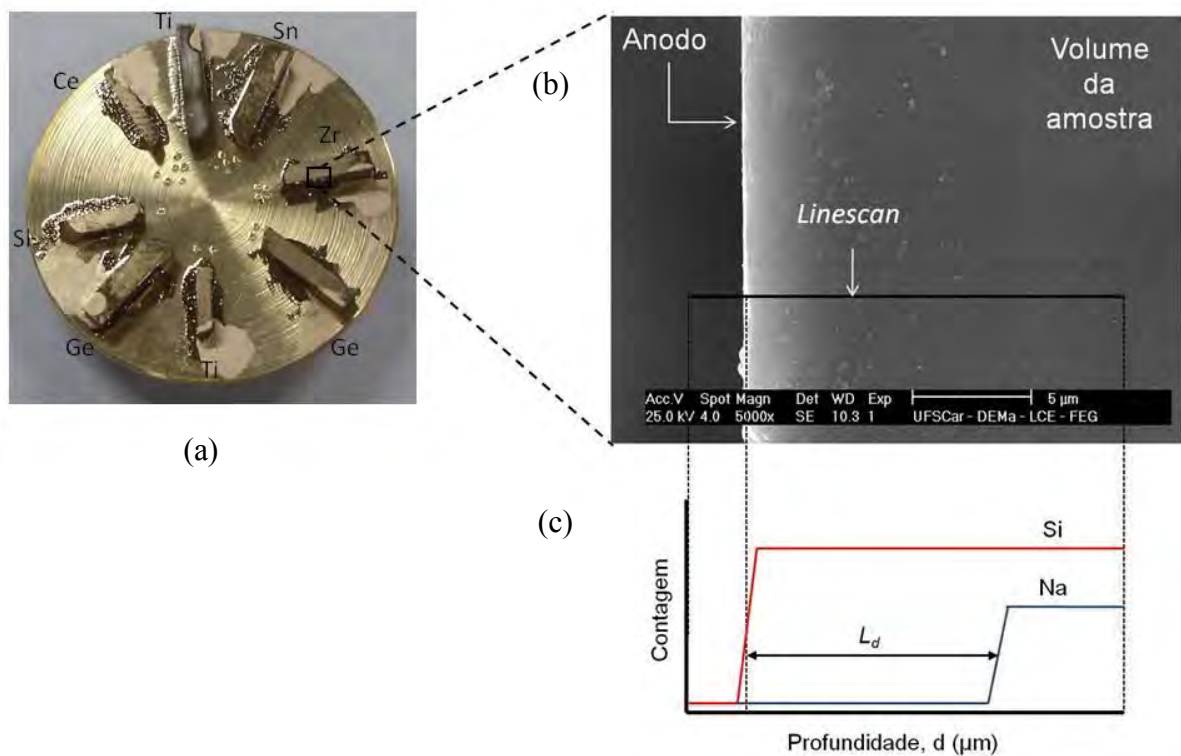


Figura 19 - (a) Amostra fixa no suporte para análise no microscópio eletrônico, (b) Micrografia obtida no MEV da superfície da amostra e (c) esquema do perfil de concentração obtido por EDS dos elementos Si e Na.

Essas faces foram analisadas através do recurso de *linescan* do microscópio eletrônico para o levantamento do perfil de concentração dos elementos do vidro (Si, Na, Ca e M^{+4}). A análise da camada de depleção foi realizada com o feixe de elétrons se deslocando ao longo de uma linha reta que inicia fora da amostra e termina na região que corresponde ao volume da amostra onde a concentração de Na fica constante (Figura 19-b). Esta operação é realizada pelo equipamento 2000 vezes (2000 frames), em aproximadamente 5 minutos.

As medidas de EDS foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da UFSCar, em São Carlos/SP, utilizando um equipamento Modelo Link Isis da Oxford acoplado a um microscópio de varredura, Modelo XL30 FEG da Philips, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural. As amostras foram previamente coberta com uma película de ouro (~10 nm de espessura) através de *sputtering*, no departamento de Fitopatologia NAP/MEPA, da ESALQ/USP, em Piracicaba/SP, sob responsabilidade dos Profs. Drs. Elliot Watanabe Kitajima e Franciso André Ossamu Tanaka.

3.9. Índice de refração

Um meio transparente é caracterizado pelo índice de refração, n . O índice de refração é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, v :

$$n = \frac{c}{v} \quad (14)$$

Um parâmetro importante, denominado índice de refração relativo, é dado pela relação entre os índices de refração do meio refratado (vidro) e do meio incidente, geralmente o ar:

$$n_{rel} = \frac{n_{vidro}}{n_{ar}} \quad (15)$$

Em alguns livros e catálogos de fabricantes de vidros o valor apresentado do índice de refração é em relação ao ar e não ao vácuo [34].

Geralmente a refração é acompanhada por reflexão, ou seja, a energia da onda incidente se divide, onde parte volta ao meio inicial e parte é refratada ao encontrar a superfície de separação com o segundo meio, como mostrado na Figura 20.

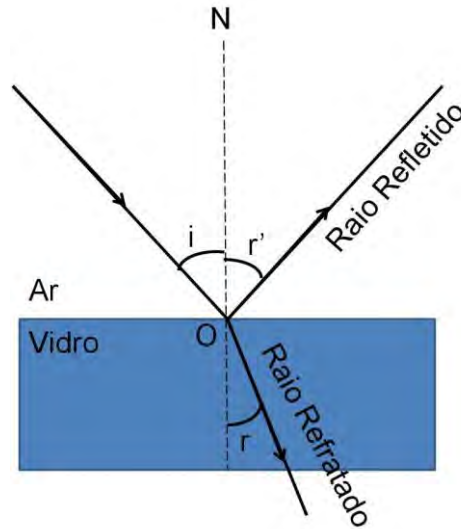


Figura 20 - Feixe de luz incidente do ar, com índice de refração, n_{ar} , a um ângulo de incidência, i , sendo refletido a um ângulo, r' , e refratado a um ângulo, r , pelo vidro com índice de refração, n_{vidro} , onde $n_{ar} < n_{vidro}$. N é a normal perpendicular ao plano de incidência.

De acordo com as Leis da Reflexão, o ângulo de incidência (i) e o ângulo refletido (r') são iguais. O ângulo no qual o feixe luminoso é refratado (r) depende do ângulo de incidência e dos índices de refração dos meios incidente (n_i) e refrator (n_r).

Uma importante equação que relaciona tais parâmetros é descrita por:

$$n_i \sin(i) = n_r \sin(r) \quad (16)$$

A equação (16) acima foi verificada experimentalmente em 1621 pelo cientista holandês W. Snell e é hoje conhecida como lei de Snell ou lei da refração. Alguns anos mais tarde esta relação também foi verificada independentemente por R. Descartes.

O valor do índice de refração, n , é dependente da densidade, ρ , do vidro [19]. A equação (17), também conhecida por equação de Lorentz-Lorenz, define a refração específica, $\Re$, que relaciona o índice de refração e a densidade do material como sendo [19]:

$$\Re = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} \quad (17)$$

Multiplicando-se a equação (17) pelo peso molar $\overline{M}$, temos a refração molar expressa por :

$$\Re_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\overline{M}}{\rho} \quad (18)$$

onde a quantidade $\Re_m$ tem unidade de volume. O termo $\overline{M}/\rho$ representa o volume molar e o termo $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ representa o grau óptico de eficiência [19].

A refração molar de um vidro ou de um composto pode ser analisada através das contribuições de cada íon constituinte. Desta forma, pode-se também determinar o índice de refração do vidro quando a densidade for conhecida.

Além disso, a refração molar é diretamente proporcional a polarizabilidade, α , através da seguinte equação [19]:

$$\Re_m = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha \quad (19)$$

onde N_A é o número de Avogadro. Deste modo, a maior polarizabilidade de um íon tem uma maior contribuição para a refração molar, que ao mesmo tempo significa uma maior contribuição para o índice de refração. Os ânions têm uma polarizabilidade substancialmente maior que os cátions, de modo que os íons negativos contribuem de forma mais significativa no valor do índice de refração no vidro. Em vidros óxidos, o íon oxigênio tem papel dominante neste processo [19].

Combinando as equações (18) e (19) obtém-se:

$$n^2 = \frac{1 + 2Y}{1 - 2Y} \quad \text{com} \quad Y = (4\pi N_A / 3) \alpha (\rho / \overline{M}) \quad (20)$$

Através da equação (20) nota-se que quanto maior a polarizabilidade α e quanto menor o volume molar $\overline{M}/\rho$, maior é o índice de refração [19].

De acordo com a equação (20), a composição molar do vidro influencia diretamente no índice de refração através de suas respectivas polarizabilidades. Na sílica vítrea (SiO_2), por exemplo, onde há somente ligações químicas entre Si e O, a polarizabilidade é baixa, o que resulta em um índice de refração relativamente baixo, $n_D = 1,4589$, em comparação com um vidro binário de composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, $n_D \cong 1,503$ [19].

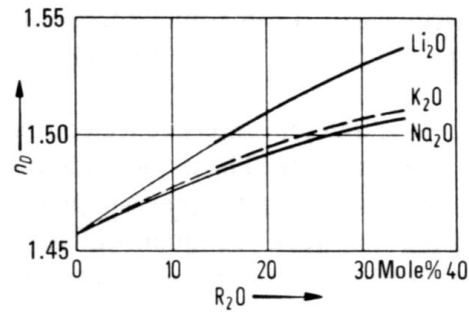


Figura 21 - Índice de refração em função da concentração molar para vidros binários alcalino-silicatos.
Fonte: Ref. [19, p. 220]

A variação na concentração molar também altera o índice de refração. Em vidros de silicatos-alcalinos binários, a presença de íons com alta polarizabilidade eletrônica resulta em um incremento no índice de refração, como mostrado na Figura 21. Logo, o valor do índice de refração em vidros de silicato, como os estudados neste trabalho, está fortemente relacionado ao número de oxigênios não-ponteantes. A polarizabilidade eletrônica dos oxigênios não-ponteantes é maior do que a dos oxigênios ponteantes [19].

O valor do índice de refração dos VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) foi obtido experimentalmente através de refratômetro Abbe e teoricamente utilizando o método aditivo proposto por Huggins and Sun [35].

3.9.1. Método aditivo para o cálculo do índice de refração

Quando um raio de luz penetra no interior do vidro, ele interage sucessivamente com os diversos íons da estrutura do vidro. Logo, o valor do índice de refração é devido à soma das contribuições individuais dos íons.

O método aditivo proposto por Huggins e Sun para o cálculo do índice de refração em vidros é baseado no conhecimento dos elementos constituintes do vidro, suas respectivas concentrações e a densidade do mesmo. Conforme a equação a seguir:

$$n_d = 1 + \rho r = 1 + \frac{\rho}{100} \sum r_{D,i} p_i \quad (21)$$

onde $r_{D,i}$ é um fator tabelado referente à contribuição de cada óxido no índice de refração do vidro, ρ é a densidade do vidro e p_i é a concentração do óxido em % de massa [19, 35].

Nas Tabelas 4 e 5 estão relacionados os valores dos parâmetros: $r_{D,i}$, p_i e ρ , utilizados no cálculo do índice de refração dos vidros sintetizados em laboratório.

Tabela 4 - Valores da densidade, ρ , e da porcentagem em massa, p_i , dos VSL.

VSL	p_i (% massa)				ρ (g/cm ³) ^(a)
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	MO ₂	Densidade
Si	23	7	70	-	2.517
Ti	22	7	64	7	2.592
Ge	22	7	63	8	2.604
Zr	22	7	62	10	2.674
Sn	21	7	60	12	2.749
Ce	21	7	59	13	2.774

^(a)Ref.[36]

Tabela 5 - Valores da refração específica, $r_{D,i}$, para cada óxido constituinte dos VSL.

Óxido	$r_{D,i}$ ^(a)
Na ₂ O	0,1941
CaO	0,2257
SiO ₂	0,20826
TiO ₂	0,313
GeO ₂	0,167
ZrO ₂	0,209
SnO ₂	0,15
CeO ₂	0.16

^(a) Ref. [35]

Os valores calculados para o índice de refração para cada amostra de VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) são apresentados na Seção 4.10 na Tabela 13.

3.9.2. Refratômetro Abbe

Para as medidas de índice de refração pelo método de refratometria foi utilizado um refratômetro do tipo Abbe (Carl Zeiss/Jena), no laboratório de vidros, localizado nas dependências do Departamento de Física da UNESP - Rio Claro, apresentado na Figura 22.



Figura 22 - refratômetro do tipo Abbe (Carl Zeiss/Jena).

A determinação do índice de refração através do refratômetro Abbe tem como princípio a medida do ângulo de refração total ou ângulo crítico, ou seja, o ângulo em que a luz é refratada tangenciando à superfície, como representado na Figura 23.

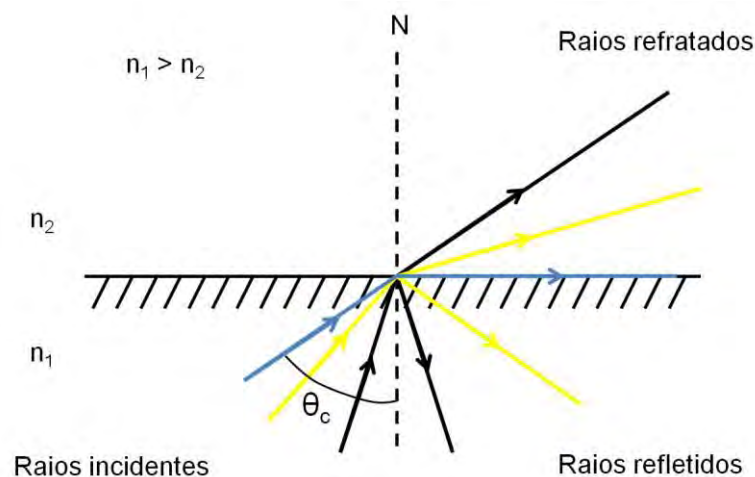


Figura 23 - Esquema com três raios incidentes com ângulos de incidência diferentes. No ângulo crítico, θ_c , o raio refratado tangencia a superfície. N é a normal ao plano de incidência.

Segundo a Lei de Snell (16), os ângulos de incidência e refração estão relacionados ao índice de refração dos meios envolvidos. De acordo com a Figura 23 o feixe de luz para o ângulo de incidência crítica, θ_c , é refratado a um ângulo de 90° , o termo $\text{sen } \theta_c$ na expressão (16) é igual a 1. Nesta situação é observada a seguinte equação:

$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (22)$$

Conhecendo o índice de refração do meio refratado e o ângulo crítico θ_c , facilmente se encontra o índice de refração do material.

Na Figura 24, é apresentado um esquema da amostra, com índice de refração, n_a , acoplada ao prisma do refratômetro, com índice de refração conhecido, n_p , e alguns raios de luz incidindo sobre a amostra. O ângulo de incidência na interface entre a amostra e o prisma (no ponto A), com a respectiva normal, varia de $\alpha < \beta < 90^\circ$ e o ângulo de refração varia de $\alpha' < \beta' < \theta_c$. O raio de luz proveniente do ângulo crítico define o limite da região de sombra e luz. Desta maneira podemos determinar o valor do ângulo crítico e, conseqüentemente, o valor do índice de refração da amostra [37].

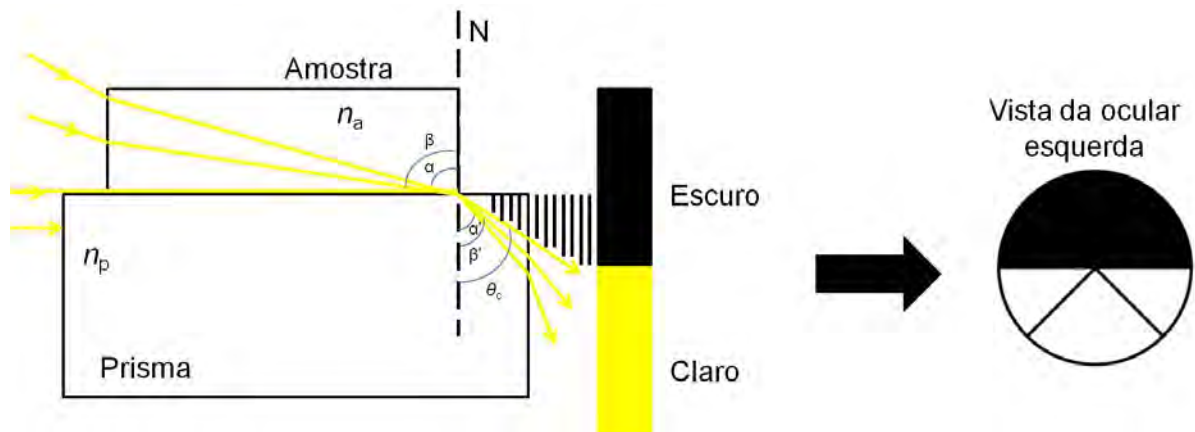


Figura 24 - Esquema do caminho óptico dos raios de luz no refratômetro Abbe e a formação da interface claro/escuro vista no telescópio do equipamento.

Os raios refratados do prisma são visíveis com o auxílio de um telescópio localizado na ocular esquerda do refratômetro, a qual registra a interface claro/escuro, Figura 25(a). O ajuste desta interface no centro do telescópio fornece diretamente o valor do índice de refração do vidro através de uma escala graduada presente na ocular direita do aparelho (Figura 25(b)).

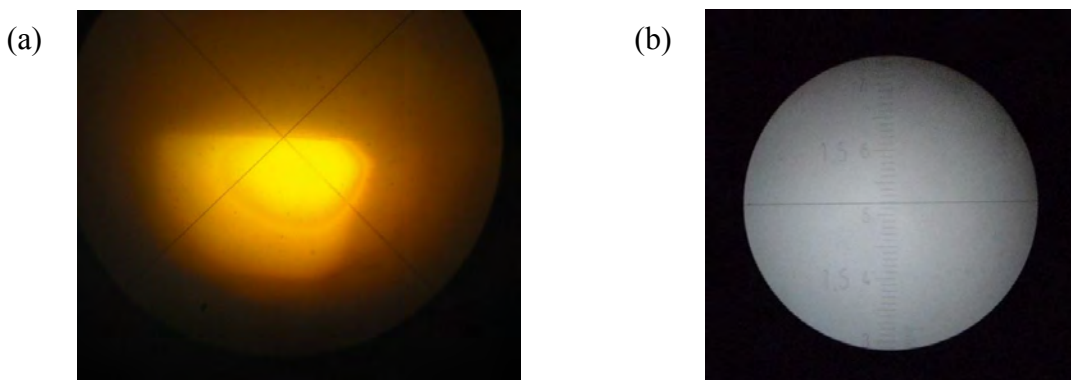


Figura 25 - (a) Foto da ocular esquerdo do refratômetro (ajuste da interface claro/escuro) (b) Foto da ocular direta do refratômetro (escala).

