

ALTERAÇÕES NAS SUPERFÍCIES DE VIDROS DO TIPO SODA-CAL-SÍLICA POLARIZADOS TERMICAMENTE.

Vinícius Dantas de Araújo, Ervino Carlos Ziemath. – Física – Física – Departamento de Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro.

O processo de polarização térmica (“thermal poling”) de vidros induz uma não-linearidade ótica nas superfícies que estiveram em contato com o anodo. Isto é atribuído à criação de um campo elétrico permanente na região de depleção do anodo [1]. É bastante plausível supor que os efeitos não-lineares produzidos desta forma em vidro estão intimamente relacionados com as alterações estruturais causadas nas superfícies das amostras durante a polarização. Neste trabalho, vidros de soda-cal-sílica foram polarizados termicamente com o intuito de induzir alterações estruturais em suas superfícies, e foram feitas análises destas alterações empregando espectroscopia no infravermelho (reflexão), microdureza Vickers e tenacidade à fratura.

Foram sintetizados vidros com composição (mol%): $22\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ sem e com 5% em massa de SnO_2 , pelo método convencional de fusão. Após tratamento térmico de recozimento, amostras foram cortadas com um disco diamantado numa serra da Buehler (Isomet), sempre usando água como agente lubrificante e refrigerador. As amostras tinham superfícies de aproximadamente $(3,0 \times 3,0) \text{ cm}^2$ e espessura da ordem de 2 mm. Em seguida as amostras foram submetidas à lapidação com SiC em pó sobre uma matriz plana de latão. Posteriormente procedeu-se ao polimento até grau ótico com CeO_2 ($1 \mu\text{m}$) sobre uma matriz de piche.

Durante a polarização, as amostras ficaram em contato com eletrodos de aço inox (com diâmetro de 2 cm). Foi colocado um disco de alumínio (papel alumínio comercial, com diâmetro de 2 cm) entre o eletrodo de aço inox e a amostra, em seguida foram acomodados num porta-amostras apropriado. O porta-amostras foi introduzido num 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 $(0,9973 \pm 0,0005) \text{ k}\Omega$, foi aplicada uma tensão de $\sim 2 \text{ kV}$ durante até 40 minutos. As amostras foram polarizadas nas temperaturas ambiente, 100°C e 150°C , sob um campo elétrico de $0,90 \text{ MV/m}$. Foram medidas as correntes durante as polarizações.

Amostras polarizadas foram submetidas a medidas de espectroscopia no infravermelho, dureza Vickers e tenacidade à fratura.

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de correntes para as amostras sem e com SnO_2 . A partir destas curvas foi observado que o vidro com 5% de SnO_2 possui uma condutividade maior que o vidro sem SnO_2 . Isto leva à conclusão de que o Sn facilita a migração de portadores de cargas no interior da amostra.

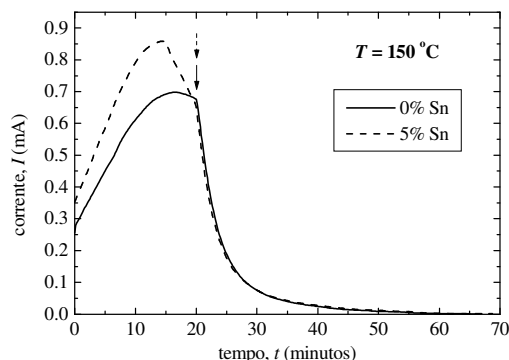


Figura 1. Corrente em função do tempo para amostras polarizadas por 20 minutos a 150°C . Campo elétrico de $0,90 \text{ MV/m}$. As setas indicam os instantes de tempo em que o forno foi desligado.

Espectros no infravermelho por reflexão difusa (DRIFT) estão apresentados na Figura 2. Diferenças nos espectros antes e após a polarização indicam a ocorrência de alterações estruturais nas superfícies das amostras polarizadas. As alterações mais pronunciadas ocorrem em frequências elevadas na superfície em contato com o anodo: as bandas em 1072 e em 765 cm^{-1} observadas para as superfícies

originais são deslocadas para 1099 e 822 cm^{-1} após a polarização. Também é observado o desaparecimento da banda em 973 cm^{-1} após a polarização.

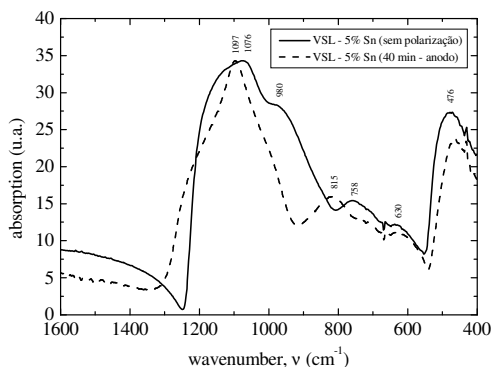


Figura 2. Espectros no infravermelho (reflexão difusa) para amostras com 5% Sn (original e superfície que esteve em contato com o anodo após polarização de 40 minutos a 150 °C e 0,90 MV/m). Espectros normalizados em relação à banda em 1076 cm^{-1} .

A dureza Vickers e a tenacidade à fratura mostraram-se inconclusivas, uma vez que o comportamento das medidas dos comprimentos das diagonais das indentações e das trincas radiais em função do tempo e da temperatura de polarização não apresenta alterações significativas.

Neste trabalho foi observada a ocorrência da adesão anódica [2] e também da emissão de luz durante o processo de polarização.

Em relação à corrente de polarização, pode-se dizer que esta é dependente do tempo e da temperatura de polarização. Foi observado que quanto maior a temperatura de polarização, maior é a corrente de polarização e, sendo assim, o deslocamento de íons sódio aumenta. Também foi observado que a adição de SnO_2 no vidro faz com que a sua condutividade aumente.

Acredita-se que as discrepâncias observadas na microdureza e na tenacidade à fratura sejam devido a heterogeneidades nas amostras. Outra possibilidade é que a técnica empregada para a determinação da dureza não seja muito apropriada para avaliar propriedades mecânicas de superfícies de vidros que apresentam um gradiente acentuado de concentração, ou seja, com espessura muito pequena da camada de depleção, o que foi avaliado por cálculo a partir das curvas de corrente.

As medidas de espectroscopia no infravermelho indicam alterações estruturais na superfície em contato com o anodo para as amostras polarizadas. Estas alterações estão relacionadas com o deslocamento dos íons sódio e com a possível orientação de dipolos elétricos do tipo Si-O⁻ perpendicularmente à superfície das amostras, junto à região que esteve em contato com o anodo.

Portanto, o processo de polarização térmica altera de forma pronunciada a estrutura da superfície do anodo.

Referências Bibliográficas

1. W. Margulis, F.C. Garcia, E.N. Hering, L.C. Guedes Valente, B. Lesche, F. Lowrell, I.C.S. Carvalho. Poled glasses. *MRS Bull.* 23 (11), 31-35 (1998).
2. G. Wallis, D.I. Pomerantz. Field assisted glass-metal sealing. *J. Appl. Phys.* 40, 3946-3949 (1969).

Bolsa: FAPESP (Proc. nº 05/00599-3).