



Efeito da Alta Pressão nas propriedades físicas e estruturais do vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{GeO}_2$

Gisele de Lima Hippler
Orientador: Silvio Buchner

Introdução

Quando submetemos um vidro a um processo de cristalização controlado por meio de um tratamento térmico, o resultado é um material policristalino conhecido como vitrocerâmica. O vidro Dissilicato de Lítio é utilizado como modelo para estudos de vitrocerâmicas e, já foi amplamente estudado, inclusive em altas pressões. Este trabalho partiu da sua composição estequiométrica $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ e adicionou-se GeO_2 à composição, já que o Germânio é um formador de vidro tão bom quanto o Silício. Esta apresentação foca na substituição de um mol de SiO_2 por um mol de GeO_2 , ficando com a estequiometria $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{GeO}_2$. O objetivo é estudar a influência de condições extremas de pressão e temperatura na estrutura e em propriedades físicas do material.

Experimental

O vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{GeO}_2$ foi feito a partir da fusão em pressão atmosférica dos respectivos óxidos, a 1300°C . E, após submetido a Análise Térmica Diferencial (DTA) para determinar suas temperaturas de transição vítrea e de cristalização, T_g e T_c respectivamente. Dois tratamentos térmicos distintos foram realizados: TT1 onde a amostra permaneceu por 90 min na T_g e 15min na T_c , e TT2 onde a amostra ficou por 90 min na T_g e 30min na T_c . Também foi feito um processamento em alta pressão e alta temperatura (APAT), onde a amostra foi submetida a 7.7 GPa com $T=1400^\circ\text{C}$ por 5 min. Nos processamentos de alta pressão (AP) foi utilizada uma prensa hidráulica de 400 Tonf com câmaras do tipo toroidal, como mostra a figura 1. Análises de estrutura foram realizadas usando espectroscopia Raman e Difração de raios-X (DRX). Os resultados foram complementados por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