Para o acoplamento óptico entre o prisma e a amostra utilizamos o α -bromonaftaleno (líquido), pois seu índice de refração é próximo ao do prisma ($n_D = 1,657$). Um vidro de BK7 de índice de refração $n_D = 1,5167$, medido na linha D do sódio ($\lambda_D = 5895,5 \text{ \AA}$) foi utilizado para a calibração do instrumento. Logo, as medidas foram realizadas utilizando uma lâmpada de vapor de sódio [31].

4. RESULTADOS

Nesta seção são apresentadas as curvas de corrente e os espectros de emissão de luz, obtidos durante a polarização, os resultados dos cálculos da energia de ativação para a condutividade elétrica, as curvas do perfil de concentração dos elementos nas superfícies do anodo, espectroscopia de infravermelho e medidas de índice de refração para cada composição.

4.1. Tipo de eletrodos

Para determinar o metal mais apropriado para ser usado como eletrodo realizamos testes com VPC. Efetuamos a polarização térmica aplicando um campo elétrico de 1 MV/m, na temperatura de 200 °C durante 40 minutos, utilizando eletrodos de alumínio ou ouro, as curvas de corrente estão apresentadas na Figura 26. Em ambos os casos foi verificado a ocorrência de um máximo nas curvas de corrente, esse máximo ocorre com intensidades distintas para cada eletrodo empregado.

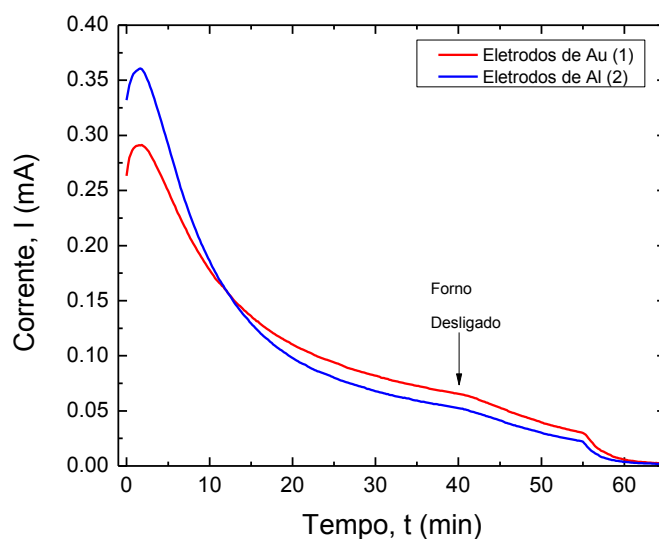


Figura 26 - Curvas de corrente em função do tempo para amostra de VPC (“as-received”) polarizado a 200 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m, utilizando eletrodo de Al ou de Au, com 1 cm de diâmetro.

Na polarização com eletrodo de ouro não ocorreu a adesão anódica e na polarização utilizando eletrodo de alumínio a adesão ocorreu. Os picos de corrente ocorrem quase ao mesmo tempo, aproximadamente 1,5 minutos, após ligado o campo elétrico mas suas intensidades são diferentes. O valor da carga elétrica deslocada até o desligamento do forno

em 40 minutos, calculada segundo a equação (4), é o mesmo para as duas curvas, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Carga deslocada, Q , para 40 min de polarização para amostras de VPC a 200 °C e 1 MV/m, utilizando eletrodos de Au e Al e a ocorrência, ou não, da adesão anódica referente a Figura 26.

Eletrodo	Carga Q (C)	Adesão anódica
Ouro	0,33	não
Alumínio	0,34	sim

Com base nesses resultados, optamos por utilizar eletrodos de ouro nas polarizações com os vidros sintetizados no laboratório, pois o ouro não sofre adesão anódica na superfície da amostra, ou seja, não reage quimicamente com esta, facilitando análises da superfície do anodo após a polarização.

Com amostras de VSL-Si realizamos testes utilizando eletrodos de Au evaporado e com uma folha de Au (contato mecânico), como descrito na Seção 3.4, sob um campo elétrico de 1 MV/m a uma temperatura de ~140 °C, durante 60 minutos. As curvas de corrente estão apresentadas na Figura 27. Em ambos os casos foi verificada a ocorrência de um máximo nas curvas de corrente. Esse máximo ocorre com intensidades diferentes e em tempos distintos. No caso do eletrodo evaporado não foi observada a emissão de luz durante a polarização.

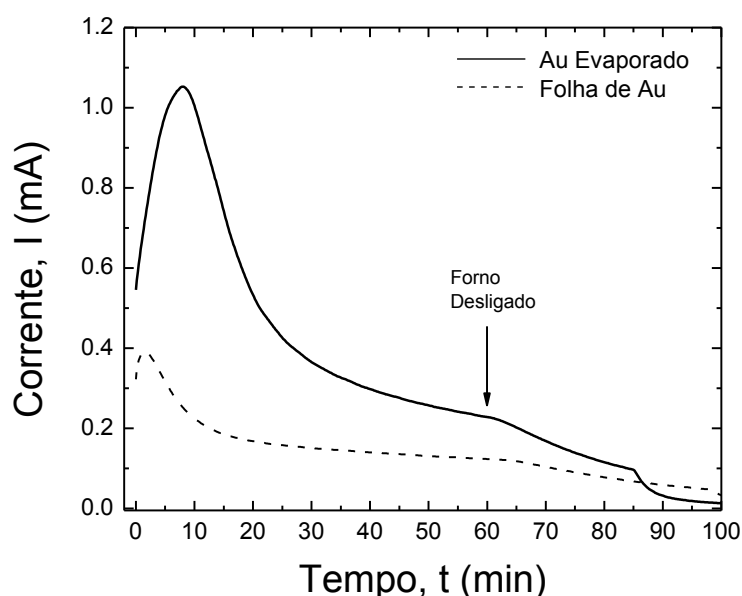


Figura 27 - Curvas de corrente em função do tempo para amostra de VSL-Si polarizado a 140 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m utilizando eletrodo de Au evaporado ou folha de Au.

O valor da carga elétrica deslocada até o desligamento do forno em 60 minutos, e calculada segundo a equação (4), é diferente para ambas situações, como demonstram os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Carga deslocada, Q , após 60 minutos de polarização a 140 °C e 1 MV/m para amostras de VSL-Si, utilizando diferentes eletrodos de ouro: evaporado e por contato.

Eletrodo de Au	Q (C)
Folha	0,64
Evaporado	1,77

A carga deslocada na amostra com eletrodo evaporado é 2,8 vezes maior do que com eletrodo de folha de Au. Tal fato se deve ao melhor contato elétrico do eletrodo com a superfície da amostra, e a maior área de contato, o que será discutido mais detalhadamente na Seção 5.2.

Optamos, portanto, em utilizar eletrodos de folha de Au, pois este eletrodo é removido com facilidade, permitindo a análise da superfície que ficou em contato com anodo sem prejuízo de nenhuma informação. Se fossemos realizar estas análises com as amostras com eletrodos evaporados teríamos que remover os eletrodos de Au desbastando a amostra e, conseqüentemente, removendo parte da camada de depleção.

4.2. Temperatura

Através do termopar fixado no catodo, conforme mostrado na Figura 9, foi possível determinar o tempo necessário para ocorrer a estabilização térmica do conjunto eletrodo-amostra-suporte foi de ~2,5 horas, como pode ser verificado na Figura 28. Um aumento na temperatura da amostra logo após o acionamento do campo elétrico (~145 min) também pode ser observado.

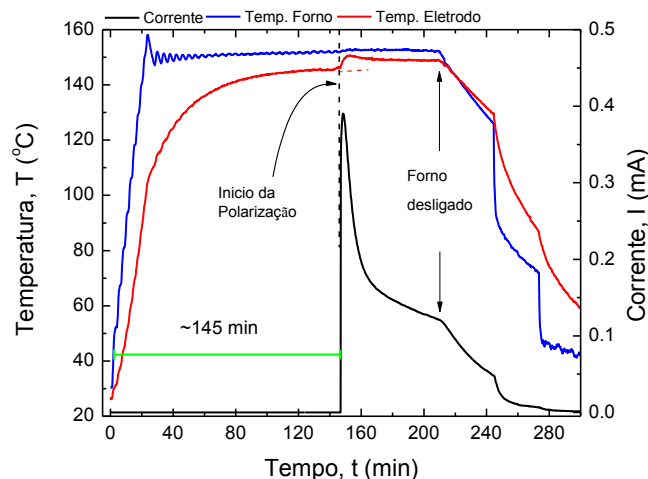


Figura 28 – Sobreposição das curvas de temperatura e de corrente em função do tempo durante o aquecimento da amostra e da polarização térmica. Após o acionamento do campo elétrico, ~ 145 minutos, a amostra sofre um aquecimento de ~6 °C.

Este aumento está relacionado com o efeito Joule na amostra, ou seja, o aquecimento da amostra devido à intensificação das colisões dos íons de Na^+ com a rede vítrea.

O aumento da temperatura na amostra durante a polarização térmica ocorre para todas as composições de VSL. As máximas variações de temperatura, ΔT , são apresentadas na Tabela 8, onde também são apresentados os valores de T_0 , é a temperatura da amostra antes do acionamento do campo elétrico, e T_{max} , é a temperatura máxima da amostra atingida durante o processo de polarização térmica.

Tabela 8 - Aumento da temperatura em amostras de VSL (%mol) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ durante a polarização, campo elétrico de 1 MV/m.

Elemento (M)	ΔT (°C)	T_0 (°C)	T_{max} (°C)
Si	3	147	150
Ti	7	147	154
Ge	4	140	144
Zr	6	148	154
Sn	8	147	155
Ce	2	148	150

O aumento da temperatura durante a polarização promove um aumento na intensidade da corrente elétrica através do circuito elétrico (eq. 13), como consequência do aumento do número de íons Na^+ deslocado. As amostras de Ti, Zn e Sn sofrem as maiores variações na temperatura durante a polarização, resultando também num maior valor da corrente máxima.

4.3. Influência da rugosidade da superfície da amostra

Para determinarmos a rugosidade mais apropriada da superfície das amostras a serem polarizadas realizamos testes com VPC desbastadas com abrasivos de SiC #240, #400, #800 e polida (original), quanto maior o número do abrasivo, menores são suas partículas [38]. Após o desbaste as amostras foram submetidas a polarização térmica utilizando eletrodos de alumínio com 1 cm de diâmetro, na temperatura de 200 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m. As curvas de corrente correspondentes estão apresentadas na Figura 29.

A partir destas curvas nota-se que a rugosidade da superfície da amostra interfere diretamente: (a) na corrente inicial, (b) no tempo necessário para que a corrente atinja o máximo e (c) na carga total deslocada durante a polarização. Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 9. Quanto mais rugosa a superfície da amostra, maior é a carga deslocada, possivelmente, devido a maior exposição à atmosfera do forno.

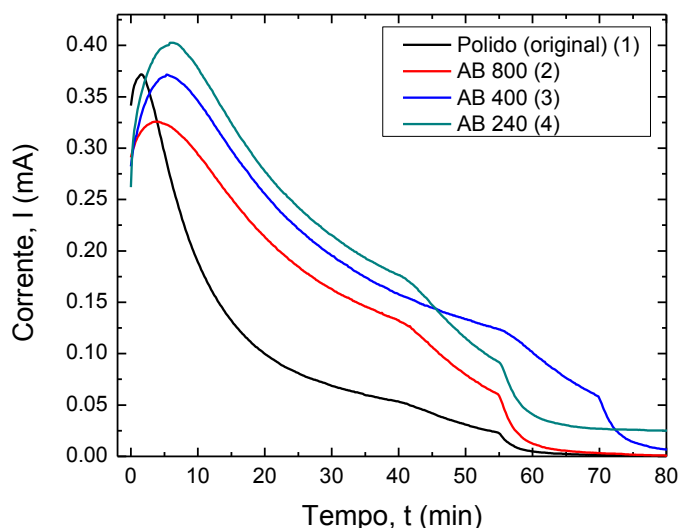


Figura 29 - Curvas de corrente em função do tempo de polarização para amostras de VPC com diferentes rugosidades, a 200 °C, 1 MV/m e eletrodos de alumínio com 1 cm de diâmetro.

A superfície com menor rugosidade, conseqüentemente, com a maior área de contato com o eletrodo, apresenta a maior corrente inicial (Tabela 9). Na Figura 30 estão apresentados os gráficos de Q e I_0 , em função do tamanho do abrasivo usado.

Tabela 9 -Carga para 40 minutos, Q , e corrente inicial, I_0 , para amostras de VPC polarizadas na temperatura de 200 °C, campo elétrico 1 MV/m, eletrodos de Al com 1 cm de diâmetro. Dados obtidos das curvas da Figura 29.

Curvas	Abrasivo SiC(#)	Tamanho médio do abrasivo (μm) [38]	Q (C)	I_0 (mA)	Adesão anódica
1	Polido	8	0,34	$0,332 \pm 0,006$	Sim
2	800	12	0,54	$0,291 \pm 0,006$	Não
3	400	22	0,63	$0,282 \pm 0,006$	Não
4	240	52	0,69	$0,262 \pm 0,006$	Não

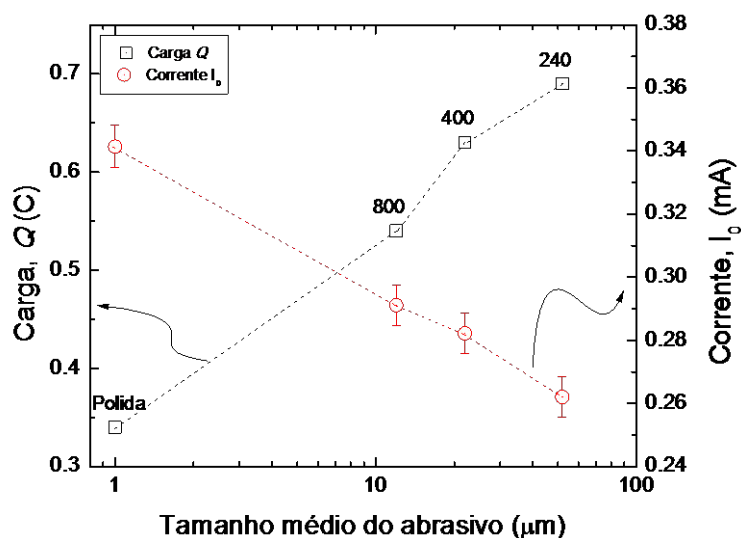


Figura 30 - Carga, Q , e corrente inicial, I_0 , em função do tamanho do abrasivo usado para tornar rugosas as superfícies das amostras. Polarização em 200 °C, 1 MV/m, com eletrodos de Al.

A redução mais acentuada da corrente, no caso da amostra original (polida), deve-se à ocorrência da adesão anódica, impossibilitando reações entre a superfície da amostra e a atmosfera do forno, pois diminui acentuadamente a exposição da superfície da amostra com esta atmosfera. Apresentamos na Figura 31 um esquema da interface entre a superfície da amostra e o eletrodo de folha de alumínio.

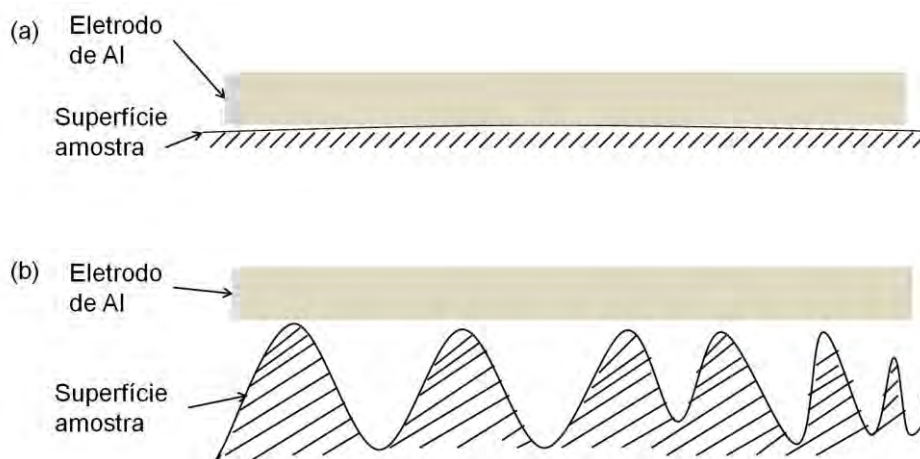


Figura 31 - Esquema da interface entre o eletrodo e a amostra: (a) polida e (b) rugosa, mostrando a superfície de contato.

Nas amostras com maior rugosidade apenas alguns pontos efetivamente entram em contato com o eletrodo de alumínio diminuindo, significativamente, a área total de contato entre o eletrodo e a amostra. Já na amostra polida, esta área de contato é muito elevada devido a baixa rugosidade e diminuindo a área de contato entre a superfície da amostra e a atmosfera do forno.

4.4. Campo elétrico

A fonte utilizada na polarização térmica em nosso laboratório limita a corrente do circuito em 10 mA. Para evitar a limitação da fonte (*overload*) durante a polarização realizamos um teste com VSL-Si fixando a temperatura do forno (145 °C) e aplicando tensões com valores crescentes de 0,5 até 2,8 kV, em incrementos de 0,1 kV, por 2 segundo em cada tensão. Na Figura 32 é mostrada a corrente em função do tempo para as diferentes tensões aplicadas.

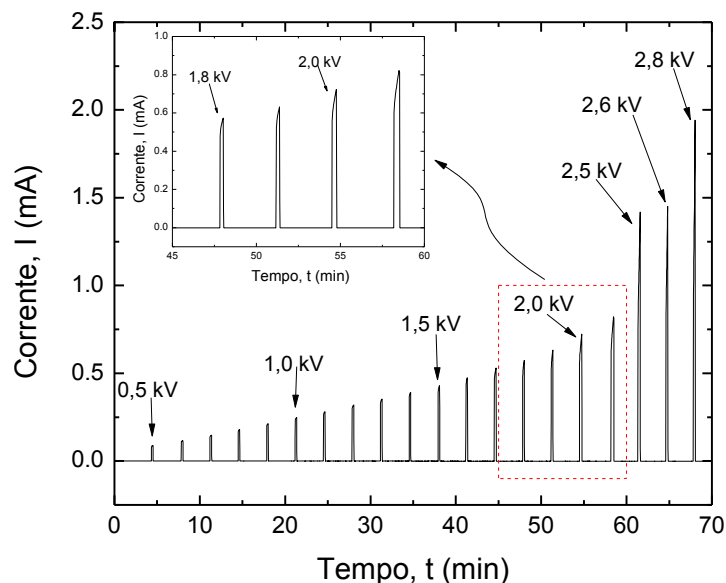


Figura 32 - Corrente em função do tempo em amostra de VSL-Si a 145 °C, aplicando tensões entre 0.5 e 2.8 kV, eletrodos de Au e faces polidas. Em destaque: intervalo entre 45 e 60 minutos.

