

Caracterização de pós do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ processados por moagem de alta energia

M.F.R.P. Alves^{1,2}; G.O.L. Rosa¹; M.H.F.V. Fernandes³ T.F. Palmiro⁴; A.S. Ramos⁴; C. Santos¹

⁽¹⁾ Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro- FAT/UERJ, Rodovia Presidente Dutra km 298, Polo Industrial, Resende, RJ, Brasil.

⁽²⁾ Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo- EEL/USP, Estrada Santa Lucrecia s/nº, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, Lorena, SP, Brasil.

⁽³⁾ Universidade de Aveiro - CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, 3810-193, Aveiro, Portugal.

⁽⁴⁾ Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela, 11999, 37715-400, Poços de Caldas, MG, Brasil.

RESUMO

A escolha do sistema ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$) como material de engenharia se deve ao baixo coeficiente de expansão térmica, a alta capacidade de absorção de CO_2 , a baixa densidade e a boa propriedade mecânica do material. Neste trabalho, fritas de quatro vidros multicomponentes, baseados no sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, fabricadas por meio da deposição das massas fundidas a 1500°C em água, foram fragmentadas manualmente e posteriormente direcionadas para moagem de alta energia. Os pós foram moídos por 1 hora em um equipamento Spex[®], usando uma relação mássica entre pó e esferas de 10:1. As amostras foram caracterizadas por: análise do tamanho de partículas (difração de laser), microscopia eletrônica de varredura, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X e refinamento de Rietveld. Os pós fragmentados manualmente apresentaram distribuição monomodal ($D_{50}\approx 85\text{-}110\mu\text{m}$) enquanto os pós moídos apresentaram distribuição bimodal ($D_{50}\approx 2,2\mu\text{m}$) e morfologia esferoidizada, contudo, nenhuma fase foi cristalizada in situ.

Palavra chave: Sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, moagem de alta energia, caracterizações térmicas, morfologia das partículas.

ABSTRACT

The choice of the system ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$) as engineering material is due to the low coefficient of thermal expansion, the high CO_2 absorption capacity, the low density and the good mechanical properties of this material. In this work, frits of four multicomponent glasses, based on the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ system, made by flowing the melted masses at 1500°C in water, were manually fragmented and later directed to high energy ball milling. The powders were milled for 1 hour in a Spex apparatus, using a 10: 1 mass to powder ratio. The samples were characterized by: particle size analysis (laser diffraction), scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and Rietveld's refinement. Manually fragmented powders presented a monomodal distribution ($D_{50}\approx 85\text{-}110\mu\text{m}$) while the ground powders showed a bimodal distribution ($D_{50}\approx 2,2\mu\text{m}$) and spheroid morphology, however, no phase was crystallized in situ.

Key words: $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ system, high energy grinding, thermal characterization, particle morphology

INTRODUÇÃO

Sistemas baseados em Sílica (SiO_2) e Lítia (Li_2O) apresentam um potencial promissor nas mais diversas aplicações tecnológicas, a escolha desse sistema (SiO_2 - Li_2O) se deve ao baixo coeficiente de expansão térmica, a alta capacidade de absorção de CO_2 , a baixa densidade e as boas propriedades mecânicas do material [1-3].

Sistemas estequiométricos baseados em SiO_2 - Li_2O já foram amplamente estudados devido a facilidade de compreensão da sua cinética de cristalização, facilitando o controle dos processos de nucleação e cristalização [4,5]. Contudo, à composição estequiométrica de sistema binário, usualmente são adicionados diferentes óxidos, visando uma maior taxa de cristalização, indução de microestrutura funcional composta de cristais $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ com alta razão de aspecto, que por consequência melhora as propriedades mecânicas [5,6]. Neste sentido, os vidros do sistema multicomponentes baseados em SiO_2 - Li_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 tendem a apresentar nucleação heterogênea devido a presença do pentóxido de fósforo (P_2O_5), que age como semente promovendo a nucleação no volume, e ao processo natural de nucleação pela superfície, representando uma cinética de cristalização cerca de duas vezes maior nos vidros multicomponentes [6,7].