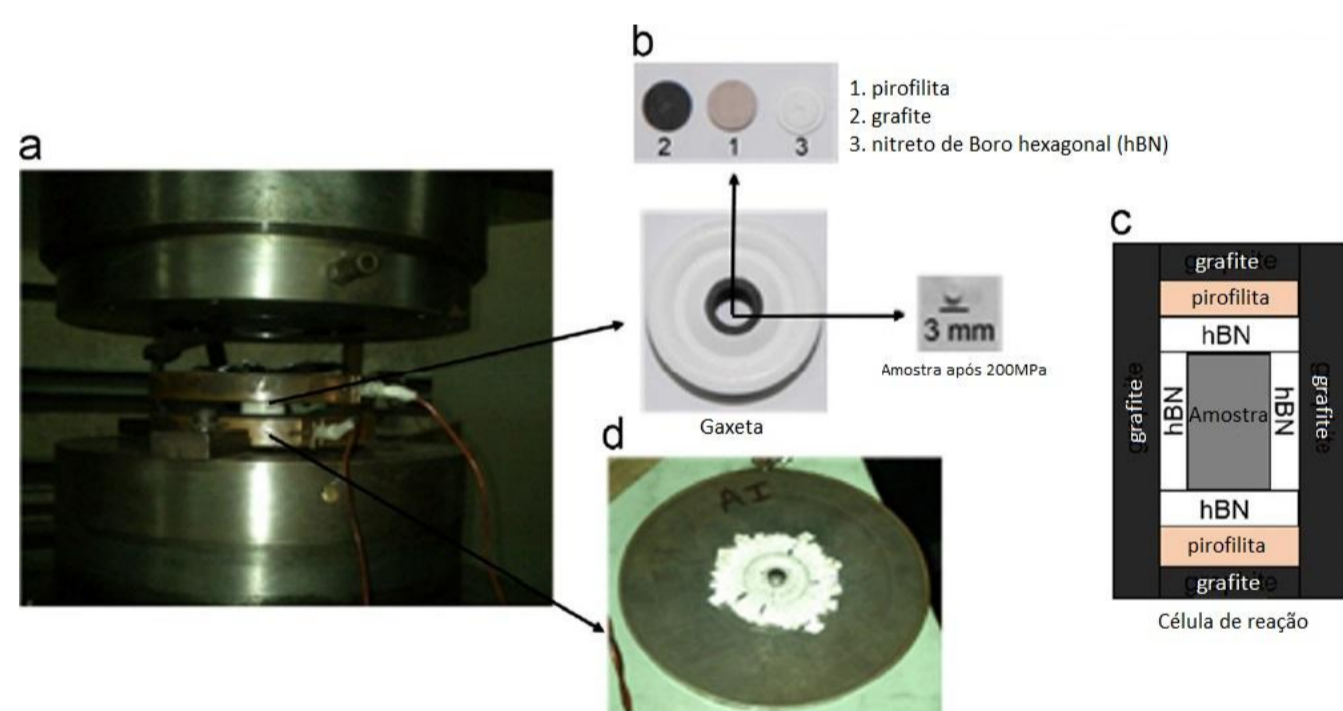


Fig. 1: Esquema de montagem da prensa de 400tonf. (a) Câmara de alta pressão do tipo toroidal entre os pistões da prensa hidráulica, (b) gaxeta cerâmica antes do processamento em AP, detalhes da célula de reação e posicionamento da amostra dentro da gaxeta, (c) desenho esquemático da célula de reação, e (d) gaxeta e célula de reação após processamento em AP.

Resultados

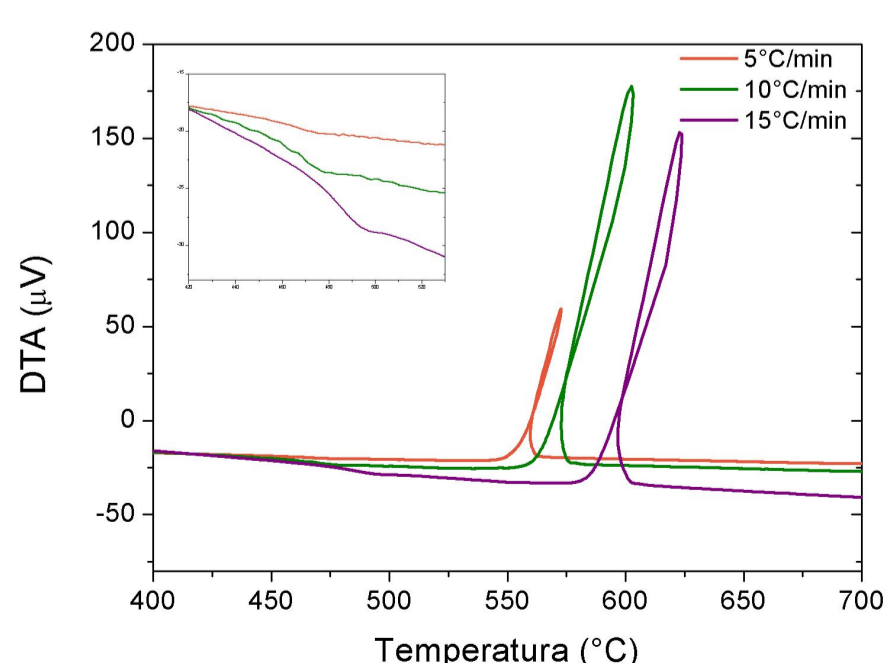


Fig.2: DTA do vidro produzido em pressão atmosférica com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$. A cristalização é muito exotérmica e faz com que a amostra aqueça o forno além da taxa programada, causando um pico em formato de "l". A região da T_g está em destaque no canto superior esquerdo. Com a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ as temperaturas encontradas foram $T_g=470^\circ\text{C}$ e $T_c=560^\circ\text{C}$.