A partir deste ensaio optamos por aplicar nas amostras deste trabalho um campo elétrico de 1 MV/m ($\sim 1,5$ kV, dependendo da espessura da amostra). Para esta intensidade de campo a amostra não é danificada e o valor da intensidade da corrente é inferior a 10 mA, evitando o desligamento da fonte de alta tensão (*overload*). A mesma intensidade de campo elétrico foi aplicada durante a polarização térmica e na determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica.

4.5. Corrente de polarização

Utilizando as informações apresentadas nas Seções 4.1, 4.3 e 4.4, as polarizações com VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) foram realizadas com eletrodos de folha Au de 1 cm de diâmetro, amostras polidas em ambas as faces, campo elétrico de 1 MV/m, em temperaturas entre 140 e 148 °C. Em todas as polarizações realizadas é verificada a presença de um pico nas curvas de corrente. Esse pico ocorre em intensidades e tempos distintos de acordo com a composição da amostra e do tipo de eletrodo.

Na Figura 33 são apresentados as curvas da corrente em função do tempo para amostras polarizadas com superfícies polidas, com eletrodos de folha de Au, sob um campo elétrico de 1 MV/m. A estas curvas estão sobrepostas as curvas de temperatura do catodo e nas proximidades da amostra (Seção 3.4.). E na Figura 34 é apresentada a sobreposição das curvas de corrente da Figura 33, para comparação.

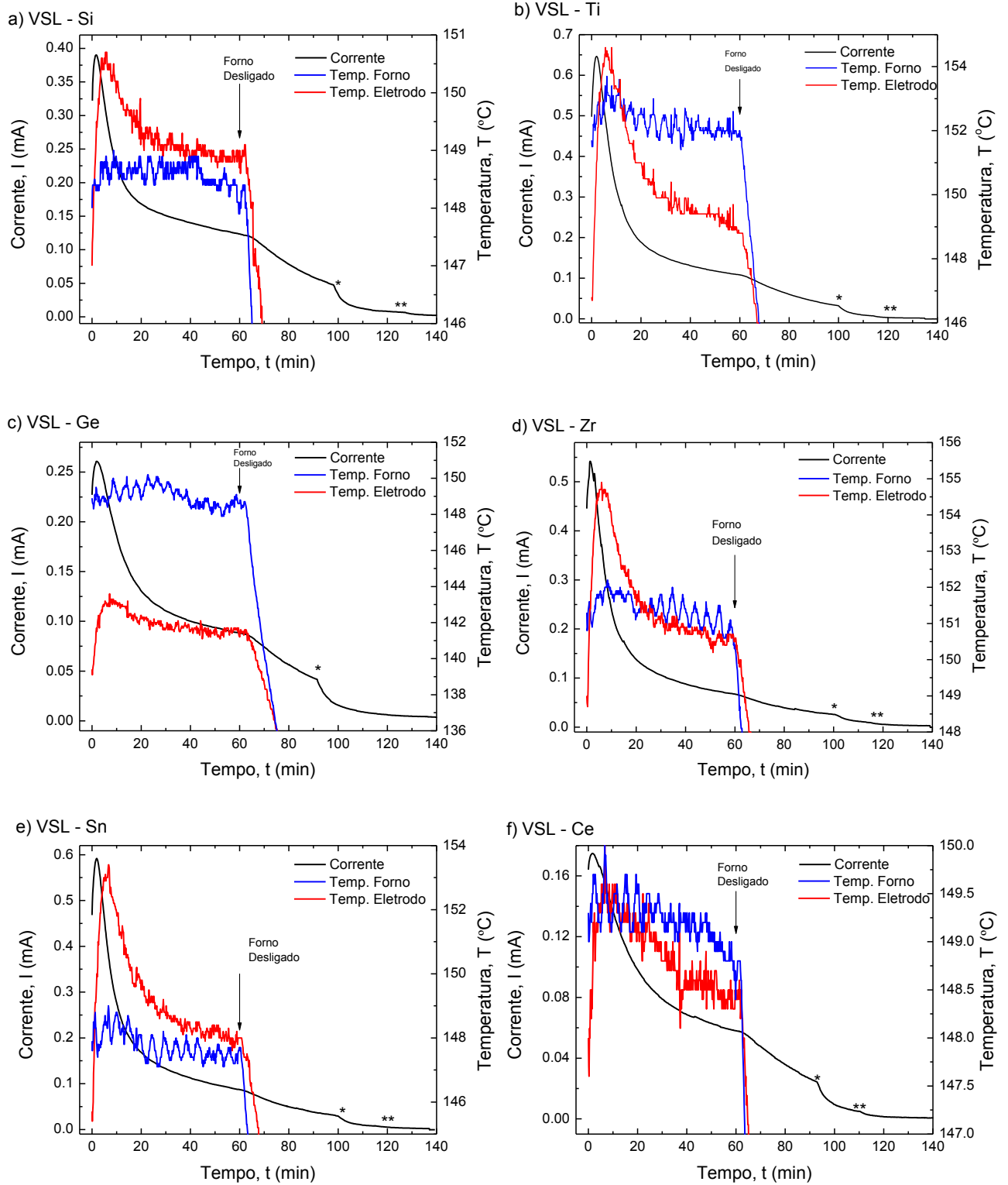


Figura 33 – Sobreposição das curvas de corrente e de temperatura em função do tempo para polarização com campo elétrico de 1 MV/m, em temperaturas entre 140 e 148 $^{\circ}\text{C}$, com eletrodos de folha de Au e amostras de VSL: (a) Si, (b) Ti, (c) Ge, (d) Zr, (e) Sn e (f) Ce. * Abertura parcial da porta do forno. ** Abertura total da porta do forno.

Em todas as polarizações é observado o aquecimento da amostra durante os primeiros minutos do processo devido ao efeito Joule. A partir das medidas realizadas com o termopar fixado no catodo, o aumento da temperatura varia de 2 °C para a amostra com Ce até 8 °C para a amostra com Sn. A amostra de VSL-Ge foi polarizada a uma temperatura inferior das demais pois, na tentativa de obter o espectro de luz durante a polarização, o porta-amostras, nesta ocasião, foi acomodado mais próximo da porta do forno. Conseqüentemente, a amostra não atingiu a mesma temperatura que nos demais procedimentos.

O máximo de corrente ocorre em tempos distintos, variando entre 1,3 a 2,3 min, para amostra com Zr e Ge, respectivamente. A intensidade do pico também varia de acordo com a composição do vidro, com valores entre 0,17 a 0,65 mA para amostras com Ce e Ti, respectivamente.

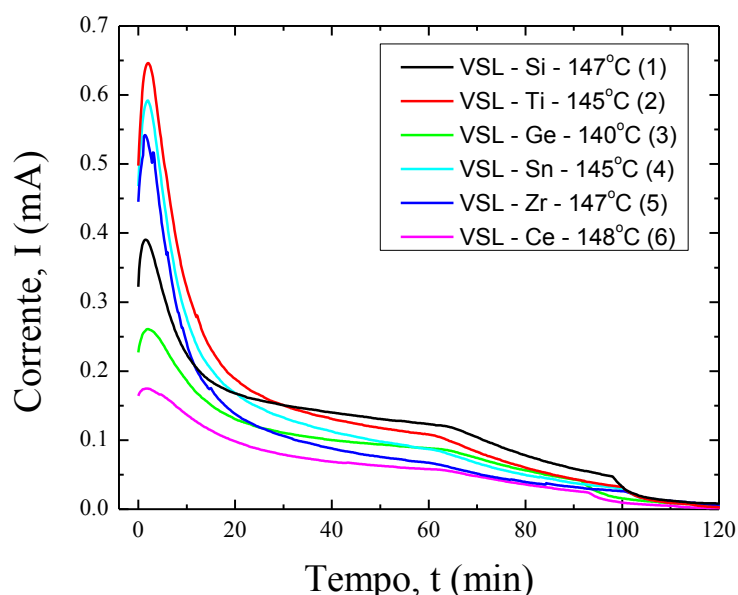


Figura 34- Sobreposição das curvas de corrente apresentadas na Figura 33, em função do tempo, para amostra de diferentes VSL-M polarizadas a 1 MV/m entre 140 e 148 °C, com eletrodos de folha de Au.

Na Figura 34, nota-se que os máximos das curvas de corrente ocorrem para tempos próximos e têm intensidades diferentes. Nas polarizações com VSL-Ti, Zr e Sn, a corrente após o pico sofre uma redução mais acentuada que as demais. Adicionalmente, a carga total, Q , obtida a partir das curvas de corrente depende da composição do vidro. Essa carga elétrica total, Q , foi calculada de acordo com a eq. (4), e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Carga elétrica, Q , para 60 minutos de polarização, para amostras de VSL-M, polarizadas com campo elétrico de 1 MV/m, em temperaturas entre 140 e 148 °C, com eletrodos de folha de Au, referente às curvas de corrente da Figura 34.

Eletrodos de folha de Au			
VSL -M	Carga Q (C)	I_0 (mA)	I_{max} (mA)
Si	0,64	0,322	0,390
Ti	0,73	0,498	0,646
Ge	0,48	0,227	0,261
Zr	0,57	0,445	0,542
Sn	0,68	0,468	0,592
Ce	0,34	0,164	0,175

4.6. Determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica

Todas as amostras de VSL-M foram submetidas a um campo elétrico de 1 MV/m em temperaturas entre 100 e 220 °C, utilizando eletrodo de folha de ouro de 1 cm de diâmetro. Durante a aplicação do campo elétrico é verificado um aumento da corrente e a taxa deste aumento fica maior com o aumento da temperatura. Esse aumento ocorre para todas as temperaturas e é devido ao efeito Joule ocasionado pelo deslocamento dos íons Na^+ .

Na Figura 35 é apresentado o gráfico da corrente em função do tempo, em uma amostra de VSL-Sn, para a determinação da corrente inicial, $I_0(T)$, de polarização em temperaturas entre 100 e 220 °C. O campo elétrico permaneceu ligado por ~5 s em cada temperatura.

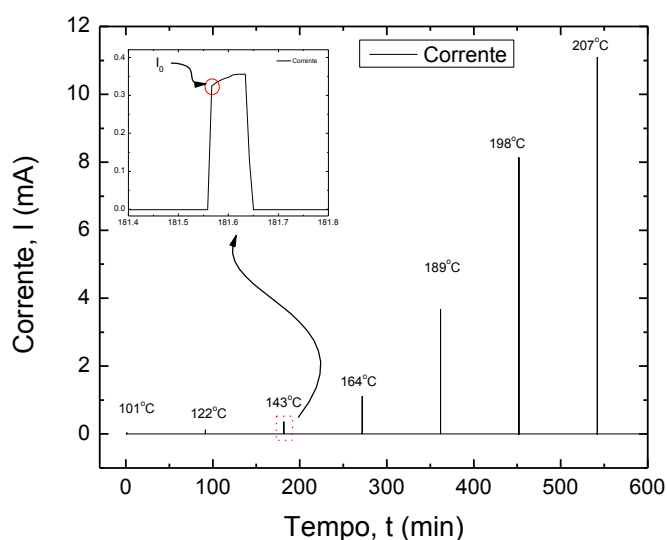


Figura 35 - Gráfico de corrente em função do tempo para determinação da energia de ativação da condutividade elétrica da amostra de VSL-Sn em temperaturas entre 101 e 207 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m. Em destaque: Magnificação da curva de corrente obtida em 143 °C.

Para cada temperatura temos um valor de corrente inicial. Este valor aumenta com o aumento da temperatura. O gráfico de $\ln I_0$ em função do inverso da temperatura (Figura 36) para cada amostra nos mostra que os pontos experimentais podem ser ajustados por retas, um comportamento tipicamente arrheniano (ver Seção 2.4.).

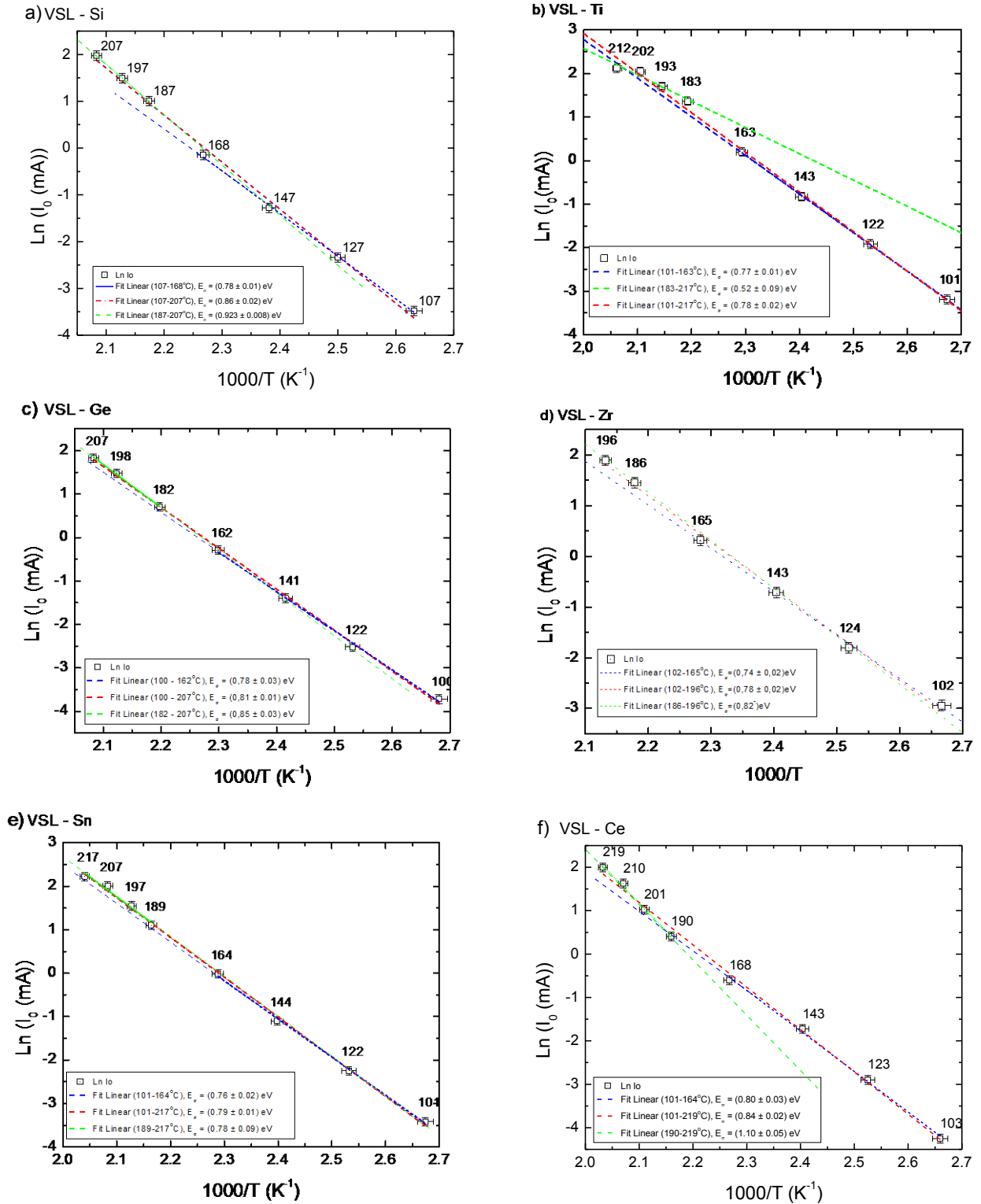


Figura 36 - Gráfico de $\ln I_0$ em função do inverso da temperatura, para amostras de VSL: (a) Si, (b) Ti, (c) Ge, (d) Sn, (e) Zr e (f) Ce, sob um campo elétrico de 1 MV/m, com eletrodos de folha de Au (1 cm de diâmetro).

De acordo com a eq. (13), o coeficiente angular dessas retas nos possibilita calcular a energia de ativação para a condutividade, E_σ , em cada vidro.

Na Figura 36 é possível ajustar três retas com inclinações distintas nos seguintes intervalos de temperaturas entre: 100 - 170 °C, 180 - 220 °C e 100 - 220 °C. O valor da energia de ativação para cada um destes intervalos de temperatura, para todas as composições, é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Energia de ativação para a condutividade elétrica, E_σ , para amostras de VSL - M, para o campo elétrico de 1 MV/m, com eletrodos de folha de Au (1 cm de diâmetro).

Curvas ^(a)	Elemento (M)	Z	E_σ (eV)		
			100-170 °C	180-220 °C	100-220 °C
a	Si	14	$0,78 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$
b	Ti	22	$0,77 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,02$
c	Ge	32	$0,78 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,01$
d	Zr	40	$0,74 \pm 0,02$	$0,82^*$	$0,78 \pm 0,02$
e	Sn	50	$0,76 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,09$	$0,79 \pm 0,01$
f	Ce	58	$0,80 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,05$	$0,84 \pm 0,05$

^(a) Ver Figura 36.

^(*) Ajustado por apenas 2 pontos.

Entre os intervalos de 100 – 170 °C e 180 – 220 °C há um aumento da E_σ que chega a 38% no caso do Ce. O aumento menos pronunciado ocorre para o Sn. É possível que este aumento seja devido à ativação de outro(s) portador(es) de carga além do Na^+ ou ainda devido à deterioração das superfícies das amostras que estiveram em contato com os eletrodos.

4.7. Espectro de emissão de luz

A intensidade de luz emitida pelas amostras de VSL durante as polarizações é, em geral, insuficiente para sensibilizar o espectrômetro. Os espectros apresentado na Figura 37 foram obtido para cada uma das composições de VSL sob um campo elétrico de ~ 2 MV/m durante 10 segundos, na temperatura de 160 °C. Todas amostras trincaram quando submetidas a campos mais intensos.

Na Figura 37 observa-se que o espectro de emissão é o mesmo para todas as composições de VSL-M, ou seja, todos os espectros apresentam 5 picos de emissão entre 340 e 450 nm.