Diferentes processos têm sido utilizados com sucesso na síntese deste material, como reações por estado sólido, precipitação, combustão modificada e técnicas de fabricação por sol-gel [8-10]. Os processos de sinterização por estado sólido representam o modo mais simples para se preparar o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), fase mais estável do sistema SiO_2 - Li_2O , contudo, paralelamente ao processo de sinterização, tende a ocorrer a formação de uma fase vítrea de caráter amorfo, baseada em SiO_2 , acompanhada da presença de impurezas, como fases cristalinas secundárias de sílica (SiO_2) e fosfato de lítio (Li_2PO_4) [6,11,12].

Uma saída para a obtenção de materiais de maior pureza, e estrutura refinada, se baseia na obtenção de particulados de menor tamanho médio, que possibilitem uma maior área superficial, maximizando a eficiência do processo de cristalização pela superfície e minimizando o volume unitário a ser cristalizado na posterior reação por estado sólido.

Uma técnica eficiente para a redução do tamanho das partículas é o processamento por Moagem de Alta Energia (MAE), uma síntese mecânica que consiste na agitação de um vaso de moagem preenchido com materiais na forma de pós e corpos de moagem, geralmente feito do mesmo material do vaso de moagem [13,14]. Durante o processo, as partículas de pó são continuamente soldadas a frio,

quebradas e ressoldadas, num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a formação de finos nanométricos dos materiais moídos [13-15]. Além do refinamento da microestrutura o processo aumenta a difusividade e a solubilidade dos elementos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional, podendo até mesmo levar a cristalização *in situ* durante a moagem [16-18].

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria prima e processamento

Pós de partida das matérias-primas óxido de silício (SiO_2), carbonato de lítio (Li_2CO_3), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O), dióxido de zircônio (ZrO_2), di-hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) foram misturados de forma a manter uma relação de 2,39:1 entre os óxidos principais, $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$, em todos os sistemas estudados. Posteriormente as misturas dos vidros multicomponentes do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ foram dopados com 0,61%, 1,22% e 2,44% de dióxido de cério (CeO_2), mantendo um grupo de controle sem dopagem.

As misturas dos pós de partida do sistema multi-componentes $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ foram calcinadas a 700°C durante 1 hora em lotes de 100g, fundidas a 1500°C durante 2 horas num cadinho de platina (Pt) e vertidas em água para formação de fritas. As fritas foram fragmentadas manualmente, com auxílio de um pistilo e almofariz de aço, até a obtenção de um particulado passante em 29 mesh ($600\mu\text{m}$). Visando evitar a contaminação dos particulados com fragmentos metálicos oriundos da moagem, os particulados metálicos foram segregados com auxílio de um ímã de neodímio N50.

O processamento das fritas por moagem de alta energia se deu com o auxílio de um moinho do tipo agitador, marca Spex modelo 8000, por um período de uma hora, usando um jarro de carbetto de tungstênio (WC) de 225 ml e esferas de alumina (Al_2O_3), de 5mm de diâmetro, como meio de moagem. Para obtenção de um sistema de moagem com a maior energia possível, apenas metade do volume do jarro foi preenchida, foi utilizada uma velocidade de processamento de 1200 rpm e mantida uma proporção em peso entre as bolas de alumina e o pó de 10 para 1.

Caracterizações

A investigação das fases cristalinas presentes foi feita nos pós fragmentados após tratamento térmico e nos pós moídos antes e após tratamento térmico por meio da difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro, marca Panalytical modelo Empyrean, equipado com fonte de radiação Cu-K α (1,5405 Å) e detector PIXcel 3D, programado para realizar varreduras entre 10° e 70°, com passo angular de 0,02° e velocidade de 100 segundos por ponto de contagem. Os picos foram identificados por meio de comparação com microfichas do arquivo COD [19], usando o programa *X'pert Highscore plus* da empresa Phillips[20].