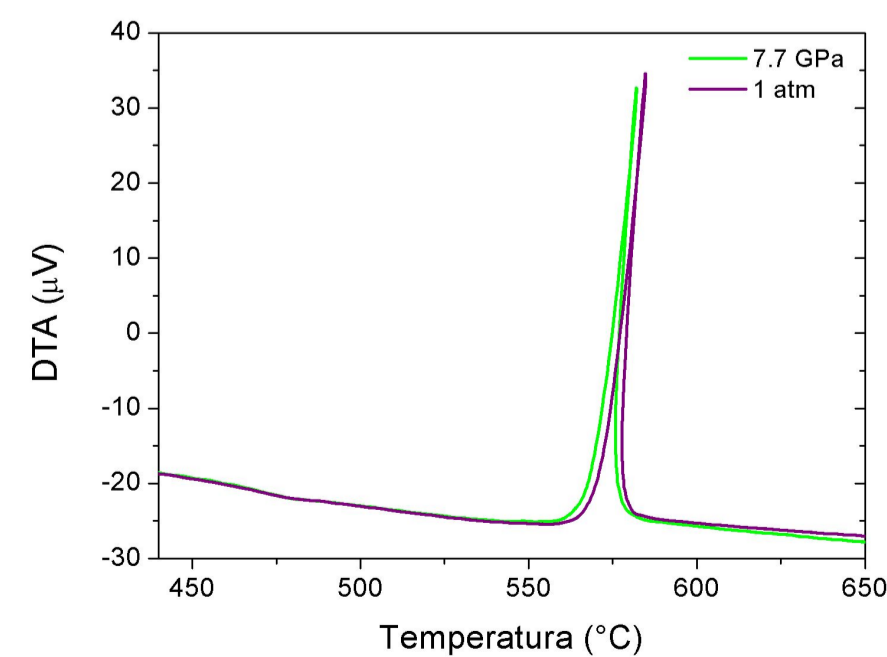


Fig. 3: Comparação dos DTAs do vidro e da amostra processada em AP com temperatura ambiente. Quase não há diferença entre as curvas. Esta análise foi feita usando menos massa devido ao tamanho da amostra de AP, então houve uma pequena diferença nas temperaturas encontradas, em relação às da amostra de pressão atmosférica: $T_g=470^\circ\text{C}$ e $T_c=560^\circ\text{C}$.