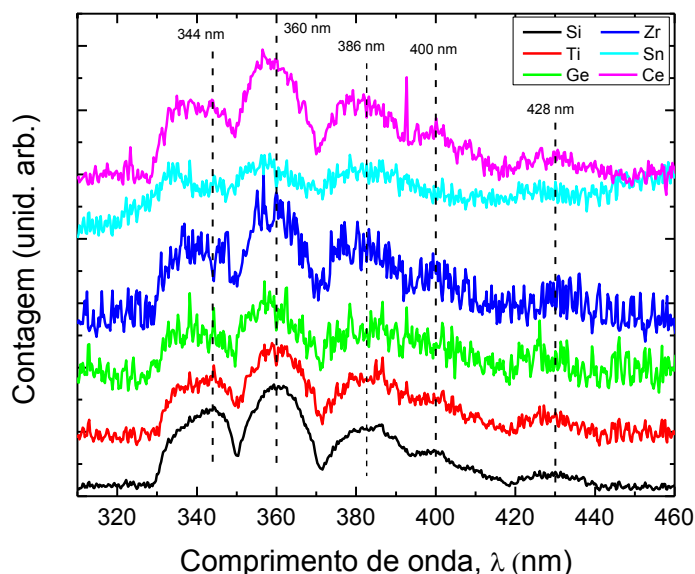


Figura 37 - Espectro de luz emitida pelas amostras de VSL - M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) enquanto submetidas a um campo elétrico de ~ 2 MV/m, na temperatura de 160°C .

Na literatura [39,40] são informados apenas 3 comprimentos de onda de emissão (durante a polarização em vidros), em 338 nm, 358 nm e 375/380 nm, que correspondem a energias de 3,77 eV, 3,56 eV e 3,4/3,34 eV, respectivamente. Em trabalhos anteriores em nosso laboratório, durante a polarização de VPC, encontramos 5 picos de emissão, em 334, 362, 386, 401 e 425 nm [41]. Esses comprimentos de onda têm valores próximos aos emitidos durante a descarga corona na atmosfera ambiente [42] e o bombardeamento de íons de H_2^+ em gás nitrogênio (N_2) [43].

4.8. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)

As amostras foram submetidas a medidas de espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho (DRIFT). Foram realizadas medidas nas amostras originais e nas superfícies das amostras polarizadas que ficaram em contato com o anodo.

Na Figura 38(a) são apresentados os espectros das amostras originais de VSL-M, normalizados para a banda de 1100 cm^{-1} do VSL-Si. A Figura 38(b) apresenta os espectros normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.

Todas as amostras de VSL apresentam bandas em torno de 1100 , 758 e 490 cm^{-1} . Essas bandas são características de vidros de silicatos devido aos modos de vibrações de estiramento assimétrico, flexão e torção, respectivamente, de ligações Si – O – Si [44].

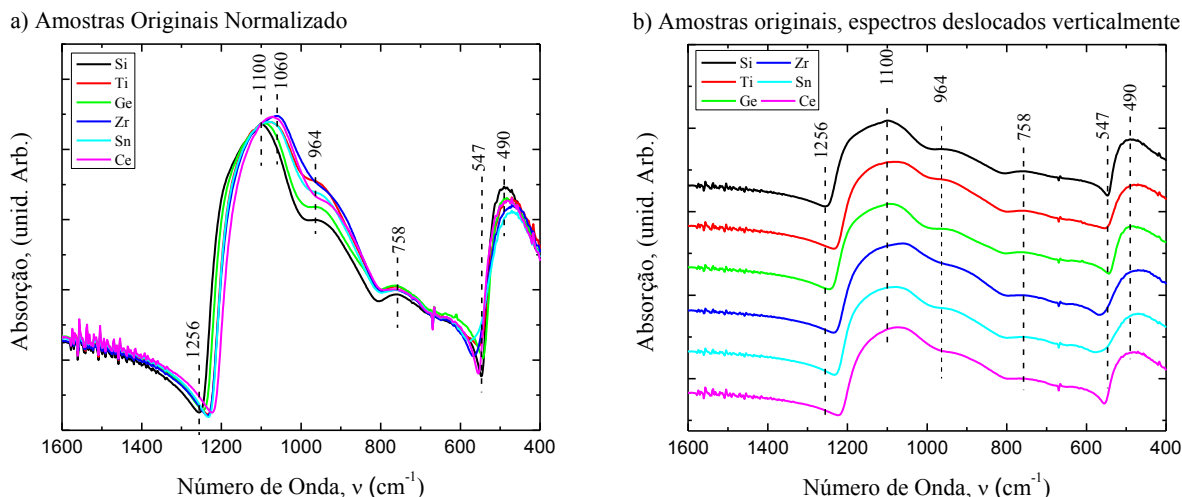


Figura 38 - Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras de VSL-M originais. (a) Normalizado em relação à banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ do VSL-Si. (b) Normalizados e deslocados verticalmente.

A formação de um “ombro” em $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ocorre devido a presença do Na_2O e CaO na matriz vítrea, os quais são responsáveis pelos oxigênios não-ponteantes ($\equiv \text{Si} - \text{O}^\cdot$) na estrutura do vidro [14, 45].

Na Figura 39(a) são apresentados os espectros da região do anodo das amostras de VSL-M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}$ e Ce) polarizadas as temperaturas entre $140 - 145^\circ\text{C}$, sob um campo elétrico de 1 MV/m durante 60 min . Esses espectros estão normalizados para a banda de 1100 cm^{-1} do VSL-Si (polarizado). A Figura 39(b) apresenta os espectros normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.

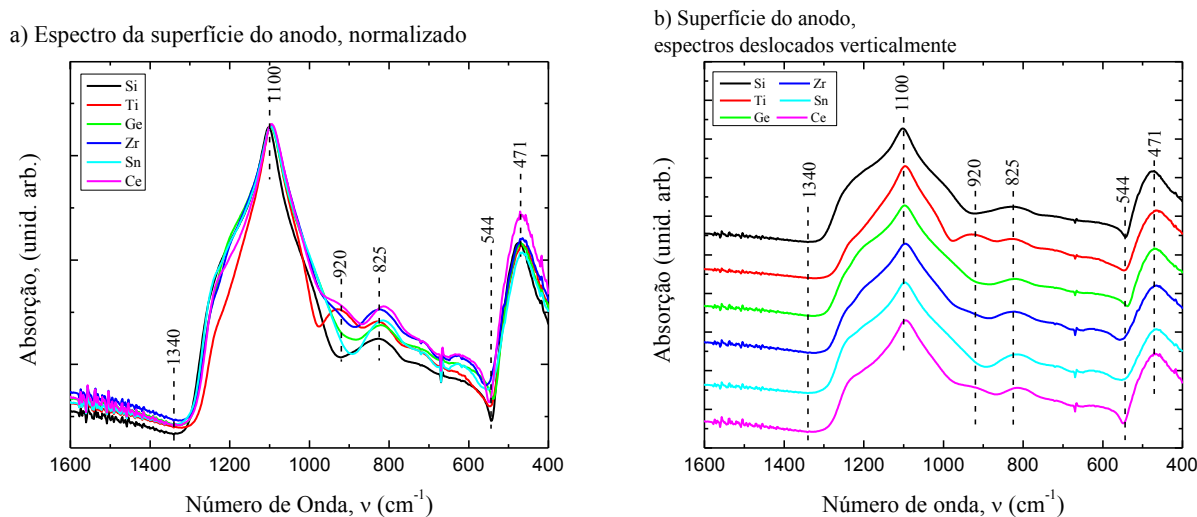
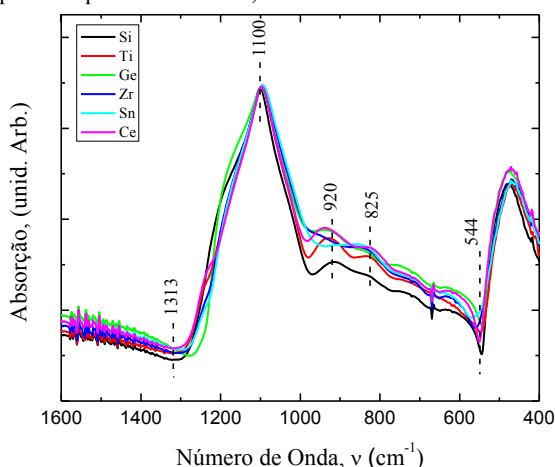


Figura 39 - Espectros de reflexão difusa no infravermelho da região do anodo, para amostras de VSL-M polarizadas a 1 MV/m , por 60 min , a temperatura de 145°C . (a) Normalizado. (b) Normalizado em relação à banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ do VSL-Si e deslocado verticalmente.

Após a polarização, na região do anodo, todos os VSL apresentam um estreitamento da banda em torno de 1100 cm^{-1} e um deslocamento da banda de 758 cm^{-1} para 825 cm^{-1} . A redução da intensidade do “ombro” na região de $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ está associada, possivelmente, a diminuição na concentração do íon Na^+ (camada de depleção) e do número de oxigênios não-ponteantes.

Na Figura 40(a) são apresentados os espectros da região do anodo das amostras de VSL-M que haviam sido empregadas na determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica em temperaturas entre $100 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob um campo elétrico de 1 MV/m durante 5 segundos para cada temperatura. Esses espectros estão normalizados para a banda de 1100 cm^{-1} do VSL-Si. A Figura 40(b) apresenta os espectros normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.

a) Espectro superfície do anodo, normalizado



b) Superfície do anodo, espectros deslocados

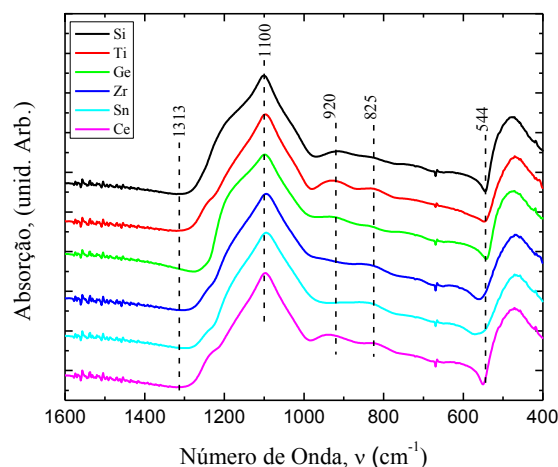


Figura 40 - Espectros de reflexão difusa no infravermelho da região do anodo, para amostras de VSL-M ($M = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce}$) polarizadas a 1 MV/m , para a determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica a temperatura entre $100 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Normalizado em relação à banda em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ do VSL-Si. (b) Normalizado em relação à banda em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ do VSL-Si e deslocado verticalmente.

Os espectros das amostras usadas na determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica (Figura 40) são muito semelhantes aos espectros das amostras polarizadas durante 60 min. (Figura 39). Entretanto, o “ombro” em torno de $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ das amostra parece deslocar para $\sim 920\text{ cm}^{-1}$. Na Figura 41 são apresentadas as superposições das Figuras 38 - 40, para cada amostra de VSL-M, para uma melhor visualização.

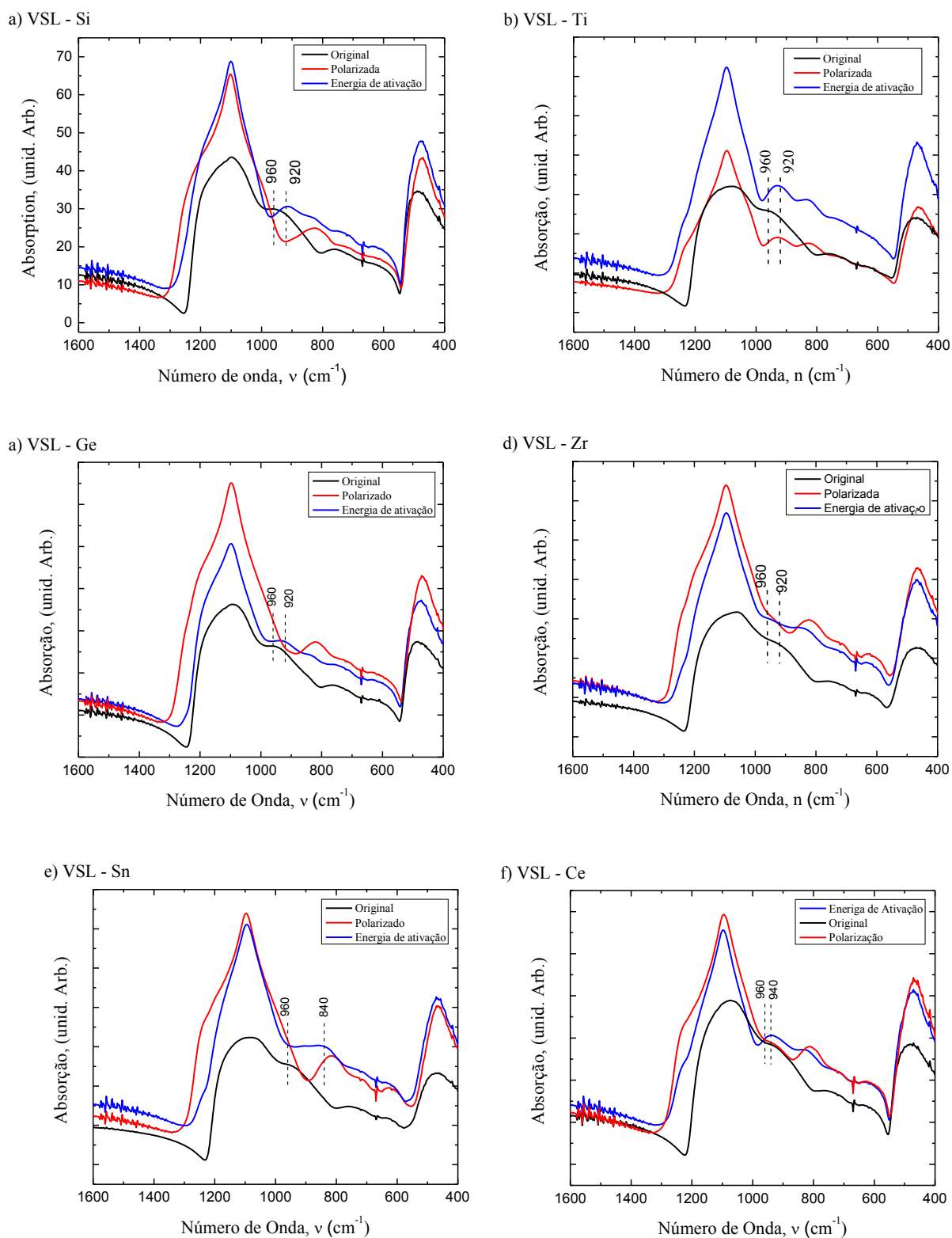


Figura 41 – Superposição dos espectros de reflexão difusa no infravermelho da superfícies das amostras originais (Figura 38), polarizadas (Figura 39) e submetidas a medida de energia de ativação (Figura 40). (a) Si, (b) Ti, (c) Ge, (d) Zr, (e) Sn e (f) Ce. Espectros não normalizados e não deslocados.

4.9. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os perfis de concentração foram obtidos para todos os elementos constituintes do vidro: Na, Ca, Si e M (M = Ti, Ge, Zr, Sn e Ce). O objetivo foi verificar a migração do sódio, e eventualmente de algum outro elemento, para o interior da amostra durante as polarizações.

Na Figura 42 são apresentados o espectro de EDS e o mapeamento elemental da superfície do eletrodo de Au que ficou em contato com o catodo durante a polarização térmica de um VSL-Si, na temperatura de 140°C sob um campo elétrico de 1 MV/m.

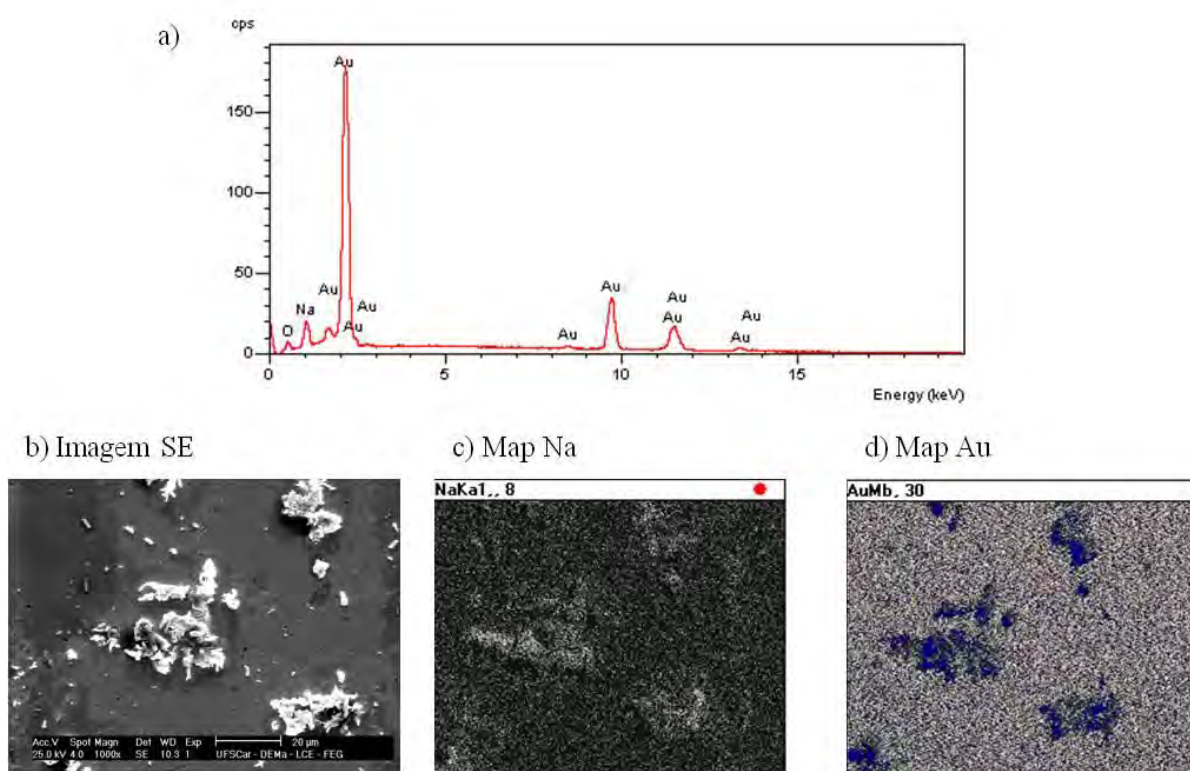


Figura 42 - (a) Espectro de EDS do eletrodo de Au que atuou como catodo; (b) imagem por elétrons secundários (MEV) do catodo de Au que ficou em contato com um VSL-Si; (c) mapeamento do elemento Na (região mais clara) e (d) mapeamento do elemento Au (região mais clara).

De acordo com o espectro de EDS (Figura 42(a)) verificamos que a composição do pó branco no catodo é exclusivamente de Na e O. Nas Figura 42(c) e (d) observamos a distribuição de sódio da superfície do eletrodo de Au. O Na, ao sair do vidro na forma iônica Na^+ , é neutralizado pela atmosfera ambiente formando, possivelmente, NaOH [46].

Na Figura 43 são apresentados os perfis de concentração, obtidos pelo método de varredura em linha (*linescan*) dos elementos constituintes de uma amostra de VSL-Si, numa região próxima da superfície que esteve em contato com o catodo, e perpendicular a superfície

principal. Neste caso, verifica-se que não ocorreu alteração da composição do vidro devido à polarização, situações análogas foram verificadas para as amostras dos demais vidros.