A quantificação das fases cristalinas foi realizada por meio do refinamento de Rietveld utilizando o software *X'pert Highscore plus* – Phillips, adotando curvas do tipo Pseudo-Voigt para ajuste dos picos. A análise quantitativa das fases foi realizada para o material multifásico usando o formalismo descrito por Hill e Howard para os dados obtidos por meio do refinamento [21].

A morfologia das partículas produzidas por moagem de alta energia foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, com uso do microscópio da marca Hitachi modelo TM 3000. Como o material em questão não é um bom condutor, as amostras necessitaram ser metalizadas, com auxílio de uma metalizadora Baltec, com uma fina camada de ouro de 20nm para facilitar o fluxo de elétrons.

As análises térmicas dos vidros percursoros foram feitas, antes do processo de moagem, por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera controlada de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min até os 1100°C em um equipamento da marca Seratam, modelo Labsys TGA-DSC/DTA.

A distribuição do tamanho de partículas foi analisada na condição anterior e posterior a moagem de alta energia, para isto foi utilizado 1% em peso de polycarbonato de amônio como agente dispersante, Targon 1128, BK Ladenburg, Alemanha. Neste estudo o tamanho das partículas foi determinado por meio da difração de um feixe de laser aplicado em diferentes comprimentos de onda, com auxílio de um analisador de partículas de marca BECKMAN COULTER e modelo LS 230, com capacidade de detecção de 0,04 a 2000 μ m.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os resultados das análises térmicas (DSC) para as amostras com diferentes percentuais de óxido de cério, fragmentadas manualmente. Para determinar o evento de cristalização referente a cada uma das janelas termodinâmicas identificadas no ensaio de DSC, amostras do vidro contendo 0% de CeO_2 foram tratadas termicamente com taxa de aquecimento equivalente a utilizada para o ensaio de DSC e imediatamente resfriadas.