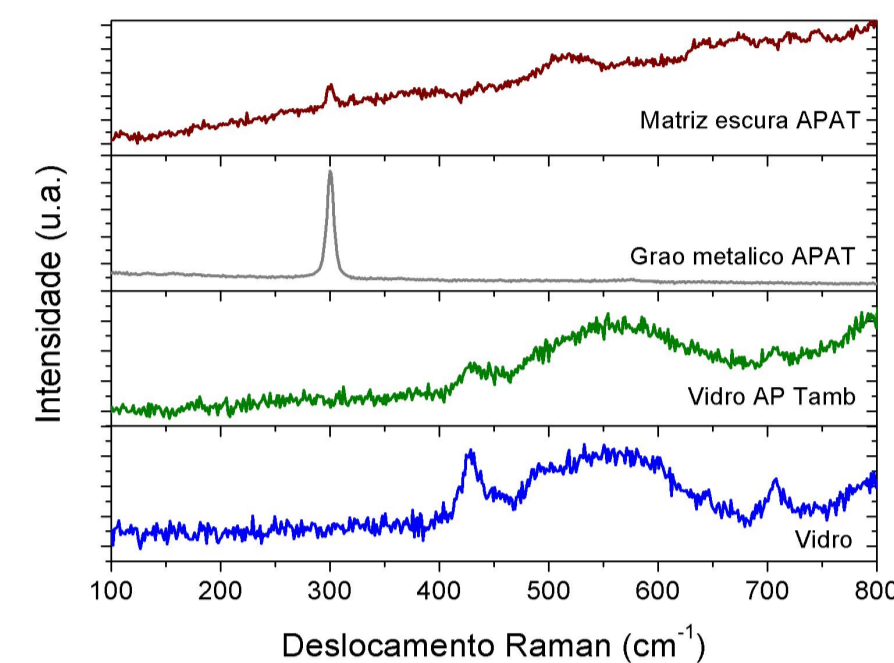


Fig. 4: Espectroscopias Raman. No vidro, o pico em 428 cm^{-1} é devido ao envelope assimétrico do SiO_2 e o GeO_2 pode ocupar sítios de defeito no vidro de sílica, fazendo com que apareça uma banda em 710 cm^{-1} [1]. A amostra submetida a APAT ficou com uma matriz escura e com pontos metálicos espalhados por ela, eles foram identificados como Ge metálico, 300 cm^{-1} [2] e é possível ver aqui que a mesma banda, em 300 cm^{-1} , é vista na matriz.

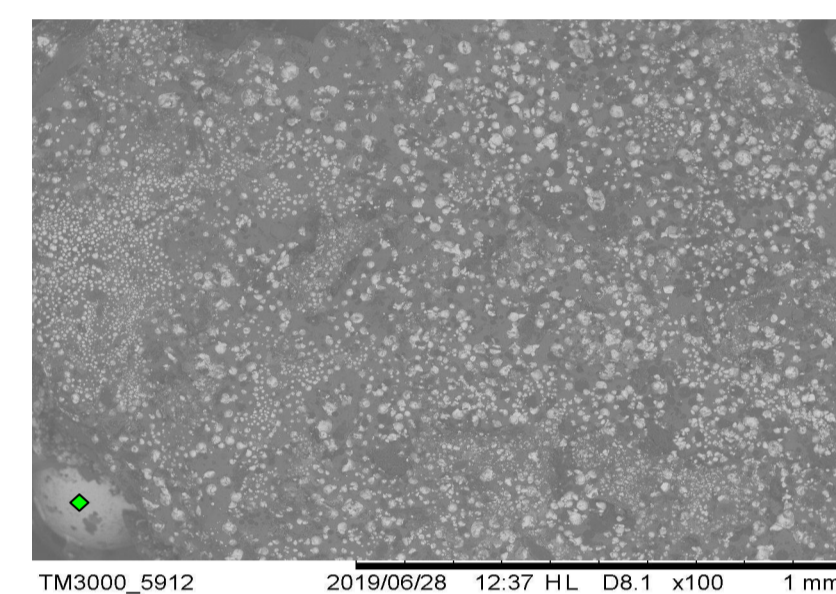


Fig. 5: MEV da amostra processada em alta temperatura e alta pressão. A voltagem de aceleração usada foi de 15kV.