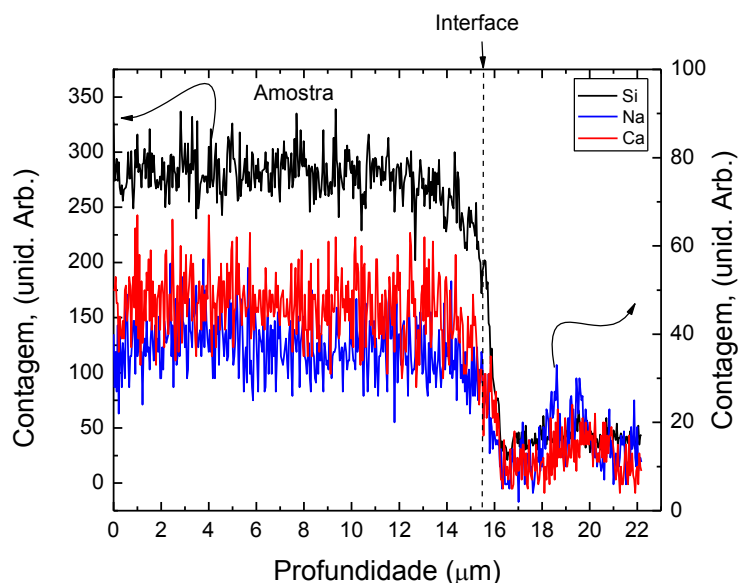


Figura 43 - Perfil de concentração do catodo para amostra de VSL-Si polarizada com eletrodo de Au, na temperatura de 145°C, sob um campo elétrico de 1 MV/m.

Utilizando o recurso de mapeamento (mapping) do *software* do equipamento é possível verificar a existência da camada de depleção (ausência de sódio) junto a superfície da amostra que ficou em contato com o anodo durante a polarização. Na Figura 44 é apresentado o mapeamento do volume da amostra, proximo da superfície que esteve em contato com o anodo, de uma amostra de VSL-Sn. Neste caso a espessura da camada de depleção é de $\sim 10 \mu\text{m}$.

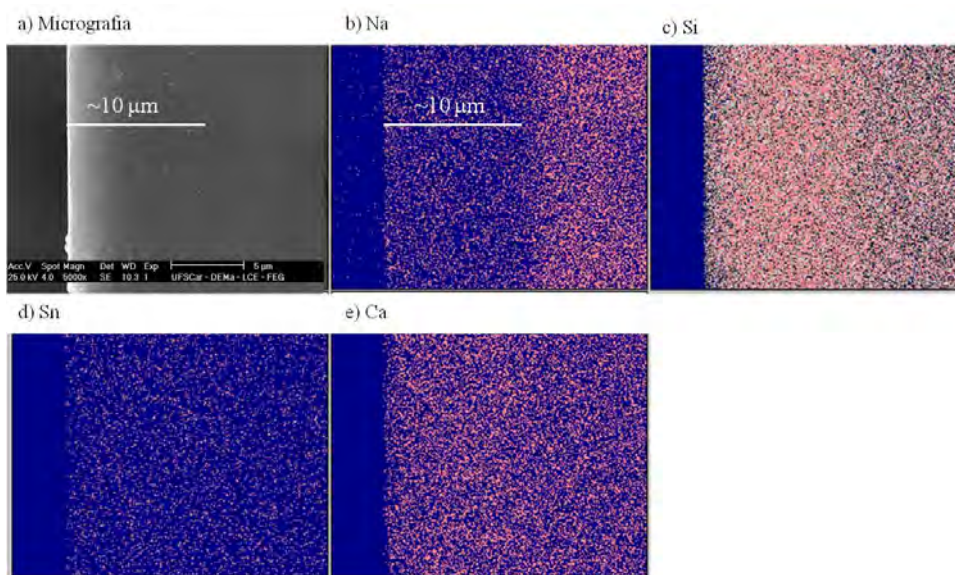


Figura 44 - (a) Micrografia (MEV) da superfície de uma amostra de VSL-Sn polarizada a 145 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m, durante 60 min. Mapeamento de elementos: (b)Na, (c) Si, (d) Sn e (e) Ca.

Na Figura 45 são apresentados os perfis de concentração na região do anodo dos elementos Si, Na, Ca e M (M = Ti, Ge, Zr, Sn e Ce), para amostras dos VSL-M polarizadas termicamente durante 60 minutos, a $\sim 145^\circ\text{C}$, sob um campo elétrico de 1 MV/m.

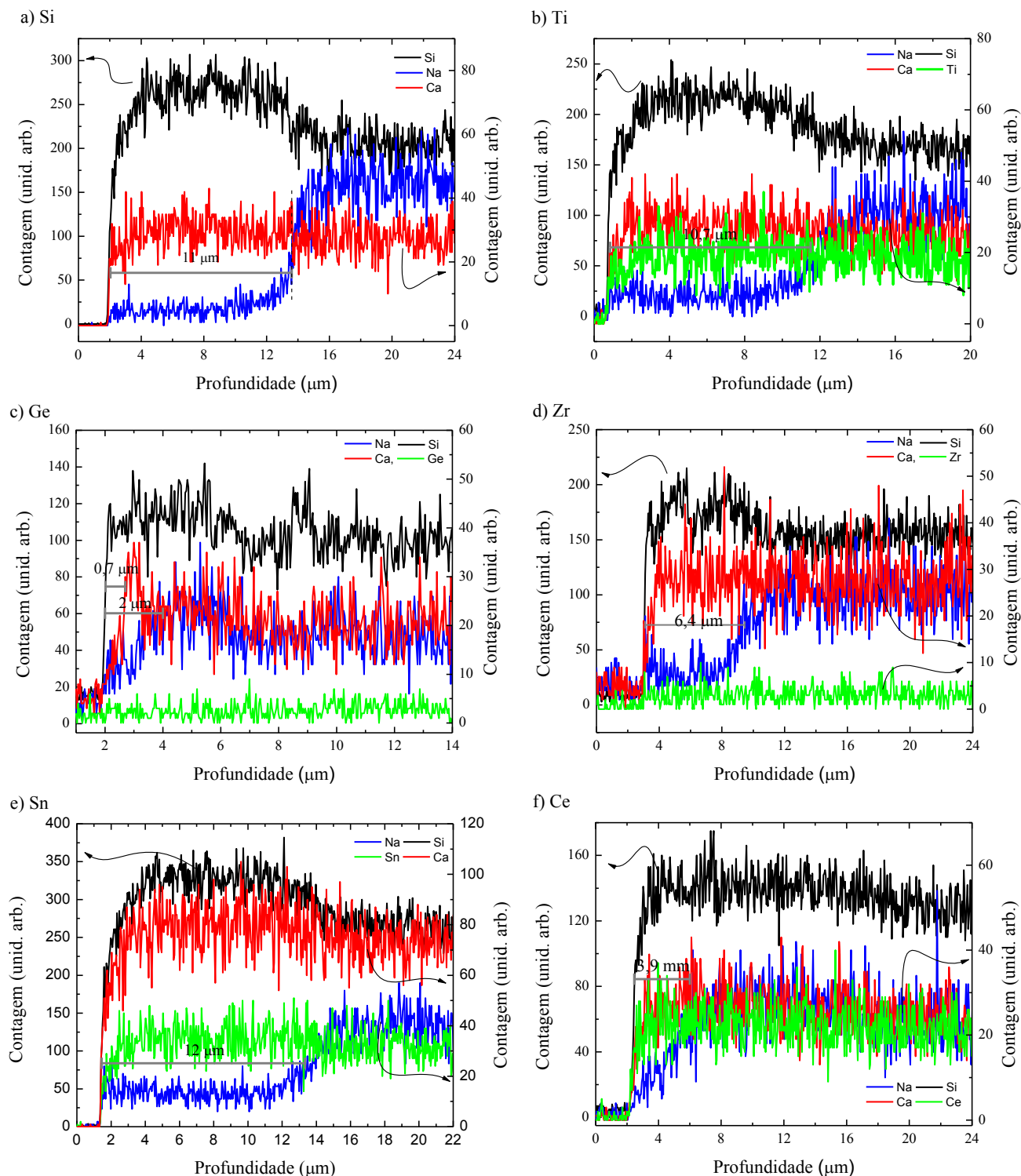


Figura 45 - Perfil de concentração dos elementos Si, Na, Ca e M (M = Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) das amostras de VSL-M (M = (a) Si, (b) Ti, (c) Ge, (d) Zr, (e) Sn e (f) Ce) na superfície do anodo das amostras polarizadas termicamente a $\sim 145^\circ\text{C}$, sob um campo elétrico de 1 MV/m.

Através destes perfis de concentração é possível verificar a ocorrência de uma camada de depleção (ausência de Na) na região do anodo da amostra para todas as composições. A espessura dessa camada para cada um dos VSL está indicada na Tabela 12.

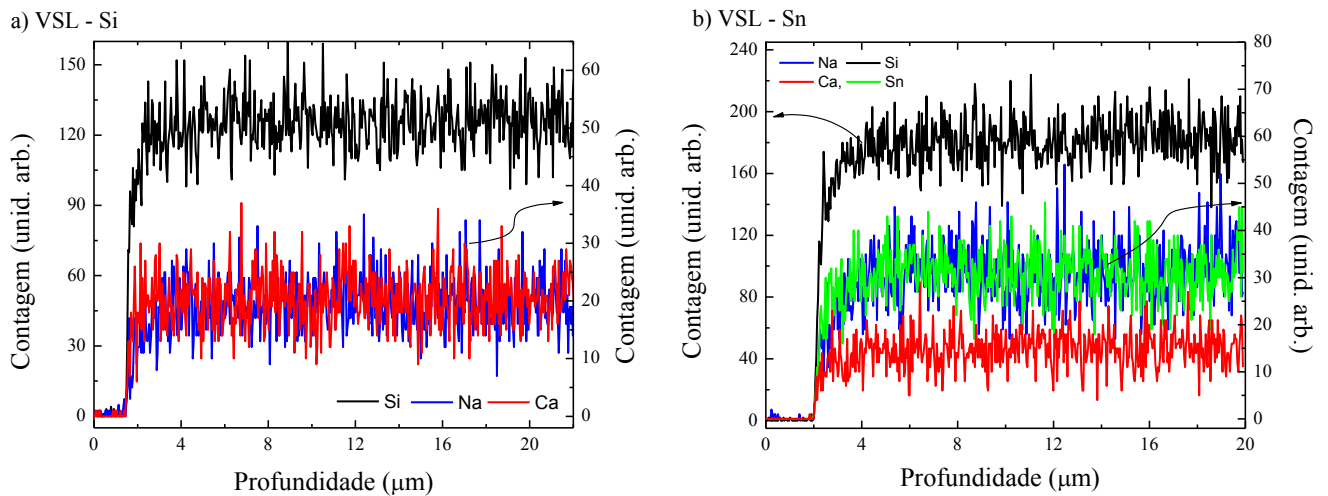
Tabela 12 - Espessura da camada de depleção, L_d , de sódio, medida através do perfil de concentração obtido por EDS, em amostra de VSL-M polarizadas sob um campo elétrico de 1 MV/m, a temperatura de 140 e 148°C.

Perfil ^(a)	Elemento (M)	Z	L_d (μm)
a	Si	14	$11,5 \pm 1$
b	Ti	22	$10,6 \pm 1,2$
c	Ge	32	2
d	Zr	40	$6,4 \pm 1,3$
e	Sn	50	$12 \pm 1,5$
f	Ce	58	3,9

^(a) Ver Figura 45.

Observamos que o deslocamento do Na^+ para o interior da amostra é diferente para cada composição de vidro. A amostra de VSL-Ge (Figura 45(c)) é a única que apresenta o deslocamento do Ca^{2+} ($\sim 0,7 \mu\text{m}$).

Na Figura 46 são apresentados os perfis de concentração na região do anodo dos elementos Si, Na, Ca e M (M = Sn e Ce), de amostras dos vidros que haviam sido submetidas a ensaios para a determinação da energia de ativação da condutividade elétrica, a temperaturas entre 100-220 °C, sob um campo elétrico de 1 MV/m (ver Seção 4.6).



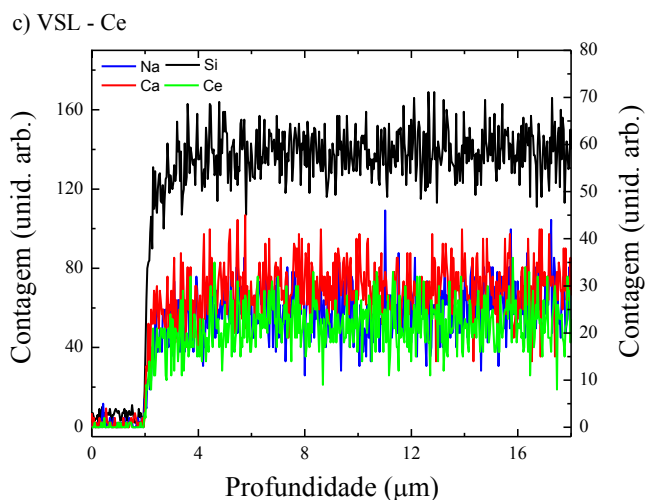


Figura 46 - Perfil de concentração dos elementos Si, Na, Ca e M (M = Sn e Ce) das amostras de VSL-M (M = Si (a), Sn (b) e Ce (c)) na superfície do anodo das amostras empregadas na determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica, sob um campo elétrico de 1 MV/m, entre temperaturas de 100 – 220 °C.

Através destes perfis de concentração é possível verificar que a superfície em contato com o anodo não sofreu nenhuma alteração na concentração de sódio nas três amostras analisadas. Este fato deve-se ao tempo consideravelmente curto em que o campo elétrico esteve efetivamente ligado durante esta medida.

4.10. Índice de refração

Através de um refratômetro Abbe obtivemos experimentalmente o valor do índice de refração para os VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) não polarizados. Estes valores são apresentados na Figura 47, e na Tabela 13, juntamente com os valores calculados pelo método aditivo proposto por Huggins e Sun [35] (ver eq. (21)).

Tabela 13 - Valores do índice de refração, n_D , obtidos experimentalmente, e calculado, e da densidade, ρ , de cada VSL-M (Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce).

Elemento (M)	Densidade $\rho(\text{g/cm}^3)$ [36]	Índice de refração (n_D)		$\Delta n_D(\%)$
		Experimental	Calculado	
Si	2,517	$1,5190 \pm 0,0007$	1,5191	-0,01
Ti	2,592	$1,556 \pm 0,001$	1,5539	0,14
Ge	2,604	$1,529 \pm 0,001$	1,5288	0,01
Zr	2,674	$1,557 \pm 0,001$	1,5576	-0,04
Sn	2,749	$1,548 \pm 0,002$	1,5485	-0,04
Ce	2,774	$1,560 \pm 0,004$	1,5554	0,3

Na Figura 47 está o gráfico dos valores medidos e calculados para n_D dos vidros VSL-M em função de suas densidades, a partir dos dados apresentados na Tabela 13. Neste gráfico observamos uma boa concordância entre os valores experimentais e teóricos dos vidros, exceto para o VSL-Ce, o que pode ser atribuído ao fato desta amostra apresentar uma absorção ótica mais acentuada na região do comprimento de onda da lâmpada de sódio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) [47].

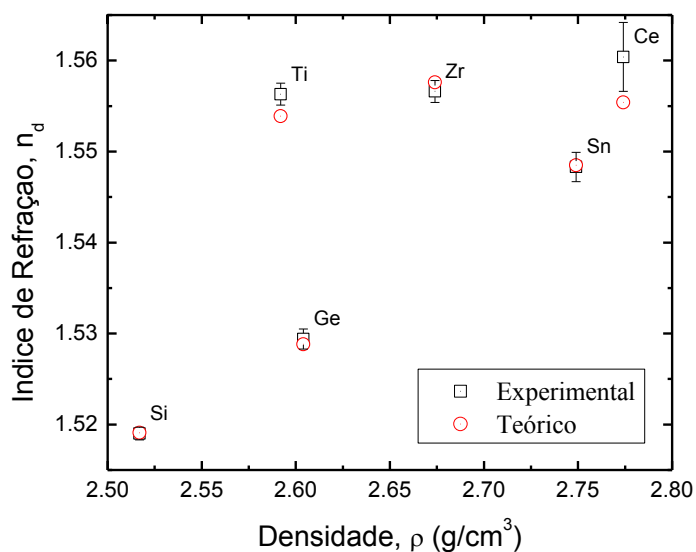


Figura 47 - Gráfico do índice de refração obtido experimentalmente, e o calculado, em função da densidade de cada vidro VSL-M (Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce).

O valor do índice de refração depende do elemento M da composição do vidro. Quando o elemento M é um formador de vidro (Si e Ge) temos um baixo valor para o índice de refração, e quando o elemento M é um intermediário (Ti, Zr e Sn), ou um modificador (Ce), temos um aumento significativo do índice de refração.

5. DISCUSSÃO

A seguir são discutidos os resultados apresentados na Seção 4: tipo de eletrodos (4.1), influência da rugosidade da amostra (4.3), corrente de polarização (4.5), energia de ativação para a condutividade elétrica (4.6), espectro de emissão de luz (4.7), espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (4.8), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (4.9) e índice de refração (4.10).

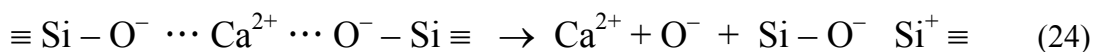
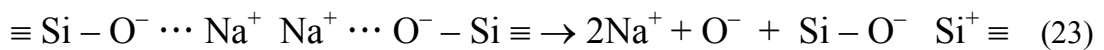
5.1. Adesão anódica e rugosidade das amostras de VPC

Como apresentado nas Seções 4.1. e 4.3., as amostras de VPC submetidas à polarização térmica com eletrodo de ouro não apresentam o efeito de adesão anódica. Apenas a polarização com eletrodos de alumínio e superfície polida apresentou esta adesão.

A causa desta adesão é, possivelmente, pelo fato de que o Al sofre oxidação durante o processo de polarização térmica. Esta oxidação é promovida de forma mais acentuada devido à alta temperatura. Segundo DeNee [48] e Yu-Qun Hu [49], ocorre ligação dos íons Al^{3+} com os oxigênios não-ponteantes ($Si-O^-$) da superfície da amostra, causando a adesão anódica.

As curvas de corrente das amostras polarizadas com diferentes eletrodos e rugosidades apresentam comportamentos semelhantes durante a polarização. Porém na polarização utilizando eletrodo de alumínio, e com superfície polida, observa-se uma corrente inicial maior e uma redução mais acentuada na corrente após a ocorrência do máximo, como pode ser visto nas Figura 26 e Figura 29. Essa redução na corrente pode ser provocada pela reação química que origina a adesão anódica, e que é descrita em seguida.