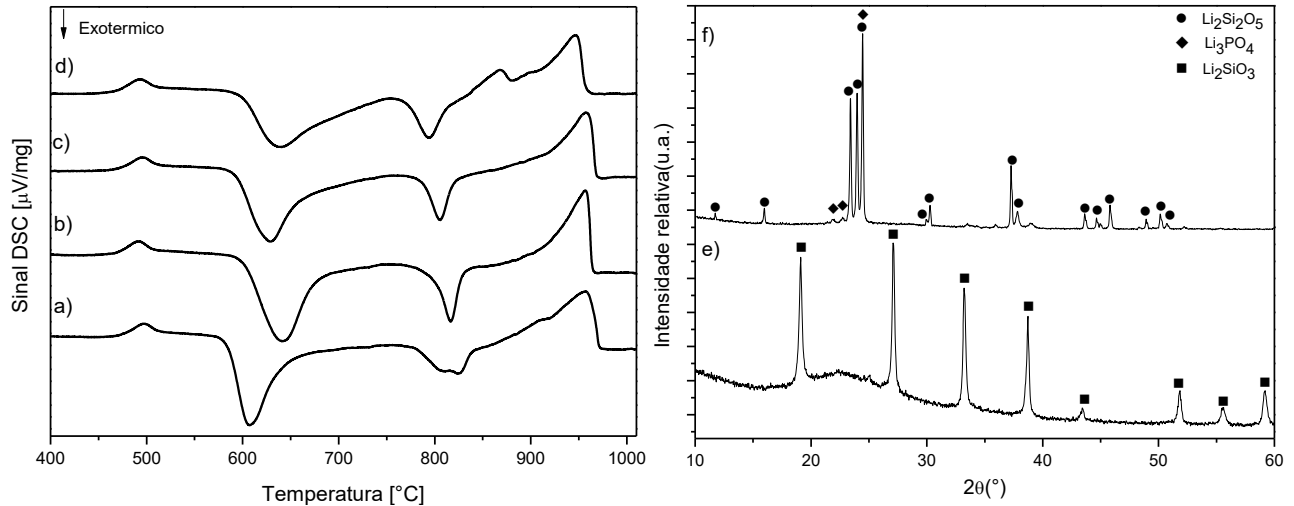


Figura 1: A esquerda curvas de DSC dos vidros dopados com: a) Controle; b) 0,61% CeO_2 ; c) 1,22% CeO_2 e d) 2,44% CeO_2 . A direita padrões de DRX para as amostras tratadas em: e) 630°C e f) 830°C.

O primeiro pico endotérmico identificado ($\sim 500^\circ\text{C}$) foi associado à temperatura de transição vítrea (t_g), estando de acordo com os dados encontrados na literatura [6,7,22]. O primeiro vale exotérmico ($\sim 630^\circ\text{C}$) foi identificado como o evento de cristalização da fase metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), enquanto o segundo vale exotérmico ($\sim 790\text{-}830^\circ\text{C}$) foi identificado como o evento de cristalização da fase dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Também pode ser identificada uma tendência, associada ao aumento do percentual de CeO_2 na matriz vítrea, de deslocamento da janela termodinâmica referente ao evento de cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ para temperaturas mais baixas.

Os resultados da distribuição de tamanho de partícula nas amostras submetidas à moagem de alta energia, bem como das amostras fragmentadas, contendo diferentes percentuais de óxido de cério são apresentadas na Figura 2.

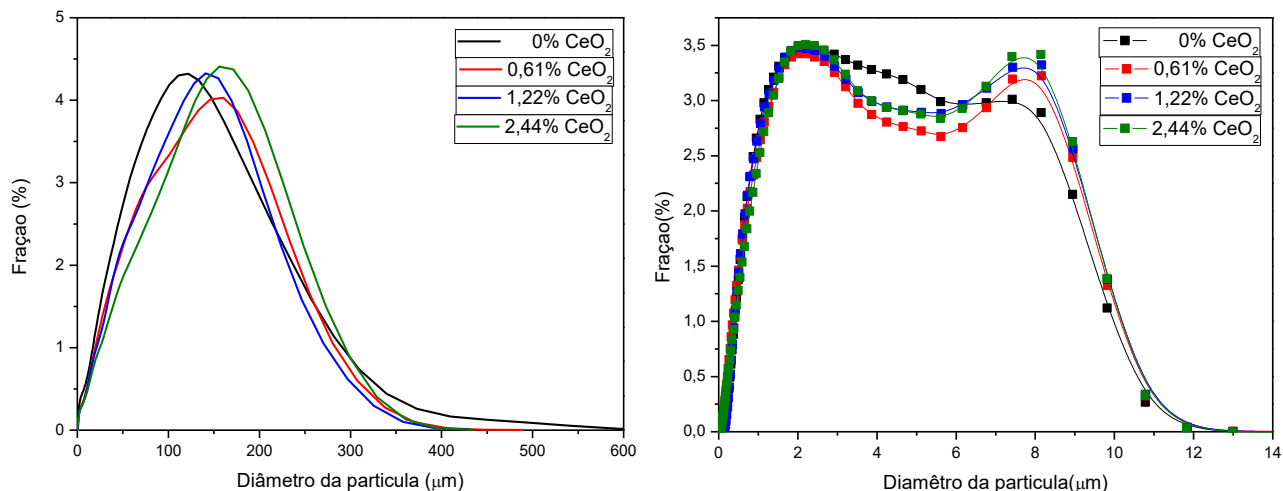


Figura 2: Curvas de distribuição do tamanho de partícula dos vidros dopados com diferentes percentuais de CeO₂. A esquerda vidros fragmentados e a direita vidros moídos por alta energia.

As amostras fragmentadas manualmente apresentaram uma distribuição monomodal com o valor das modas (117-162µm) sendo aleatoriamente disperso em relação ao percentual de CeO₂. Por outro lado, as amostras submetidas a moagem de alta energia apresentaram uma distribuição bimodal com o valor das modas na ordem de 2 µm e 8 µm, demonstrando uma expressiva redução do tamanho médio, de ~85 a 110 µm nos pós fragmentados para ~2,2 µm nos pós moídos por alta energia. Também foi possível identificar a presença de uma fração de finos com dimensões submicrométricas da ordem de 23% em volume em todos os pós analisados.

A morfologia das partículas, bem como de alguns aglomerados, produzidas por moagem de alta energia é apresentada na Figura 3.

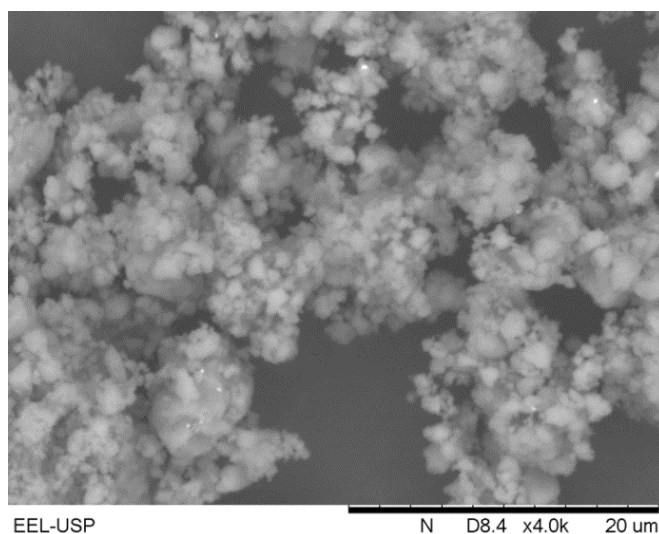


Figura 3: Detalhes da morfologia (MEV) dos pós, dopados com 2,44% CeO₂, submetidos a moagem de alta

energia.

É possível identificar uma tendência a esferoidização das partículas submetidas à moagem de alta energia. A fração de finos presente nas micrografias assim como o tamanho médio dos grânulos observados é condizente com as medidas feitas por meio da análise do tamanho de partículas, corroborando os dados obtidos.

A Figura 4 apresenta as difrações de raios X das amostras dopadas com diferentes percentuais de CeO_2 antes e após o processamento por moagem de alta energia.

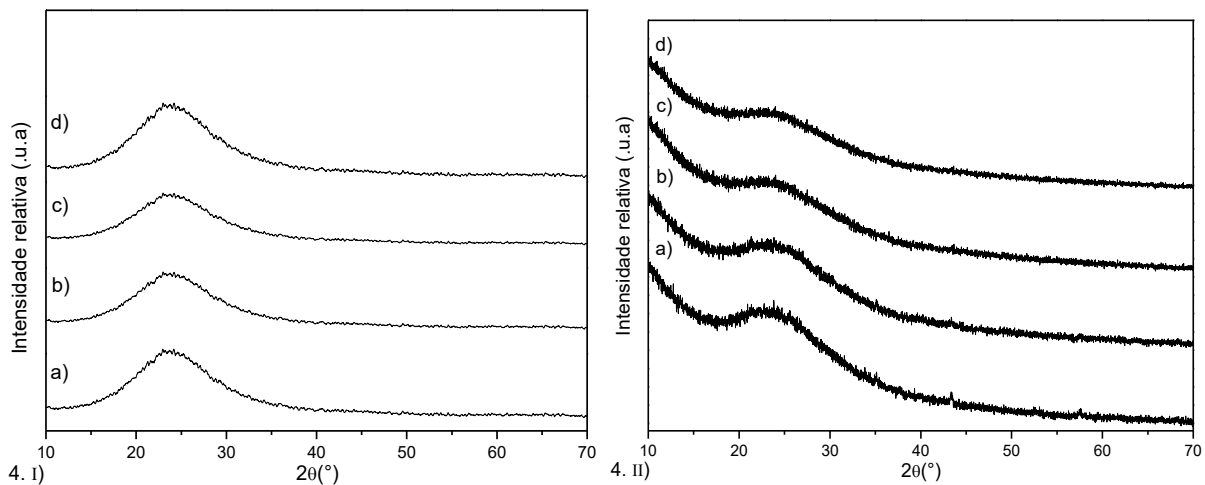


Figura 4: Difratomogramas dos vidros precursores na condição de pós fragmentados (4.I) e submetidos a moagem de alta energia (4.II), onde: a) Controle; CeO_2 ; b) 0,61% CeO_2 ; c) 1,22% CeO_2 ; d) 2,44% CeO_2 .

Os difratogramas do grupo 4.I), referente as fritas maceradas dos vidros precursores, apontam para a exclusiva existência de material amorfo em todos os materiais, independente do percentual de CeO_2 adicionado, indicando que a taxa de resfriamento aplicada ao material foi superior a temperatura crítica de cristalização, inibindo o surgimento de fases cristalinas durante a fabricação das fritas.

Os difratogramas do grupo 4.II), referente as fritas moídas por alta energia, apresentou comportamento amorfo semelhante ao das amostras maceradas, não havendo sido cristalizada nenhuma fase cristalina in situ, indicando que a técnica de moagem de alta energia foi efetiva no processo de redução do tamanho de partículas sem promover a cristalização de fases secundárias.

A Figura 5 apresenta as difrações de raios X das amostras dopadas com diferentes percentuais de CeO_2 após o tratamento térmico dos vitrocerâmicos, antes e após o processamento por moagem de alta energia.

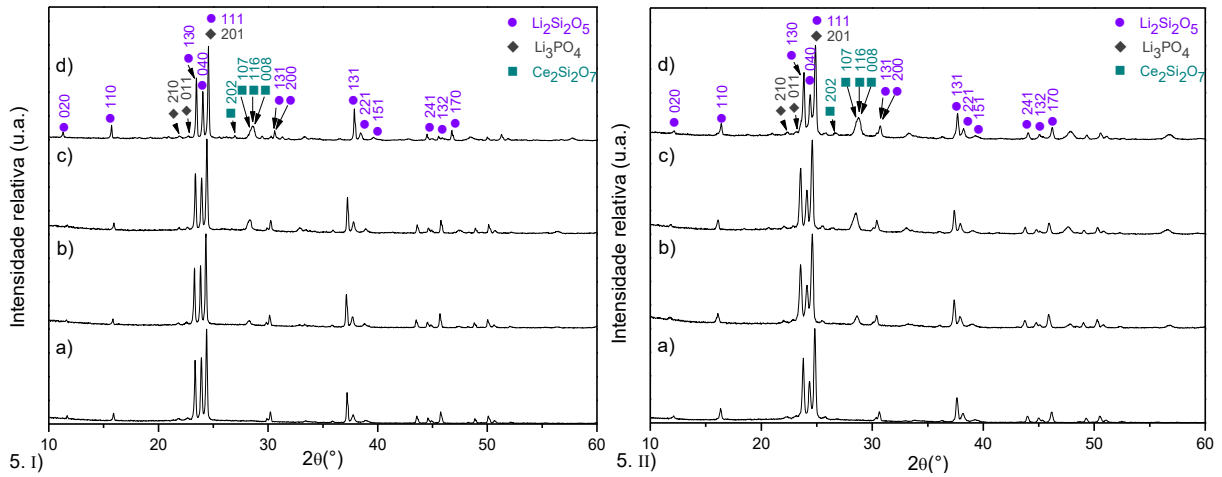


Figura 5: Difratogramas dos vitrocericos na condição de pós fragmentados (5.I) e submetidos a moagem de alta energia (5.II), onde: a) Controle CeO_2 ; b) 0,61% CeO_2 ; c) 1,22% CeO_2 ; d) 2,44% CeO_2

Em todas as amostras analisadas, a não ser no grupo de controle, antes e após o processamento por moagem de alta energia, há a presença da cristalização da fase de dissilicato de céria ($\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). A presença desta fase é incomum para o sistema estudado, contudo, os efeitos promovidos no sistema estudado ainda não são claros e ultrapassam os objetivos do presente trabalho.

A Figura 6 apresenta as quantificações das amostras após o tratamento térmico dos vitrocerâmicos, antes e após o processamento por moagem de alta energia.

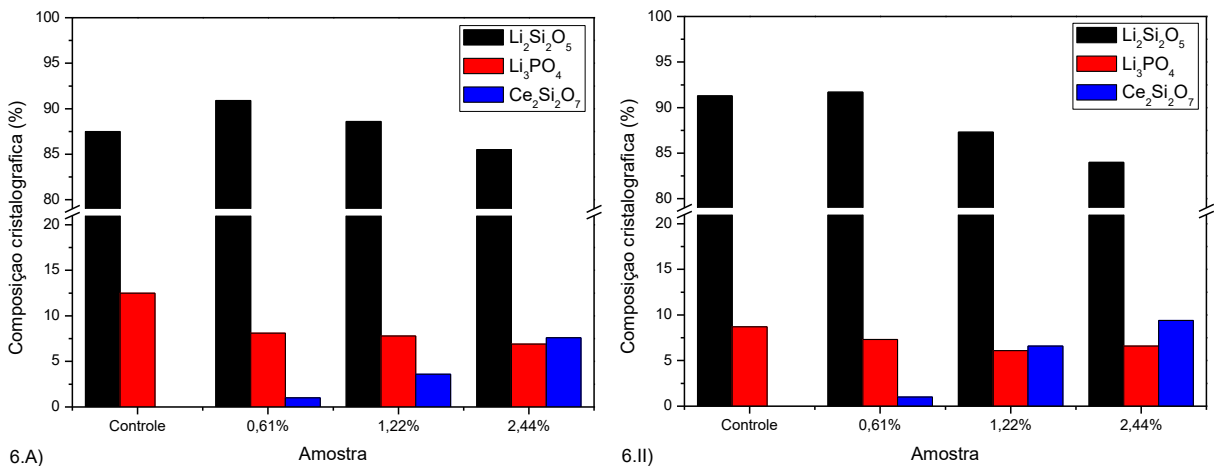


Figura 6: Composição cristalográfica dos vitrocericos na condição de pós fragmentados (6.I) e submetidos a moagem de alta energia (6.II)

Embora a tendência de evolução da composição cristalográfica nos pós fragmentados e moídos seja semelhante, os dados obtidos apontam para um nítido aumento da fração de fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nos pós submetidos a moagem de alta energia, em especial no grupo de controle, sem CeO_2 . Os vitrocerâmicos processados por moagem de alta energia ainda apresentaram uma redução do percentual de Li_3PO_4 e um maior percentual de fase $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, em todas as composições analisadas, embora ainda não seja clara a contribuição desta fase para as propriedades mecânicas do sistema.

CONCLUSÕES

A moagem de alta energia foi efetiva na redução do tamanho médio das partículas nos pós de partida analisados, induzindo um particulado de morfologia esférica composto por uma fração expressiva de finos nanométricos, em todas as composições analisadas. Não foi possível identificar a cristalização de nenhuma fase in situ, contudo, os pós submetidos a moagem de alta energia, após tratamento térmico a 830°C , apresentaram maiores frações de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ em sua composição do que os pós fragmentados, indicando que a proposta de maximização do fenômeno de cristalização pela superfície foi efetivo. Os pós de partida dopados com CeO_2 apresentaram ainda, após tratamento térmico, a cristalização de uma fase rica em céria, $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, fenômeno maximizado nos pós submetidos a moagem de alta energia, contudo, os efeitos reais da cristalização concorrente desta fase ainda não são claros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processo 132136/2018-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] I. C. Romero-Ibarra, J. O. Landeros. H. P. Microstructural and CO_2 chemisorption analyses of Li_4SiO_4 : Effect of surface modification by the ball milling process, *Thermochimica Acta*, 2013, V. 567, p. 118– 124.
- [2] S. E. Elsaka A. M. Elnaghy. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic, *Dental Materials*, 2016, V. 32, I. 7, p. 908-914
- [3] P. Goharian, A. Nematib, M. Shabanianc, A. A. fsharb. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, V. 356, I. 4–5, p. 208-214

- [4] T. Komatsu. Design and control of crystallization in oxide glasses *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, V. 428, I. 15, Pages 156-175
- [5] C. Chattopadhyay, K. S. N. Satish Idury, J. Bhatt, K. Mondal, B. S. Murty Critical evaluation of glass forming ability criteria, *Materials Science and Technology*, 2016, V.32, I.4, p. 380-400.
- [6] Y. Iqbal, W. E. Lee, D. Holland, P. F. James. Crystal nucleation in P₂O₅-doped lithium disilicate glasses. *Journal of Materials Science*, 1999, V. 34, I. 18, p. 4399–4411.
- [7] Gaddam, A., Fernandes, H. R., Tulyaganov, D. U., Ribeiro, M. J., Ferreira, J. M. F. The roles of P₂O₅ and SiO₂/Li₂O ratio on the network structure and crystallization kinetics of non-stoichiometric lithium disilicate based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, v. 481, p. 512–521.
- [8] M. Chatterjee, M. K. Naskar. Sol–gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source. *Ceramics International*, 2006, V. 32, I. 6, p. 623-632.
- [9] D. Cruz, S. Bulbulian. Synthesis of lithium silicate tritium breeder powders by a modified combustion method. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, V. 312, I. 2–3, p. 262-265.
- [10] E. Carella, M. T. Hernandez. High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis. *Ceramics International*, 2014, V. 40, I. 7, p. 9499-9508.
- [11] S. Huang, B. Zhang, Z. Huang, W. Gao, P. Cao. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass–ceramic. *Journal of Materials Science*, 2013, V.48, I. 1, p. 251-257.
- [12] A. Arvinda, A. Sarkara, V. K. Shrikhandea, A. K. Tyagib, G. P. Kothiyala. The effect of TiO₂ addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P₂O₅. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, V. 69, I. 11, p. 2622-2627.
- [13] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, V. 46, I. 1–2, p. 1-184.
- [14] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2013, V. 58, I. 4, p. 383-502.
- [15] H. Ghayour, M. Abdellahi, M. Bahmanpour. Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study. *Powder Technology*, 2016, V. 291, I. 1, p. 7-13.
- [16] Y. He1, G. J. Shiflet, S. J. Poon. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, V.43, I. 1, p. 83-91
- [17] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago. Formation of superionic crystals from mechanically milled Li₂S–P₂S₅ glasses. *Electrochemistry Communications*, 2003, V.5, I.2, p.111-114.
- [18] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, 1990, V. 21, I. 1, p. 2321:2333.
- [19] Hellenbrandt, Mariette. "The inorganic crystal structure database (ICSD)—present and future." *Crystallography Reviews* 10.1 (2004): p.17-22.
- [20] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, G. Nénert, The high score suite, *Powder Diffr.* 29 S2 (2014), S13.
- [21] R.J. Hill, C.J. Howard, Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987), p.467.
- [22] V. M. Fokin, M. L. F. Nascimento, E. D. Zanutto. Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, V. 351, I. 10–11, p. 789-794.