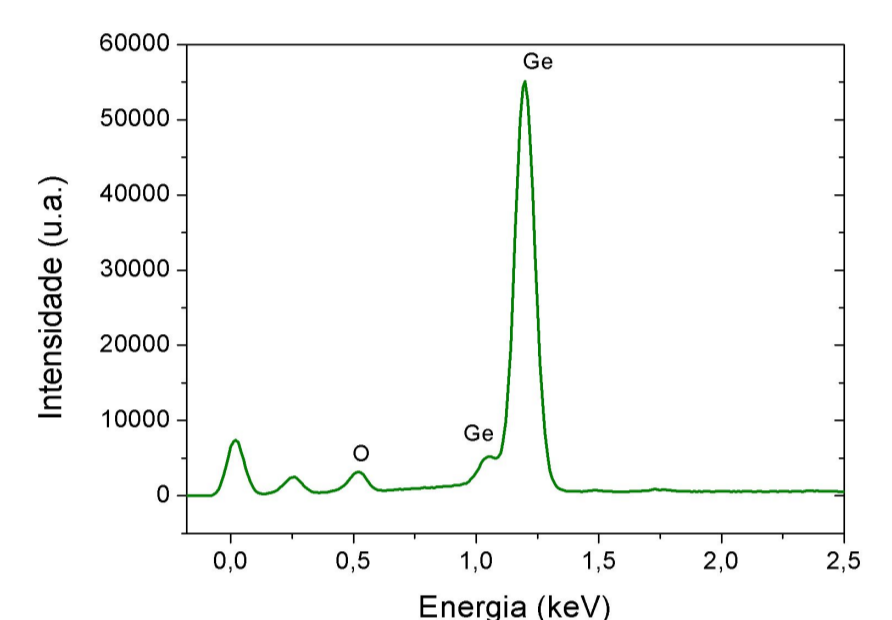


Fig. 6: EDS feito na região marcada na fig. 5. O resultado confirma o da espectroscopia Raman, os pontos metálicos são átomos de Ge.

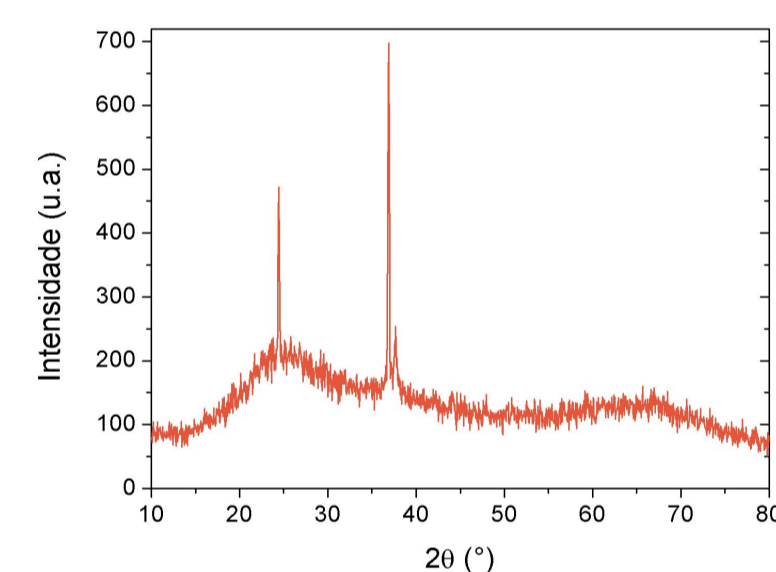


Fig. 7: Resultado da DRX da amostra TT1. Existem somente dois picos cristalinos e uma curva amorfa.

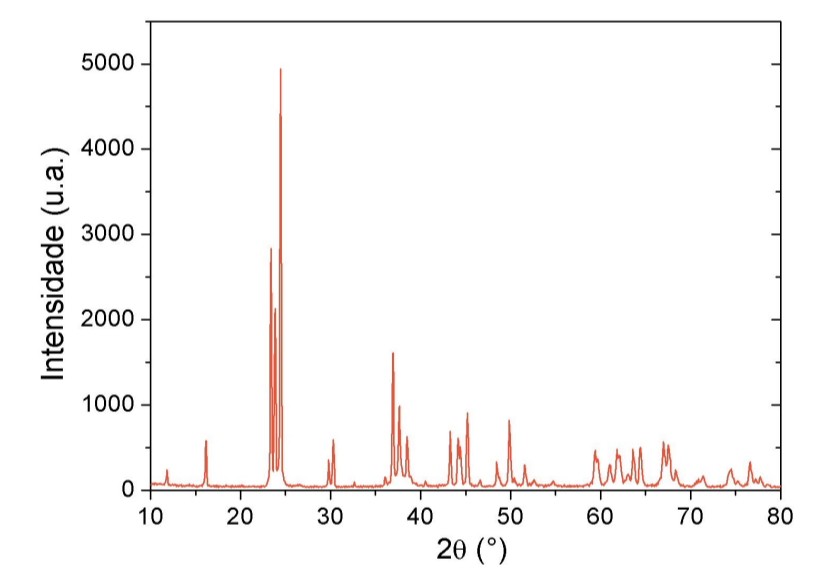


Fig. 8: Resultado da DRX da amostra TT2. A fase foi identificada como Silicato de Lítio ortorrômbico, com todos os picos deslocados. Isto é uma solução sólida, com o Ge ocupando alguns sítios do Si.