Considera-se que as seguintes reações ocorrem durante a polarização, na superfície da amostra em contato com o anodo [46]:



No início da polarização os O^- do segundo membro das eq. (23) e (24) estariam reagindo com o Al^{3+} do eletrodo, formando uma camada muito fina de Al_2O_3 entre o eletrodo e a amostra. Essa camada comporta-se como um isolante impedindo que os O^- da amostra contribuam para a corrente elétrica no circuito. O acúmulo de carga negativa (O^-) sob a camada de Al_2O_3 é responsável pela redução do campo elétrico no interior da amostra, diminuindo a

migração de íons Na^+ em direção ao catodo. Conseqüentemente reduzindo a corrente que atravessa a amostra.

Nas amostras com maior rugosidade na superfície e polarizadas utilizando eletrodos de alumínio não ocorre a adesão anódica. Devido à alta rugosidade da superfície a área de contato entre o eletrodo e a amostra diminui (Figura 31) aumentando a área de contato com a atmosfera do forno, e possibilitando a contribuição dos O^- na corrente elétrica. Esses O^- da superfície da amostra podem reagir com a atmosfera do forno formando O_2 [14]. Assim a redução da intensidade do campo elétrico no interior do vidro acontece mais lentamente do que na polarização com a superfície polida. A superfície rugosa da amostra de vidro possibilita que haja uma maior carga deslocada no interior da mesma durante a aplicação do campo elétrico externo.

5.2. Corrente de polarização

A existência de corrente elétrica está relacionada principalmente com a migração de íons de Na^+ no interior das amostras [9, 46]. As curvas de corrente (Seção 4.5) apresentam o mesmo comportamento para as diferentes composições, porém são observados diferentes valores na intensidade da corrente. Conseqüentemente, o valor da carga deslocada durante a polarização não é o mesmo.

Como apresentado na Seção 4.5., foi observado o aumento da corrente e da temperatura quase simultaneamente durante a polarização. Segundo a equação (13), apresentada na Seção 2.4., a corrente que atravessa a amostra pode ser relacionada com a temperatura. Esta equação nos diz que quanto maior a temperatura, maior é a corrente. Conseqüentemente, o aumento da temperatura da amostra resulta num aumento do número de portadores de carga (íons Na^+), como observado nas Figuras 28 e 33.

A redução da intensidade de corrente, após passar por um máximo, ocorre em todas as amostras e é devido ao fato de que o campo elétrico no interior da amostra tende a zero com o tempo de polarização. O campo elétrico inicial ($t = 0$) promove o deslocamento dos íons Na^+ para o catodo, deixando próximo do anodo uma camada com excesso de cargas negativas (camada de depleção), como mostrado esquematicamente na Figura 48. As cargas negativas na camada de depleção são provavelmente os oxigênios não-ponteantes, Si-O^- , próximo dos quais estavam acomodados os íons Na^+ . Os íons Na^+ que chegam ao catodo recebem deste os elétrons que os neutralizam segundo a equação: $\text{Na}^+ + e^- (\text{catodo}) \rightarrow \text{Na}^0$. Este íon metálico é

instável, e reage facilmente com a umidade atmosférica, depois de retirado do forno, formando NaOH [46].

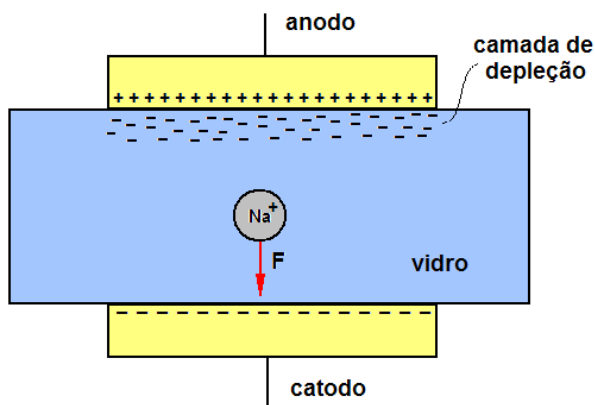


Figura 48 - A força elétrica F que atua sobre os íons Na^+ tendem a diminuir com o tempo de polarização devido à redução do campo elétrico no interior do vidro, levando a uma gradual redução da corrente elétrica medida durante a polarização.

O pico de corrente elétrica de menor intensidade e a menor carga deslocada ocorreram para a amostra VSL-Ce (Figura 34). O Ce possui estado de oxidação +4, número de coordenação 8 e o maior raio iônico dentre os cátions M (ver Tabela 14). Portanto, segundo a classificação de Zachariasen [14], o óxido é um modificador da rede vítrea, com os íons Ce^{4+} ocupando os interstícios desta rede [19]. Esse cátion possui uma grande interação com a rede vítrea pois tem uma elevada intensidade de campo (“*field strength*”) quando comparado com outros cátions modificadores, como o Na^+ ou o Ca^{2+} , como apresentado na Tabela 14. Logo, os íons Ce^{4+} estão fortemente ligados nos interstícios da rede vítrea e não são deslocados pelo campo elétrico. Assim, estaria reduzindo o número de interstícios “livres” para o deslocamento dos íons de sódio e, conseqüentemente, diminuindo mais acentuadamente a intensidade da corrente elétrica quando comparado aos demais vidros. Medidas do índice de refração e do perfil de concentração corroboram estes resultados e serão comentados nas Seções seguintes.

As amostras de VSL-Ti, Zr e Sn apresentam o maior aquecimento no início da polarização, 7, 6 e 8 °C, respectivamente, e os maiores valores de corrente máxima (Tabela 8). A corrente nessas amostras sofre uma redução mais acentuada após atingir o valor máximo quando comparada com a do VSL-Si. Esta redução está associada à rápida formação da camada de depleção, uma vez que um número maior de íons migra para o catodo em um tempo menor, provocando a redução mais rápida do campo elétrico no interior da amostra.

Tabela 14 - Raio iônico, r , número de coordenação, CN, intensidade de campo (“field strength”), f_s , polarizabilidade eletrônica dos átomos neutros, α_0 , a polarizabilidade dos cátions desses átomos, α_i , e a polarizabilidade do íon óxido formado por esses átomos $\alpha_{O^{2-}}$.

Elemento	r (Å) ^(a)	CN ^(a)	f_s ^(b)	α_0 (Å ³) ^(c)	α_i (Å ³) ^(d)	$\alpha_{O^{2-}}$ (Å ³) ^(d)	Classificação
Na	1,18	8	0,17	24,1	0,18	-	Modificador
Ca	1,12	8	0,33	22,8	0,47	2,42-	Modificador
Si	0,26	4	1,56	1,6	0,033	1,43	Formador
Ti	0,61	6	1,25	14,6	0,19	2,28	Intermediário
Ge	0,39	4	1,75	6,1	0,143	1,72	Formador
Zr	0,84	8	0,77	17,9	0,37	1,98	Intermediário
Sn	0,69	6	1,13	7,7	0,50	2,05	Intermediário
Ce	0,97	8	0,83	29,6	0,73	2,52	Modificador

(a) Ref. [50]

(b) Ref. [19]

(c) Ref. [51]

(d) Ref. [52]

Na literatura, o Ti e o Zr são classificados como intermediários e o Sn é classificado como modificador [14, 19]. Porém existem evidências de que o Sn possa atuar como formador [53]. Logo, esses três elementos entram na estrutura do vidro em posições que seriam ocupadas pelo Si. Adicionalmente, esses elementos possuem uma nuvem eletrônica com mais elétrons e, portanto, apresentam uma maior polarizabilidade eletrônica do que o Si, e também uma maior polarizabilidade do íon óxido, O^{2-} , conforme os valores apresentados na Tabela 14. A presença desses elementos na composição do vidro também aumenta o número de oxigênios não-ponteantes os quais também possuem alta polarizabilidade (Seção 5.6). Conseqüentemente, ao aplicarmos um campo elétrico intenso em amostras contendo Ti, Zr e Sn por tempos maiores que 10 segundos, esses elementos sofrem uma maior deformação de suas nuvens eletrônicas sob a ação do campo elétrico, logo, estariam modificando os interstícios da rede vítrea, facilitando os saltos dos íons de Na^+ .

O VSL-Ge foi polarizado a uma temperatura um pouco menor que os demais vidros. Logo, não é conveniente comparar diretamente as curvas de corrente. O Ge entra na composição do vidro como formador e a curva de corrente durante a polarização é semelhante a do VSL-Si, porém com uma intensidade menor devido, provavelmente, a menor temperatura de polarização. Entretanto, se a temperatura de polarização fosse um pouco maior, seria possível que a intensidade da corrente fosse um pouco superior aquela obtida para o VSL-Si, pois a polarizabilidade do Ge é maior que a do Si.

5.2. Determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica

Nas amostras submetidas a medidas de corrente para determinação das energias de ativação também foram realizadas medidas de infravermelho e de EDS para comprovar se o procedimento afeta a estrutura da região do anodo. Logo, como apresentado nas Seções 3.7 e 3.8, não foi verificada alterações tão significativas quanto nas amostras submetidas à polarização térmica.

A condutividade das amostras em função do inverso da temperatura (Figura 36) apresentou o comportamento arrheniano como previsto pela equação (13), igualmente ao observado por Vermeer [21] e Moura et al. [39]. Esses autores atribuem essa energia como a energia mínima para os íons de sódio vencerem a barreira de potencial ao qual estão submetidos nos interstícios e saltar para o interstício mais próximo.

A energia de ativação encontrada a partir dos gráficos da condutividade é da mesma ordem de grandeza que aqueles encontrados na literatura, conforme mostrado na Tabela 15, para vidros com composições similares.

Tabela 15 - Comparação entre as energias de ativação encontradas na literatura e as obtidas no presente trabalho.

Composição do vidro	E_a (eV)	Ref.
76,2SiO ₂ ; 10,2Na ₂ O; 9,5CaO; 3,4MgO; 0,7 outros (%wt)	0,86 ± 0,06	Escanhoela [41]
70,5SiO ₂ ; 12,8Na ₂ O; 9,6CaO; 6,2Al ₂ O ₃ ; 0,9 outros (%wt)	0,91	Vermeer [21]
73SiO ₂ ; 13Na ₂ O; 9CaO; 4MgO; 1 outros (%wt)	0,71	Moura et al. [39]
soda-cal-sílica*	0,78	Nascimento [18]
20Na ₂ O·10CaO·70SiO ₂ (%wt)	0,78	Anderson e Stewart[22]
22Na ₂ O·8CaO·70SiO ₂ (%mol)	0,86 ± 0,02**	Presente trabalho
22Na ₂ O·8CaO·65SiO ₂ ·5TiO ₂ (%mol)	0,78 ± 0,02**	Presente trabalho
22Na ₂ O·8CaO·65SiO ₂ ·5GeO ₂ (%mol)	0,81 ± 0,01**	Presente trabalho
22Na ₂ O·8CaO·65SiO ₂ ·5ZrO ₂ (%mol)	0,81 ± 0,01**	Presente trabalho
22Na ₂ O·8CaO·65SiO ₂ ·5SnO ₂ (%mol)	0,79 ± 0,01**	Presente trabalho
22Na ₂ O·8CaO·65SiO ₂ ·5CeO ₂ (%mol)	0,84 ± 0,05**	Presente trabalho

* o autor não especifica a composição.

** valores médios (temperaturas entre 100 e 220 °C; ver Tabela 11)

Conforme apresentado na Seção 4.6, é possível fazer o ajuste dos pontos experimentais por duas retas, uma entre as temperaturas de 100 e 170 °C e outra entre 180 –

220 °C. Entre as temperaturas de 100 e 170 °C o valor da energia de ativação é praticamente o mesmo para todas as composições ($\sim 0,78$ eV). Possivelmente essa energia de ativação está relacionada à migração apenas dos íons Na^+ . O aumento da energia de ativação entre 180 – 220 °C pode estar relacionada à migração de íons maiores como o Ca^{2+} . A região do anodo dessas amostras foi submetida à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e verificou-se que não ocorre a migração de íons Na^+ e Ca^{2+} , dentro dos limites detectáveis pela técnica, possivelmente devido ao pouco tempo de aplicação do campo elétrico.

5.3. Espectro de emissão de luz

A emissão de luz ocorreu durante a polarização das amostras quando utilizamos eletrodos de folha de Au, independentemente da composição do vidro. Essa emissão de luz não foi observada durante a polarização de amostra com eletrodos metalizados.

Como mencionado na Seção 3.6, para algumas polarizações o espectrômetro não possui sensibilidade suficiente para a coleta da luz, pois esta tem intensidade muito baixa. Para obtenção dos espectros apresentados na Figura 37, para todas as composições de VSL, utilizamos um campo elétrico de ~ 2 MV/m, na temperatura de 150 °C. Campos elétricos de maior intensidade, nesta temperatura, provocam trincas nas amostras. A amostra foi acomodada próxima a porta do forno onde estava acoplada a extremidade coletora da fibra óptica. As amostras foram submetidas a essa temperatura para que a emissão de luz fosse suficientemente intensa para sensibilizar o espectrômetro.

Os espectros de emissão obtidos possuem bandas de emissão entre 300 e 440 nm e não dependem da composição da amostra. A luz emitida não tem origem no interior da amostra, como inicialmente suspeitávamos, mas é originada numa pequena região entre o eletrodo e a superfície da amostra devido à presença de gases da atmosfera no interior do forno. Esta emissão ocorre apenas nas polarizações com eletrodos de folha de Au.

O gás presente entre o eletrodo e a amostra é formado em sua maior parte por moléculas de N_2 , principal constituinte do ar atmosférico. Devido ao intenso campo elétrico nessa região, as moléculas de N_2 podem ganhar energia devido a colisões com outras moléculas ou átomos ionizados, como o O^- oriundos da superfície da amostra, e conseqüentemente, sofrer transições eletrônicas seguidas de emissão de fótons.

Bandas de emissão semelhantes, entre 300 e 500 nm, são relatadas durante a realização de descarga de efeito corona [42], durante o bombardeio de prótons (H^+) em um gás de N_2

[43] e também quando aplicado um campo elétrico DC em um gás com elevadas concentrações de N_2 em sua composição [54]. Na Figura 49 apresentamos a comparações entre os espectros acima citados e o espectro obtido para uma amostra de VSL-Si em nosso laboratório.

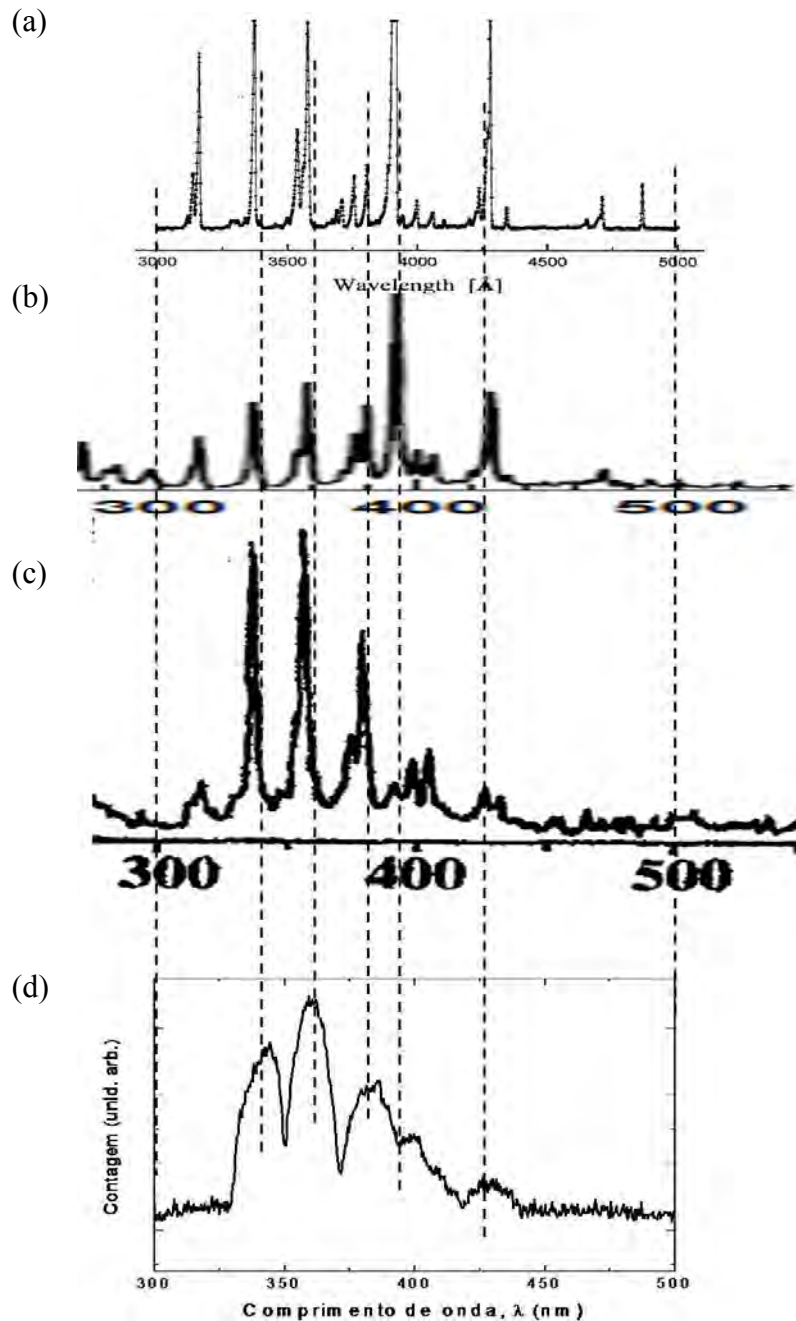


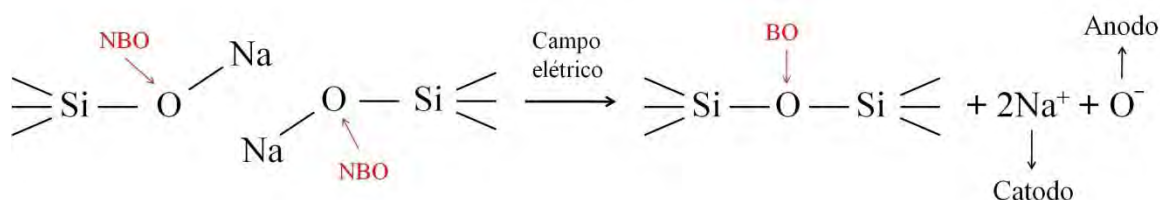
Figura 49- Espectro de luz emitido durante: (a) bombardeio de prótons (H^+) em um gás de N_2 [43], (b) aplicação de um campo elétrico DC em um gás contendo N_2 [54], (c) durante a descarga corona em atmosfera ambiente [42] e (d) espectro obtido durante a polarização de um VSL-Si (presente trabalho).

As bandas apresentadas na Figura 49(d) não são bem definidas como as demais pois o nosso equipamento possui uma resolução menor do que as dos autores citados. O espectrômetro utilizado na obtenção do espectro da Figura 49(a) possui resolução da ordem de $1 \text{ \AA}$ [43].

5.4. Espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT)

Com base nos resultados apresentados na Seção 4.8., pode-se afirmar que as amostras sofrem alterações estruturais na superfície em contato com o anodo, tanto nas amostras submetidas a polarização térmica quanto nas amostras utilizadas na determinação da energia de ativação para a condutividade elétrica. Estas alterações estão relacionadas com a formação da camada de depleção de sódio junto à superfície do anodo.

O estreitamento e aumento da intensidade da banda em torno de 1100 cm^{-1} foram observados em todas as amostras de VSL, após a polarização térmica e da medida de energia de ativação (Figura 41). Em vidros de silicato, a presença desta banda está associada ao modo de vibração de estiramento assimétrico (*asymmetric stretching*) das ligações Si-O-Si entre dois tetraedros adjacentes da rede vítrea, ou seja, devido as ligações de oxigênios-ponteantes (BO) [44]. O estreitamento é atribuído ao aumento da concentração de oxigênios-ponteantes após a polarização, que acompanha a redução da concentração de Na, segundo a reação:



O aumento da concentração de BO, aumenta o grau de polimerização da estrutura vítrea, que só não se torna sílica vítrea (SiO_2) devido a presença de Ca^{2+} na composição.

Sanders et. al [45], em seus estudos com vidros binários ($x\text{Na}_2\text{O} (1-x)\text{SiO}_2$) também observaram o estreitamento desta banda com a diminuição da concentração de sódio, Figura 50.

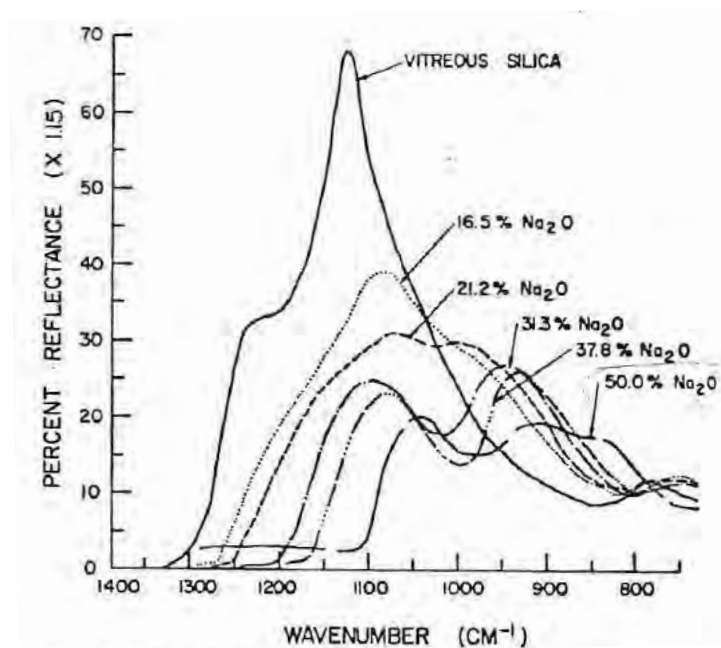


Figura 50 - Espectro obtidos para diferentes concentrações de sódio no sistema $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$.
Fonte: Sanders et. al. [45]

Em vidros com baixa concentração de Na, ocorre o desaparecimento da banda entre 900 e 950 cm^{-1} atribuída as vibrações de estiramento das ligações Si – O⁻ (NBO), como pode ser observado na Figura 50, comportamento análogo é observado para as amostras após a polarização térmica (Figura 39), as quais não possuem sódio na superfície do anodo (como mostrado na Seção 4.9, na Figura 45). Nas amostras submetidas a medidas de energia de ativação essa redução não é tão acentuada pois, como mostrado na Figura 46 da Seção 4.9, a concentração de sódio próximo à superfície não sofre alterações significativas.

Portanto, as mudanças estruturais verificadas ocorrem mais acentuadamente devido a migração dos íons sódio nas amostras que foram submetidas a polarização térmica.

5.5. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os espectros de EDS confirmaram a existência de uma camada de depleção de sódio na superfície em contato com o anodo (Figura 45). A espessura destas camadas podem chegar a $12\text{ }\mu\text{m}$, como verificado para a amostra de VSL-Sn polarizada a $145\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 MV/m (Figura 45(e)).

Na Figura 45 é observado um aumento na concentração do Si na região do anodo (camada de depleção). Este fato pode ser explicado com base no fato de que a profundidade de produção de raio-x depende da densidade da amostra. A profundidade de produção de raio-x é conhecida pela equação de Kanaya-Okayama [33]:

$$R_x = \frac{K}{\rho} (E_o^n - E_c^n) \quad (25)$$

onde R_x é a profundidade de produção de raio-x em μm , ρ é a densidade da amostra em g/cm^3 , E_o é a energia do feixe de elétrons, E_c é a energia característica de uma linha de emissão em keV e n é uma constante que depende do material analisado. Logo, qualitativamente, quanto menor a densidade do material, maior será a profundidade de produção de raio-x, e, conseqüentemente, maior será a contagem de fótons de raio-x.

Na superfície das amostras junto ao anodo temos uma redução acentuada da concentração de sódio (camada de depleção), o que causa uma redução na densidade estimada em $\sim 24,5\%$, no caso do VSL-Si¹ da superfície em relação ao volume da amostra, o que influi na contagem do elemento de silício.

Na superfície em contato com o catodo não são observadas variações composicionais, como mostram os perfis apresentados na Figura 43. Inicialmente esperava-se que houvesse um acúmulo de Na nesta superfície, porém, os íons deste elemento próximo da superfície são removidos da amostra durante a polarização, resultando na formação de uma película de um pó branco nas superfícies tanto da amostra como no eletrodo de ouro. Esse pó branco é formado apenas por Na, conforme mapeamento composicional feito por EDS, apresentado na Figura 42.

A amostra de VSL-Ce apresentou a menor carga deslocada durante a polarização. Conforme discutido na Seção 5.1, o Ce ocupa os interstícios da matriz vítrea e não é deslocado durante a polarização devido à sua forte interação com esta matriz. Conforme a Fig. Figura 45(f), não se observa uma região com ausência de sódio bem definida, e sim, um gradiente de concentração deste elemento, ou seja, a migração dos íons Na⁺ foi realmente dificultada pela presença dos íons de Ce⁴⁺ nos interstícios da matriz vítrea, tendo como conseqüência a baixa quantidade de carga deslocada, em comparação com os outros vidros.

¹ A variação na densidade foi calculada supondo um volume fixo (1 cm^3) do vidro com sódio e posteriormente o mesmo volume sem nenhum átomo de Na.

Nas polarizações com VSL-Ti, -Zr e -Sn (Figura 45(b), (d), (e)) observamos o mesmo comportamento do perfil de concentração do sódio, ou seja, uma camada bem definida sem sódio próximo da superfície, com espessura que varia entre 6 a 12 μm . Esses cátions tetravalentes, quando inseridos na matriz vítrea, podem atuar como formadores ou como modificadores (Seção 5.2), aumentando o número de oxigênios não-ponteantes e o volume dos interstícios da matriz facilitando, assim, a migração dos íons de Na^+ .

Na Tabela 16 são apresentados, os valores da espessura da camada de depleção, L_d , calculados a partir da equação (7) e dos valores obtidos nos perfis de EDS (Seção 4.5) para as amostras submetidas à polarização térmica sob um campo elétrico de 1 MV/m a temperaturas entre 140 e 148°C.

Tabela 16 - Espessura da camada de depleção de sódio, L_d , medida através do perfil de concentração e calculado através da equação (7) dos VSL-M polarizados.

Perfil ^(a)	Elemento (M)	Z	L_d (μm)		$\Delta L_d\%$
			EDS	Calculado	
a	Si	14	$11,5 \pm 1$	$8,2 \pm 1,3$	39
b	Ti	22	$10,6 \pm 1,2$	$8,2 \pm 1,5$	29
c	Ge	32	2 ± 1	$3 \pm 0,5^*$	-33
d	Zr	40	$6,4 \pm 1,3$	$6,1 \pm 1$	7
e	Sn	50	$12 \pm 1,3$	$7,2 \pm 1,3$	67
f	Ce	58	3,9	$3,8 \pm 0,7$	3

^(a) Ver Figura 45

* Cálculo considerando o deslocamento do Na^+ e do Ca^{2+} .

Conforme observado na Tabela 16 os valores medidos apresentam diferença significativa dos valores calculados para a camada de depleção, apenas o VSL-Ce apresenta boa concordância com os valores experimentais. Suspeitamos que essa diferença seja devido ao deslocamento do sódio na matriz vítrea durante a medida.

A diminuição da intensidade de raio-x do sódio em amostras vítreas durante microanálises foi estudada por alguns autores [55, 56]. Jbara et al.[55], observaram a diminuição da intensidade de raio-x da linha K_α do sódio após expor, uma mesma área de vidro, ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico diversas vezes. Esse autor atribui a diminuição do sinal de raio-x do sódio devido a migração do sódio para profundidades maiores, onde se acumulam os elétrons incidente, e fora do volume de produção de raio-x.

Considerando que o feixe de elétrons irradia a mesma área da amostra varias vezes durante o *linescan* (seção 3.8) podemos estar promovendo este deslocamento do sódio durante as medidas, por isso a camada de depleção medida por EDS é, na maioria dos casos, maior que a calculada. Na Figura 51 é apresentado um esquema do que pode estar ocorrendo durante o *linescan*.

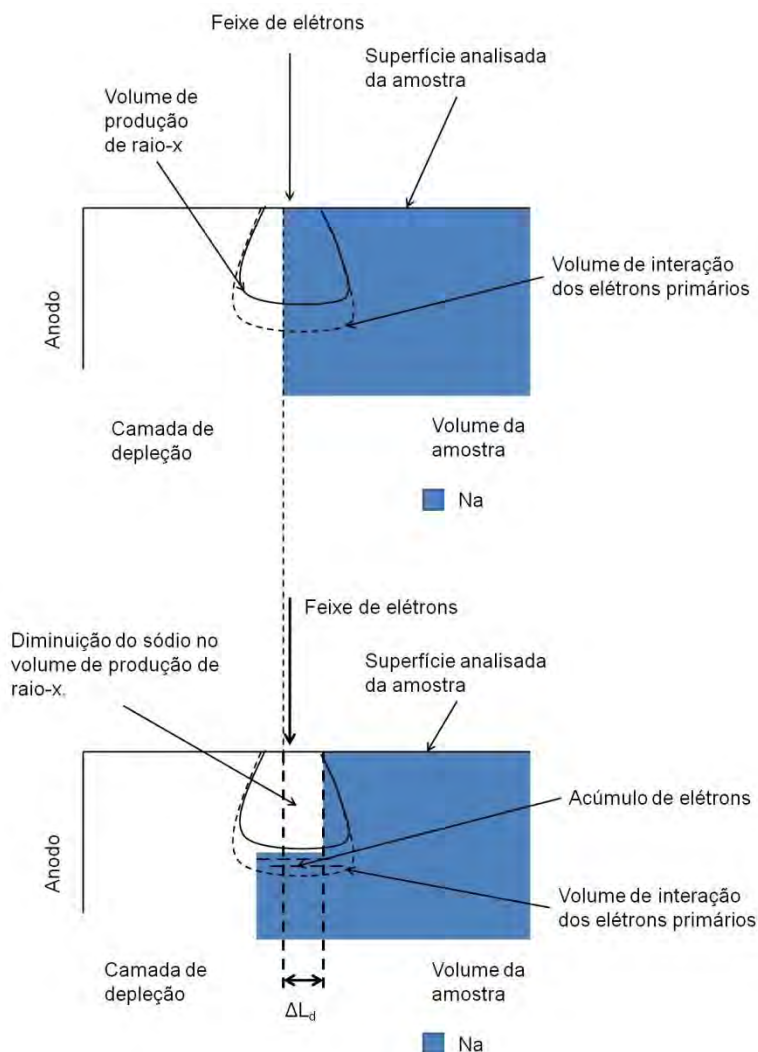


Figura 51 – (a) Primeira varredura do feixe de elétrons. (b) após varias varreduras do feixe de elétrons na amostra.

O sódio que migra para maiores profundidades deixa de contribuir com a geração de raio-x durante a medida. Portanto, isso leva a medirmos uma camada de depleção, obtida por EDS, maior que a camada calculada a partir das curvas de corrente.

5.6. Índice de refração

O índice de refração dos VSL-M ($M = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce}$) aumenta com o aumento da densidade do vidro e com a polarizabilidade eletrônica do cátion tetravalente M inserido em sua composição.

Na literatura [19], investigações do valor do índice de refração com sistemas binários de vidros $\text{SiO}_2 - \text{R}_m\text{O}_n$, com R sendo outro formador ou modificador, verificou-se um aumento no índice de refração desses vidros com o aumento do teor de R_mO_n . Na sílica vítrea temos somente oxigênios ponteantes, os quais possuem pequena polarizabilidade eletrônica. Com a adição à sua composição de outro formador de vidro, o índice de refração sofre um pequeno aumento dependendo da polarizabilidade do novo cátion formador. Quando R é um cátion de um óxido modificador verifica-se um maior aumento do valor do índice de refração, pois neste caso o aumento está relacionado com a polarizabilidade do cátion R e com o aumento da concentração de oxigênios não-ponteantes, os quais possuem maior polarizabilidade.

O valor do índice de refração dos VSL-Si e Ge são menores que os demais (Figura 47), pois o Si e o Ge são formadores de vidros. O VSL-Ge possui maior densidade que o VSL-Si, e a polarizabilidade do Ge é maior que a do Si (ver Tabela 14), resultando em um índice de refração maior que do VSL-Si.

Os maiores índices de refração medidos foram para os vidro contendo Ti, Zr, Sn e Ce (Tabela 13). Esses elementos estão incorporados na estrutura do vidro como intermediários (Ti e Zr), ou modificadores (Sn e Ce), resultando num aumento da concentração de oxigênios não-ponteantes. Conseqüentemente, aumenta o valor do índice de refração em relação ao do VSL-Si. Conforme a Tabela 14, a polarizabilidade desses elementos possui a seguinte ordem $\alpha_{\text{Ce}} > \alpha_{\text{Zr}} > \alpha_{\text{Ti}} > \alpha_{\text{Sn}}$, e como a polarizabilidade é diretamente proporcional ao índice de refração (20) temos a mesma sequência para o valor do índice de refração $n_{\text{Ce}} > n_{\text{Zr}} > n_{\text{Ti}} > n_{\text{Sn}}$.

Nas curvas de corrente da Seção 4.5, os vidros que apresentaram o maior valor da corrente inicial, I_0 , e a maior corrente máxima, I_{max} , são os vidros com Ti, Zr e Sn (Tabela 10). Esses vidros também apresentam maiores valores do índice de refração (Tabela 14). Nesses vidros, essa migração de Na^+ é facilitada pelo maior número de oxigênios não-ponteantes nesses vidros, aumentando os “defeitos” na rede vítrea por onde os íons de sódio podem se deslocar. O VSL-Ce é uma exceção pois, apesar de apresentar um elevado índice de refração,

seus valores de I_0 e I_{max} são as menores. Isto ocorre devido à forte interação deste cátion com a rede e seu maior raio iônico, conforme discutido anteriormente na Seção 5.2, dificultando o deslocamento dos íons de sódio. A dificuldade de migração dos Na^+ neste vidro é evidenciada pelo perfil obtido por EDS (Figura 45(f)). Os Ce^{4+} atuam como barreira para migração do Na^+ .

6. CONCLUSÃO

Primeiramente realizamos teste utilizando VPC com o objetivo de identificar as melhores condições de polarização: tipo de eletrodo metálico (adesão anódica) e rugosidade superficial da amostra. Concluimos que ambas interferem na curva de corrente. Portanto, decidiu-se por preparar VSL com as superfícies polidas até grau óptico e polarizadas utilizando eletrodos de Au (não há adesão).

Neste trabalho também foi verificado que a curva de corrente obtidas durante a polarização depende da composição do vidro e da temperatura inicial da amostra. Para uma mesma temperatura o valor da intensidade da corrente é maior para o VSL-Ti e a menor para o VSL-Ce. Isto significa que os cátions tetravalentes, M^{4+} , da composição do vidro atuam de forma diferente na estrutura do mesmo, influenciando significativamente na migração dos portadores de carga.

A energia de ativação para a condutividade elétrica obtida no presente trabalho é da mesma ordem de grandeza que a energia de ativação para a condutividade elétrica em outros vidros soda-cal-sílica, segundo a literatura. Verificamos também um aumento do valor da energia de ativação em temperaturas acima de 180 °C, o que pode ser devido à ativação de algum outro íon portador de carga, como o Ca^{2+} .

Os perfis de concentração obtidos por EDS confirmaram a existência de uma camada de ausência de sódio (camada de depleção) na região do anodo para todas as composições de VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) que sofreram polarização térmica. Entretanto, o valor medido é maior que o calculado. Possivelmente ocorre a migração de Na^+ para o volume durante as medidas de perfil de concentração reduzindo a concentração deste cátion e conseqüentemente a intensidade de raios-x característicos.

As medidas de espectroscopia no infravermelho indicam alterações estruturais na superfície em contato com o anodo das amostras polarizadas e daquelas utilizadas na determinação da energia de ativação. Estas alterações são mais acentuadas nas amostras polarizadas devido a uma maior espessura sem sódio na superfície que ficou em contato com o anodo. Nas amostras submetidas aos ensaios para determinação da E_σ , a concentração de Na removido é muito reduzida, de modo que a camada de depleção tem uma espessura menor do que a profundidade de interação da radiação infravermelha.

Através dos valores do índice de refração obtivemos indícios adicionais sobre a influência dos cátions tetravalentes na estrutura dos vidros. Os óxidos dos elementos Ti, Zr,

Sn e Ce atuam como intermediários ou modificadores, pois o n_D aumenta devido à elevada polarizabilidade dos M^{4+} e, principalmente, por aumentar a concentração de oxigênios não-ponteantes.

O espectro de emissão de luz obtido é o mesmo para todas as composições VSL-M. Essa similaridade indica que a luz emitida não depende da composição do vidro. Verificou-se que os espectros são semelhantes aos obtidos durante a realização de descarga de efeito corona, durante o bombardeado de prótons (H^+) em um gás de N_2 e também quando aplicado um campo elétrico DC em um gás com elevadas concentrações de N_2 em sua composição, o que leva à conclusão de que os espectros obtidos no presente trabalho estão relacionados com “descargas elétricas” neste gás acomodado em uma fina camada de ar entre as superfícies adjacentes do eletrodo e da amostra.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar polarizações térmicas em vidros com diferentes concentrações de Na, com intuito analisar a variação na intensidade da corrente.
- Submeter a polarizações térmicas vidros com diferentes concentrações de cátions tetravalentes segundo a relação: (%mol) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot (70-x) \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{MO}_2$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}$ e Ce ; $x = 1, 2$ ou 10), com objetivo de verificar a influência das diferentes concentração dos cátions tetravalentes, M^{+4} , nas curvas de corrente e na energia de ativação para a condutividade elétrica.
- Realizar medidas de corrente de despolarização e, posteriormente, verificar possíveis alterações estruturais e composicionais nas superfícies que ficaram em contato com os eletrodos.
- Avaliar a camada de depleção utilizando a técnica de EDS após polarização utilizando eletrodos de Au evaporado.

REFERÊNCIAS

1. W. Margulis, F. C. Garcia, E. N. Hering, L. C. Guedes Valente, B. Lesche, F. Lawrell, I. C. S. Carvalho. Poled glasses, **MRS Bull**, 23 (11), p. 31-35, 1998.
2. Zhiling Xu, Liying Liu, Yue Fei, Peng Yang, Zhanjia Hou, Lei Xu, Wencheng Wang. Nonuniform bulk second-order optical nonlinearity in PbO/B₂O₃ glass, **Appl. Phys. Lett.**, 77, p. 70-72 (2000).
3. O. Deparis, P. Mezzapesa, C. Corbari, P. G. Kazansky, K. Sakaguchi. Origin and enhancement of the second-order non-linear optical susceptibility induced in bismuth borate glass by thermal poling, **J. Non-Cryst. Solids**, 351, p. 2166, 2005.
4. T. G. Alley, S. R. J. Brueck, R. A. Myers. Space charge dynamic in thermally poled fused silica, **J. Non-Cryst. Solids**, 242, p. 165-176, 1998.
5. O. Deparis, C. Corbari, P. G. Kazansky. Enhanced stability of the second-order optical nonlinearity in poled glass, **Appl. Phys. Lett.**, 84, p. 4857, 2004.
6. A. Obata, S. Nakamura, K. Yamashita. Interpretation of electrical polarization and depolarization mechanisms of bioactive glasses in relation to ionic migration, **Biomaterials**, 25, p. 5163–5169, 2004.
7. C. R. Mariappan, D. M. Yunos, A. R. Boccaccini, B. Rolin. Bioactivity of electrothermally poled bioactive silicate glass, **Acta Biomaterialia**, 5, p. 1274-1283, 2009.
8. D. E. Carlson, K. W. Hang, G. F. Stockdale. Ion depletion of glass at a blocking anode: II, Properties of ion-depleted glasses, **J. Am. Ceram. Soc.**, 57, p. 295-300 (1974).
9. U. K. Krieger, W. A. Lanford. Field assisted transport of Na⁺ ions, Ca²⁺ ions and electrons in commercial soda-lime glass I: Experimental, **J. Non-Cryst. Solids**, 102, p. 50-61, 1988.
10. R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica, **Opt. Lett.**, 16 (22), p. 1732-1734, 1991.
11. F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis. Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling, **Appl. Phys. Lett.**, 72, p. 3252, 1998.
12. M. Qiu, F. Pi, G. Orriols, M. Bibiche. Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass, **J. Opt. Soc. Am. B**, 15 (4), p. 1362-1365, 1998.
13. C. R. Mariappan, B. Rolin. Investigation of bioglass-electrode interfaces after thermal poling, **Solid State Ionics**, 179, p. 671–677, 2008.

-
14. A. K. Varshneya. Fundamentals of inorganic glasses. 1st ed, **Academic Press**, Inc, New York, 1994.
 15. O. L. Alves, I. F. Gimenez, I. O. Mazali. Vidros, **Química Nova na Escola**, Edição especial, Fevereiro, 2001.
 16. P. K. Gupta. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, **J. Non-Cryst. Solids**, 195, p. 158-164, 1996.
 17. E. C. Ziemath. **Caracterização de vidros e vitro-cerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$** . Tese de Doutorado; Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
 18. M. L. F. Nascimento. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silício-sulfatos de íons alcalinos**. Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
 19. H. Scholze. **Glass Nature, Structure, and Proprieties**. Springer-Verlag, New York, 1991.
 20. C. M. Lepienski, J. A. Giacometti, G. F. L. Ferreira, F. L. Freire Jr., C. A. Achete. Electric field distribution and near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a dc potential, **J. Non-Cryst. Solids**, 159, p. 204-212, 1993.
 21. J. Vermeer. The electrical conduction of glass at high field strengths. **Physica XXII**, p. 1257-1268, 1956.
 22. O. L. Anderson, D. A. Stuart. Calculation of active energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods, **J. Am. Ceram. Soc.**, 37 (12), p. 573-580, 1954.
 23. L. A. B. Pilkington. The float glass process, **Proc. Roy. Soc.**, London A314, p. 1-25, 1969.
 24. F. Lamouroux, N. Can, P. D. Townsend, B. W. Farmery, D. E. Hole. Ion beam analysis of float glass surface composition, **J. Non-Cryst. Solids**, 212, p. 232-242, 1997.
 25. K.F.E. Williams, M.F. Thomas, J. Greengrass, J.M. Bradshaw. The effect of tin on some physical properties of the bottom surface of float glass and the origin of bloom, **Glass Technol.**, 40 (4), p. 103-107, 1999.
 26. G.H. Frischat. Tin ions in float glass cause anomalies, **Compt. Rend. Chim.**, 5 (11), p. 759-763, 2002.
 27. J. S. Sieger. Chemical characteristics of float glass surfaces, **J. Non-Cryst. Solids**, 19, p. 213-220, 1975.

28. J. Deubener, R. Brückner, H. Hesenkemper. Nucleation and crystallization kinetics on float glass surface, **Glastech. Ber.**, 65 (9), p. 256-265, 1992.
29. I. Fier, **Sistema de Aquisição de Dados Durante Polarização Elétrica de Vidros**, Relatório de Estágio de Iniciação Científica, Departamento de Física, IGCE, UNESP, Rio Claro – SP, 2007.
30. Resolution Fiber Optic Spectrometers, Installation and Operation Manual, Ocean Optics, **Inc. Word Headquarters**, Apêndice B, p. 19, 2008.
31. B. Z. Saggioro, **Caracterização de superfícies de vidros expostas a vapores de KNO_3** , Dissertação de Mestrado; UNESP, Rio Claro, 2005.
32. R. M. Almeida, T.A. Guiton, C.G. Pantano. Detection of LO mode in v- SiO_2 by infrared diffuse reflectance spectroscopy, **J. Non-Cryst. Solids**, 119, p. 238-241, 1990.
33. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, L. Sawyer, J. Michael. **Sacanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3th ed. Klumer Academic/Plenum Pub., New York, 2003.
34. H. Bach, N. Neuroth. **The Properties of Optical Glass**, 2nd ed. Springer, 1998.
35. M. L. Huggins, K. H. Sun. Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage, **J. Am. Ceram. Soc.**, 26, p. 4-11, 1943.
36. E. C. Ziemath, **Dureza Vickers e tenacidade à fratura de vidros com composição $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)**, Relatório Científico N° 1, para a FAPESP (Proc. N° 2005/04397-6), UNESP, Rio Claro-SP, 2007.
37. S. R. Scholes, C.H. Greene. **Modern glass practice**. p. 423, Cahners Books, Boston, 1975.
38. http://www.kaker.com/etch/demo/help/others/grit_size_table.html, acessado em 03/12/2010.
39. A. L. Moura, M. T. de Araújo, E. A. Gouveia, M. V. D. Vermelho. Deep and shallow trap contributions to ionic current in the thermal-electric field poling in soda-lime glasses, **Opt. Expr.**, 15, p. 143-149, 2007.
40. A. L. Moura, E. M. Nascimento, M. T. de Araújo, M. V. D. Vermelho. Voltagem thresholdlike evidence during thermal-electric field induction of second order nonlinearity in soda-lime glasses, **J. Appl. Phys.**, 105, 036106, 2009.
41. C. A. Escanhoela Jr, **Análise de curvas de corrente obtidas durante polarização térmica de vidros soda-cal-silica**, Relatório Científico N° 3, para a FAPESP (Proc. N° 2007/02931-0); UNESP, Rio Claro-SP, 2009.

-
42. R. Messaoudou, A. Younsi, F. Massines, B. Despax, C. Mayoux. Influence of humidity on current waveform and light emission of a low-frequency discharge controlled by dielectric barrier, **IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation**, 3, 537-543, 1996.
 43. C. S. Lee, C. H. Lin. Light emission induced from projectiles of H^+ , H_2^+ , and H_3^+ interacting with N_2 , N_2O , and O_2 , **Phys. Rev. A**, 65, 042712, 2002.
 44. R. J. Bell, N. F. Bird, P. Dean, The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride, **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 1, p. 299-303, 1968.
 45. D. M. Sanders, W.B. Person, L. L. Hench. Quantitative analysis of glass structure with the use of infrared reflection spectra, **Appl. Spectrosc.**, 28 (3), p. 247- 255, 1974.
 46. E. C. Ziemath, V. D. de Araújo, C. A. Escanhoela Jr. Composition and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass, **J. Appl. Phys.**, 104, 054912, 2008.
 47. M. L. Braunger. **Espectroscopia de impedância em vidros $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ ($M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn$ e Ce) sem e com troca iônica $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$** , Relatório Científico N° 1, para a FAPESP (Proc. N° 2008/07304-7); UNESP, Rio Claro-SP, 2009.
 48. P. B. DeNee. Low energy metal-glass bonding. **J. Appl. Phys.**, 40, 5396, 1969.
 49. Yu-Qun Hu, Ya-Pu Zhao, Tongxi Yu. Formation of dendritic nanostructures in Pyrex glass anodically bonded to silicon coated with an aluminum thin film, **Mater. Sci. Eng A**, 483–484, p. 611–616, 2008.
 50. R.D. Shannon. Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Cryst.**, A32, 751, 1976.
 51. D. R. Lide. **Handbook of Chemistry and Physics**. 81st ed., pp 10-162 e 10-163. CRC Press, New York, 2000-2001.
 52. V. Dimitrov, T. Komatsu. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength (review), **J. Univ. Chem. Tech. Metal.**, 45 (3), p. 219-250, 2010.
 53. E. C. Ziemath, B. Z. Saggioro, J. S. Fossa. Physical properties of silicate glasses doped with SnO_2 , **J. Non-Cryst. Solids.**, 351, p. 3870-3878, 2005.
 54. P. G. Reyes, A. Gomez, C. Torres, F. Castillio, H. Martinez. Diagnostic studies of N_2 - O_2 -Ar glow discharge mixture. **29th ICPIG**, B6, Cancún, México, 2009.

-
55. O. Jbara, J. Cazaux, P. Trebbla. Sodium diffusion in glass during electron irradiation, **J. Appl. Phys.**, 78 (2), p. 866 – 875, 1995.
56. O. Gedeon, V. Hulínsý, K. Jurek. Microanalysis of glass containing alkali ions, **Mikrochim. Acta**, 132, p. 505-510, 2000.

APÊNDICE A

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SÓDIO, CÁLCIO E OXIGENIO

Para os vidros sintetizados em laboratório temos a seguinte composição: (%mol) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ ($M = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce}$). Suas densidades, ρ_{VSL-M} são apresentadas na Tabela A-1 em função do número atômico, Z , do elemento constituinte do óxido MO_2 [A1]. Na Tabela A-2 são apresentados os valores do número de mols, n , da massa molar, M , da massa, m , de cada elemento. A massa, m , foi calculada através da equação (A-1):

$$m = nM \quad (\text{A-1})$$

onde n é o número de mols e M é a massa molar do elemento [A2].

Tabela A-1 – Valores experimentais da densidade dos VSL-M ($M = \text{Si, Ge, Zr, Sn, Ce}$)

M (elemento)	Z	$\rho_{VSL-M} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Si	14	$2,517 \pm 0,001$
Ti	22	$2,592 \pm 0,001$
Ge	32	$2,604 \pm 0,002$
Zr	40	$2,674 \pm 0,002$
Sn	50	$2,749 \pm 0,002$
Ce	58	$2,774 \pm 0,001$

Fonte: Ref. [A1]

A densidade de íons i ($i = \text{Na, Ca ou O}$), ρ_i , é dada pela equação (A-2)

$$\rho_i = m_i \frac{\rho_{VSL-M}}{m_t} \quad (\text{A-2})$$

onde m_i é a massa do íon no vidro, ρ_{VSL-M} é a densidade do vidro e m_t é a massa total dos elementos no VLS-M.

Tabela A-2. Número de mols, n , massa molar do elemento, M e massa, m , dos elementos constituintes do vidro sintetizado em laboratório.

Elemento	n (mol)	M (g/mol)	m (g)	m_{total} (g/mol)
Na	0,44	22,99	10,12	
Ca	0,08	40,08	3,20	
O	1,70	16,00	27,20	
Si	0,70	28,09	19,66	60,19
Si	0,65	28,09	18,26	
Ti	0,05	47,90	2,39	61,17
Ge	0,05	72,61	3,63	62,41
Zr	0,05	91,22	4,56	63,34
Sn	0,05	118,71	5,94	64,72
Ce	0,05	140,12	7,01	65,79

Utilizando os valores da Tabela A-2, obtém-se a densidade de cada íon para todas as composições de VSL, conforme apresentado na Tabela A-3.

Tabela A-3 – Densidade dos íons de Na, Ca e O para cada composição do VSL-M.

Elemento (M)	ρ_{Na} (g/cm ³)	ρ_{Ca} (g/cm ³)	ρ_O (g/cm ³)
Si	0,423	0,134	1,138
Ti	0,429	0,136	1,152
Ge	0,422	0,134	1,135
Sn	0,430	0,136	1,155
Ce	0,427	0,135	1,147
Zr	0,427	0,135	1,148

A concentração de íons N_i , é dada pela equação A-3:

$$N_i = \frac{\rho_i N_A}{M_i} \quad (A-3)$$

onde N_A é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol), ρ_i é a densidade do íon no VLS-M e M_{Na} é a massa molar do íon (Na, Ca ou O). Utilizando os valores da Tabela A-2, tem-se N_i para todos os íons de cada composição de VSL, conforme na Tabela A-4.

Tabela A-4 – Concentração de íons de Na, Ca e O, para os VSL-M (M = Si, Ge, Zr, Sn, Ce).

Elemento (M)	N_{Na} (10^{22} átomos de Na/cm ³)	N_{Ca} (10^{22} átomos de Ca/cm ³)	N_O (10^{22} átomos de O)
Si	1,108	0,2014	0,7755
Ti	1,122	0,2040	0,7652
Ge	1,105	0,2009	0,7535
Zr	1,125	0,2046	0,7672
Sn	1,117	0,2046	0,7630
Ce	1,118	0,2033	0,7624

Referencias Bibliográficas:

- A1 - E. C. Ziemath, **Dureza Vickers e tenacidade à fratura de vidros com composição $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)**, Relatório Científico N° 1, para a FAPESP (Proc. N° 2005/04397-6); UNESP, Rio Claro-SP, 2007.
- A2 - J. B. Russel. **Química Geral** – volume 1. 2ª ed. Pearson Education do Brasil, São Paulo, 1994.

APÊNDICE B

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, T_g , DOS VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)

A temperatura de transição vítrea, T_g , dos vidros VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) foram obtidas utilizando um dilatômetro da BP Engenharia, instalado no Laboratório de Novos Materiais, do Departamento de Física da UNESP – Campus Rio Claro.

A dilatometria consiste em medir a dilatação linear de uma amostra enquanto sua temperatura é aumentada. Num determinado intervalo de temperatura, a inclinação da curva aumenta de forma mais pronunciada. A intersecção dos prolongamentos das “retas” com diferentes inclinações fornece a temperatura de transição vítrea, T_g , como mostrado esquematicamente na Figura B1.

As amostras utilizadas nos ensaios tinham comprimento de ~50 mm e secção transversal ~3x3 mm.

Na tabela B-1 são apresentados os valores de transições vítrea para cada composição de VSL-M.

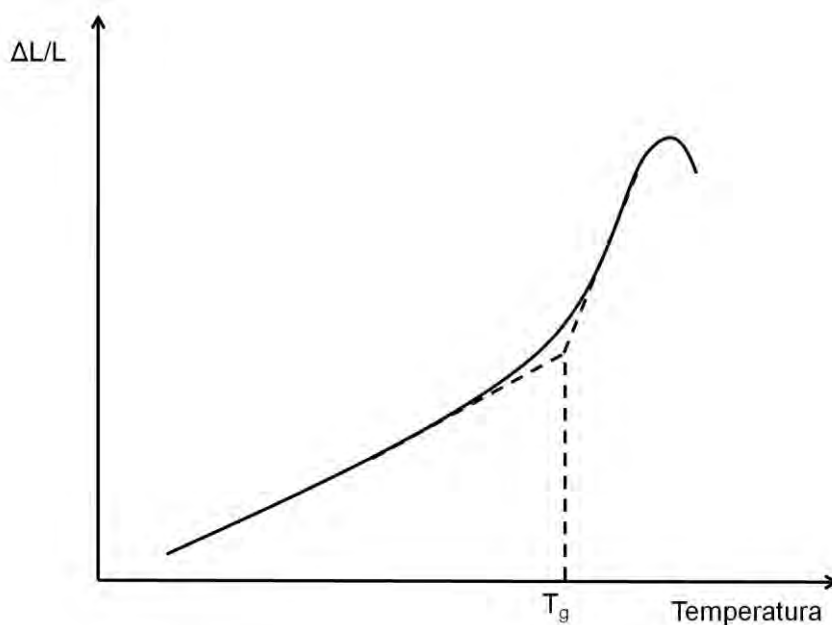


Figura B1 – Esquema de uma curva dilatométrica de um vidro.

Tabela B-1 – Valores das temperaturas de transição vítrea, T_g , dos vidros VSL-M.

Elemento (M)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Si	521 $\pm$ 2
Ti	547 $\pm$ 2
Ge	516 $\pm$ 2
Zr	572 $\pm$ 2
Sn	581 $\pm$ 4
Ce	519 $\pm$ 3
Fonte: Ref. [B1]	

Referencias Bibliograficas:

B1 - E. C. Ziemath, **Dureza Vickers e tenacidade à fratura de vidros com composição $22\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 65\text{SiO}_2\cdot 5\text{MO}_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)**, Relatório Científico N° 1, para a FAPESP (Proc. N° 2005/04397-6); UNESP, Rio Claro-SP, 2007.