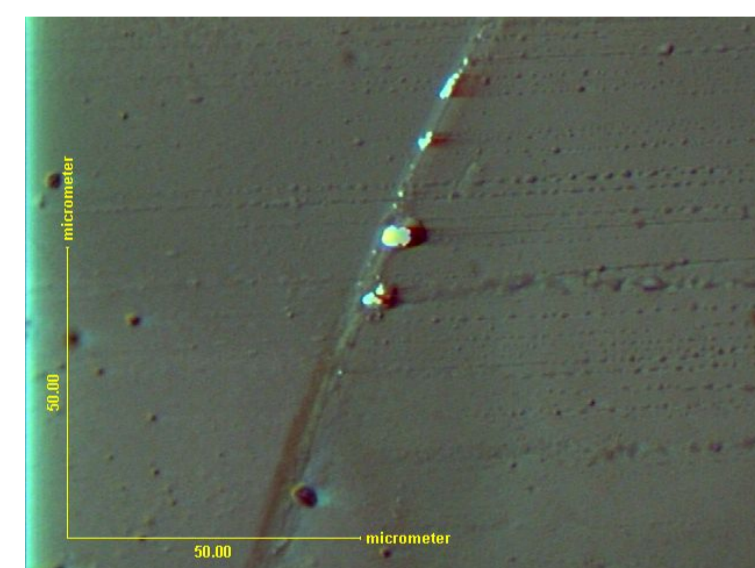


Fig. 9: Microscopia óptica da amostra TT1. Existem alguns cristais na matriz vítrea.

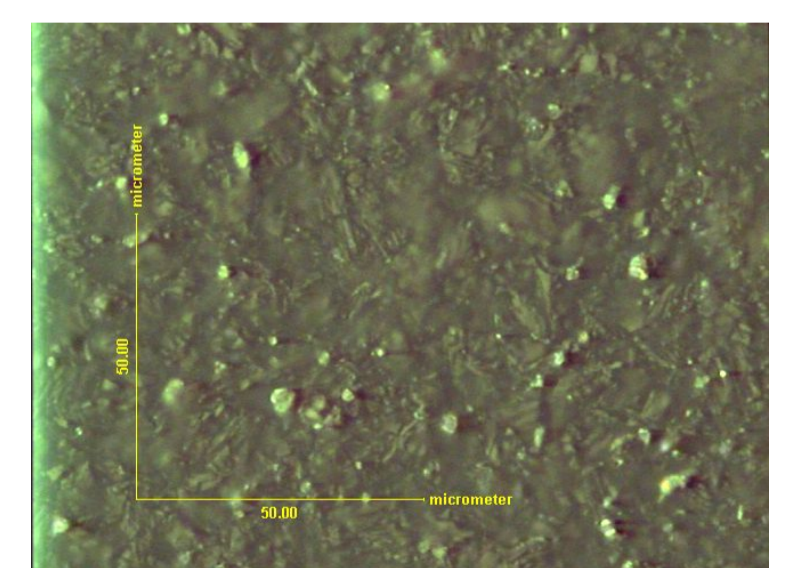


Fig. 10: Microscopia óptica da amostra TT2. Depois de um tratamento térmico mais longo, é possível ver que mais cristais se formaram.

Conclusões

Não há uma mudança muito grande no resultado do DTA depois de submeter a amostra a uma pressão de 7.7GPa;

A vitrocerâmica formada em 1atm é uma solução sólida, com o GeO_2 ocupando sítios de SiO_2 ;

No processamento em alta pressão e alta temperatura, é formado Ge metálico.

REFERÊNCIAS

- [1] Shiv K. Sharma, Dean W. Matson, John A. Philpotts and Ted L. Roush, *Journal of Non-Crystalline Solids* 68 (1984) 99-114;
[2] J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman, and M. Ashkin, *Phys. Rev.* 155 (1967) 712;

AGRADECIMENTOS: