

CNEN/SP

ipen **Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares**

**OBTENÇÃO DE $MgB_4O_7:TR$ E $CaB_4O_7:TR$ PARA FINS
DOSIMÉTRICOS**

Odair de Oliveira Fernandes Filho e Letícia Lucente Campos

PUBLICAÇÃO IPEN 200

SETEMBRO/1988

SÃO PAULO

OBTENÇÃO DE $MgB_4O_7:TR$ E $CaB_4O_7:TR$ PARA FINS DOSIMÉTRICOS

Odaír de Oliveira Fernandes Filho e Letícia Lucente Campos

DEPARTAMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

E41.10

BORATES

CALCIUM COMPOUNDS

MAGNESIUM COMPOUNDS

THERMOLUMINESCENCE

THERMOLUMINESCENT DOSIMETRY

IPEN - Doc - 3068

Aprovado para publicação em 06/07/88.

Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

OBTENÇÃO DE $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:TR}$ E $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:TR}$ PARA FINS DOSIMÉTRICOS*

Odair O. Fernandes Filho¹ e Leticia Lucente Campos

RESUMO

A Dosimetria Termoluminescente (TLD) é largamente utilizada na monitoração pessoal e ambiental. Entre os vários materiais empregados para este fim, os que têm despertado maior interesse recentemente são os Tetraboratos de Magnésio e Cálcio ativados com elementos Terras Raras (TR). Este trabalho descreve os resultados preliminares no desenvolvimento de um método próprio de preparação para estes materiais, apresentando os resultados de curva de emissão TL, resposta TL em função da concentração do ativador, temperatura e tempo ideais para sinterização.

DOSIMETRIC $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:RE}$ AND $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:RE}$ OBTENTION

ABSTRACT

The Thermoluminescent Dosimetry (TLD) has been widely used in personnel and environmental monitoring. Among the several materials employed for this purposes, those which have attracted higher recently interest are the Magnesium and Calcium Tetraborates activated with Rare Earth (RE) elements. This work describes the preliminary results on the development of a proper method for the preparation of this materials, presenting the TL glow curves, variation of TL-signal as a function of activator concentration, temperature and time of sintering.

INTRODUÇÃO

A necessidade de se melhorar os sistemas de dosimetria, tendo em vista as várias áreas onde se aplicam hoje a radiação, tem levado a um grande desenvolvimento e uso de materiais dosimétricos nestes últimos anos.

Em geral, qualquer material que apresente ao menos uma propriedade física que varie com a dose absorvida de radiação pode ser utilizado como dosímetro. Os mais estudados são os sólidos inorgânicos, naturais ou

(*) Trabalho parcialmente apresentado na 40ª Reunião Anual da SBPC, 1988.

(1) Bolsista de Mestrado do CNPq.

produzidos em laboratório, que após serem irradiados apresentam a propriedade de emitir luz quando aquecidos. Este fenômeno é conhecido como termoluminescência.

Recentemente o interesse nos materiais termoluminescentes (TL) tem aumentado, não somente na área de aplicações dosimétricas mas também como instrumento na Física do Estado Sólido; datação de cerâmicas em Arqueologia; estudos de datação Geológica; controle de qualidade de vidros, cerâmicas e semicondutores; estudos de materiais lunares; etc.

Dentre os muitos materiais TL já estudados^(8,12) podemos destacar o CaF_2 , BeO , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e, principalmente, o CaSO_4 e o LiF que são os mais utilizados rotineiramente. No entanto, estes materiais ainda não são ideais, pois por exemplo, o LiF , embora apresente uma baixa dependência com a energia do fóton incidente, possui uma sensibilidade menor quando comparado com outros materiais e um espectro complexo (aproximadamente 10 picos entre 25 e 400°C), e o CaSO_4 , que apresenta uma curva TL simples e alta sensibilidade, possui uma resposta com alta dependência com a energia do fóton incidente, o que torna necessário o emprego de filtros para a sua utilização.

Com a intenção de se obter novos materiais, estudos mais recentes têm sido dirigidos para compostos como o Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7) e o de Cálcio (CaB_4O_7) que apresentam vantagens tais como:

- Alta sensibilidade;
- Produção relativamente simples e barata;
- Curva de emissão TL com picos a altas temperaturas;
- Boa reprodutibilidade;
- Não são higroscópicos, como o LiB_4O_7 ;
- Possibilidade de utilização em campos de radiação-X, beta, gama e também para nêutrons térmicos (devido a presença do Boro).

Em 1977, Paűn et al⁽⁷⁾ publicaram estudos de caracterização de alguns tetraboratos de elementos alcalinos-terrosos $\text{MB}_4\text{O}_7:\text{A}$, onde:

M = Mg, Ca, Sr e Ba

A = Sm, Ce, Mn, Zn, Pb, Ag, Li, Na, K e Cs;

indicando como materiais promissores na utilização em dosimetria o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Sm}$, o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$, o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$, o $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ e o $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Sm}$.

O Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7) possui um número atômico efetivo aproximadamente igual a 8,0, parecido com o do tecido humano mole⁽⁸⁾.

Lakshmanan et al⁽⁵⁾ descreveram resultados preliminares no desenvolvimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, indicando uma curva TL simples com pico dosimétrico próximo a 200°C e outro menor próximo a 300°C; alta sensibilidade TL; baixa dependência energética e ampla região linear na medida de doses. Observou porém alto decaimento no sinal TL após estocagem a temperatura ambiente (decaimento térmico).

Prokić^(9,10,11) desenvolveu estudos com o MgB_4O_7 ativados com Tm, Dy, Tb, Yb, Ce, Eu e Sm observando uma maior eficiência naqueles ativados com Tm e Dy. Destacou também, a utilização de um segundo ativador, no papel de sensibilizador, aumentando a resposta TL de 7 a 10 vezes, e a utilização de técnica farmacêutica na prensagem de pastilhas. O material final apresentou uma curva de emissão TL com pico dosimétrico próximo de 210°C. Descreveu ainda, um decaimento térmico de aproximadamente 10% após 60 dias de estocagem, utilizando-se um pré-aquecimento antes das leituras TL.

Driscoll et al⁽¹⁾ compararam as características do material descrito acima com os demais materiais TL rotineiramente utilizados, encontrando por exemplo, uma sensibilidade 7 vezes superior e um mínimo detectável 10 vezes menor em relação ao LiF:Mg,Ti . Observou ainda, a necessidade de um aquecimento antes da leitura para diminuir o decaimento térmico, a variação da sensibilidade entre as séries de pastilhas examinadas e um significativo decaimento do sinal TL devido à luz.

Szabó et al⁽¹³⁾ também testaram este mesmo material, notando um

significante decaimento do sinal TL devido à luz ambiente.

O Tetraborato de Cálcio (CaB_4O_7) possui um número atômico efetivo próximo de 15,0, parecido com o do tecido ósseo⁽⁸⁾.

Fukuda et al^(2,3,4) têm investigado as características CaB_4O_7 vítreo e sinterizado, ativados com Cu, Dy, e Eu, tendo as amostras resultantes apresentado um único pico próximo 150°C para o $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ vítreo, e 3 picos em temperaturas diferentes, conforme o ativador e processo de sinterização utilizados, para o CaB_4O_7 sinterizado.

Este trabalho, tendo em vista as vantagens já descritas, tem por objetivo o desenvolvimento de um método de preparação do MgB_4O_7 e do CaB_4O_7 ativados com Terras Raras, bem como o estudo de suas propriedades dosimétricas e a obtenção de uma técnica de compactação de pastilhas para facilitar sua manipulação rotineira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os principais reagentes utilizados nas preparações foram:

- Óxido de Magnésio P.A. - Merck;
- Ácido Bórico Cristalino P.A. - Merck;
- Carbonato de Cálcio P.A. - Merck;
- Óxido de Disprósio 99,999% - Research Chemicals - NCA.

A - Tetraborato de Magnésio

A preparação do material foi feita pela via úmida⁽⁵⁾, misturando-se os reagentes de partida com uma solução diluída de Ácido Nítrico em um béquer de teflon. O material resultante foi seco em estufa e então sinterizado a temperatura adequada utilizando-se cadinho de platina. Posteriormente o material foi resfriado rapidamente à temperatura ambiente.

A proporção de $\text{MgO-H}_3\text{BO}_3$ foi calculada levando-se em consideração o diagrama de fases $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ ⁽⁶⁾ da figura 1, e a quantidade de ativador calculada em porcentagem molar em relação ao cátion hospedeiro (Mg^{+2}).

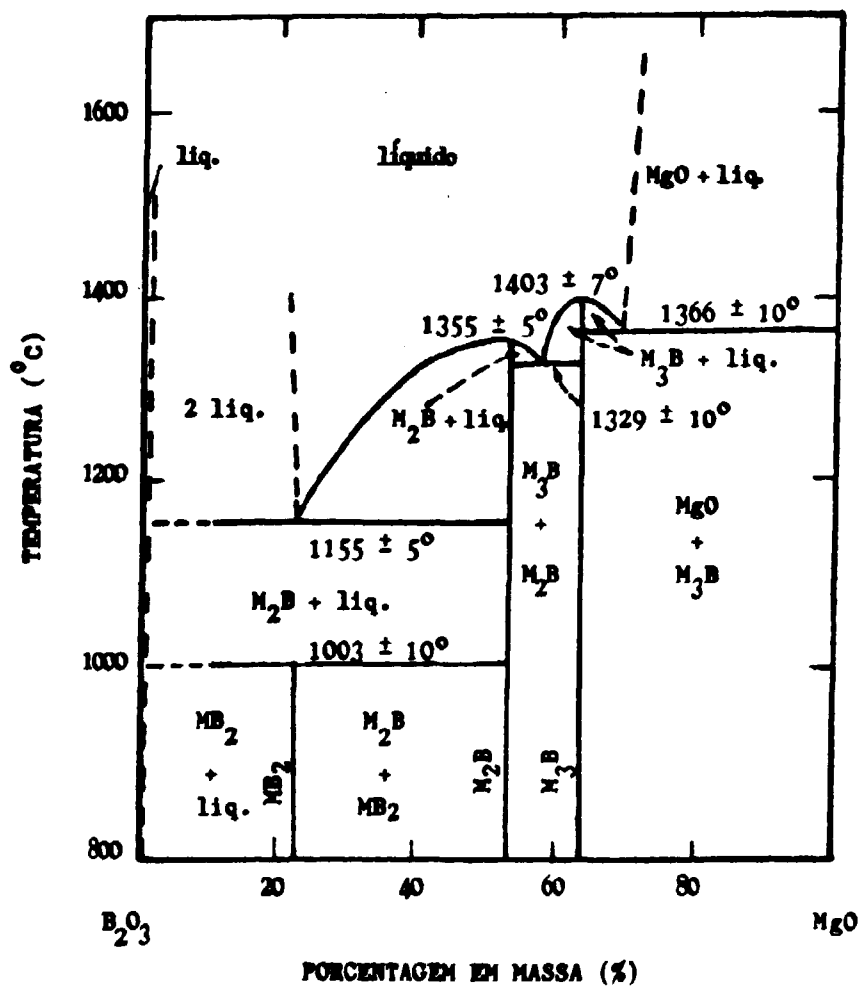
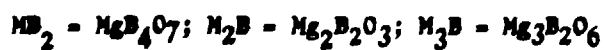


Figura 1: Diagrama de fases do sistema B_2O_3 - MgO



A sensibilidade do material foi estudada expondo-se uma amostra deste à radiação gama do ^{60}Co . A resposta TL foi obtida com a utilização de um leitor da Harshaw Chemical Co., modelo 2000 A/B com uma taxa de aquecimento de $9,2^\circ\text{C/s}$, fluxo de N_2 de 4 l/min e intervalo de integração entre 50 e 360°C .

A resposta TL em função da concentração do ativador foi determinada variando-se a concentração do ativador entre 0,05 e 0,5% em moles.

A obtenção da melhor temperatura e tempo de sinterização foi realizada variando-se inicialmente a temperatura de tratamento térmico entre 500 e 1100°C para um tempo fixo de 1 hora e depois, fixando-se a temperatura e variando-se o tempo do tratamento térmico entre 0,5 e 3,0 horas, sempre utilizando amostras com uma mesma concentração de ativador.

Com o intuito de facilitar o manuseio do material durante o estudo de suas características dosimétricas, foram compactadas pastilhas. Inicialmente optou-se pela compactação a frio, com posterior sinterização do material puro. Contudo as pastilhas resultantes não apresentaram resistência mecânica satisfatória. Posteriormente partiu-se para a utilização de Teflon como agregante. Pastilhas, contendo 50 mg da mistura cada uma, foram compactadas sendo então sinterizadas a 400°C por 1,5 horas.

B - Tetraborato de Cálcio

O método de preparação foi praticamente o mesmo utilizado para o MgB_4O_7 sendo a proporção dos reagentes iniciais calculada segundo o diagrama de fases $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ da figura 2⁽³⁾.

A variação da resposta TL em função da concentração do ativador foi obtida para o material vítreo - fusão a 1000°C durante 2 horas - e para o material sinterizado - tratamento térmico a 850°C durante 2 horas, variando-se a concentração do ativador entre 0,1 e 0,6% em moles.

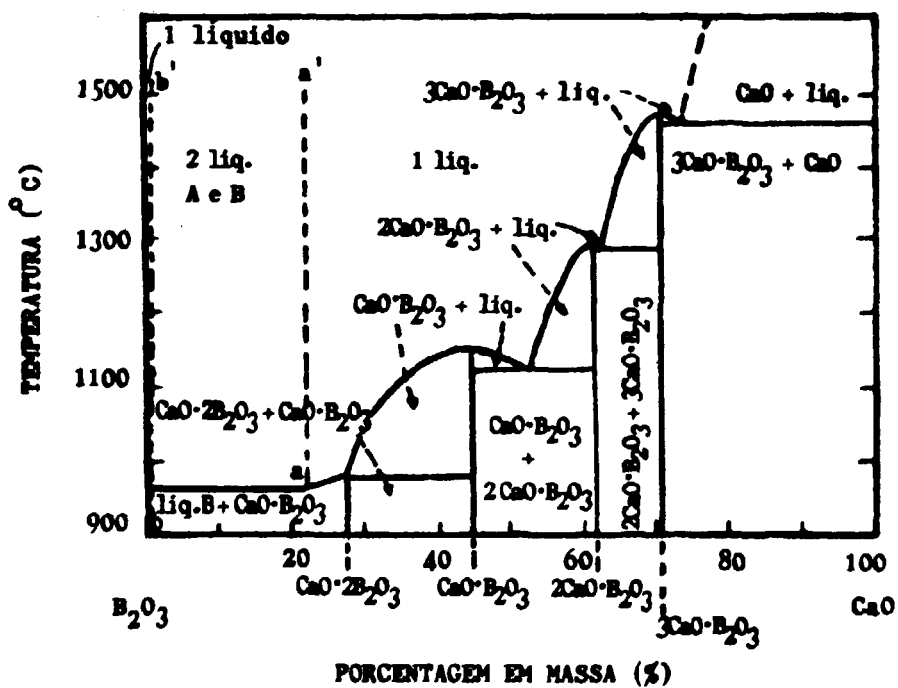


Figura 2: Diagrama de fases do sistema B_2O_3 - CaO

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A - Tetraborato de Magnésio

Curva de emissão TL:

A figura 3 apresenta as curvas de emissão TL típicas para as amostras na forma policristalina e de pastilha. Na amostra em forma de pó, o pico dosimétrico aparece a temperatura aproximada de 120°C e outros picos de menor intensidade podem ser notados na região de 260°C . Já para as pastilhas, o pico dosimétrico aparece próximo a 180°C e os demais próximos a 340°C .

O deslocamento observado entre as temperaturas dos picos no material na forma de pó e nas de pastilhas pode ser explicado considerando-se o melhor contato térmico existente entre a prancheta do aparelho leitor e o material na forma de pó.

Resposta TL em função da concentração do ativador:

A concentração ótima para o ativador Disprósio obtida foi de 0,35% em moles, como pode ser visto na figura 4. Além disso, nenhum deslocamento considerável na temperatura do pico dosimétrico foi observado com o aumento de concentração de Disprósio, o que está de acordo com a literatura⁽⁷⁾.

Condições de Sinterização:

Partindo-se de uma mesma preparação de amostra (0,35% em moles) o estudo de variação da temperatura (figura 5) e tempo de sinterização (figura 6) demonstrou um máximo de sensibilidade com tratamento térmico de 1000°C durante 1 hora.

B - Tetraborato de Cálcio

Curva de emissão TL:

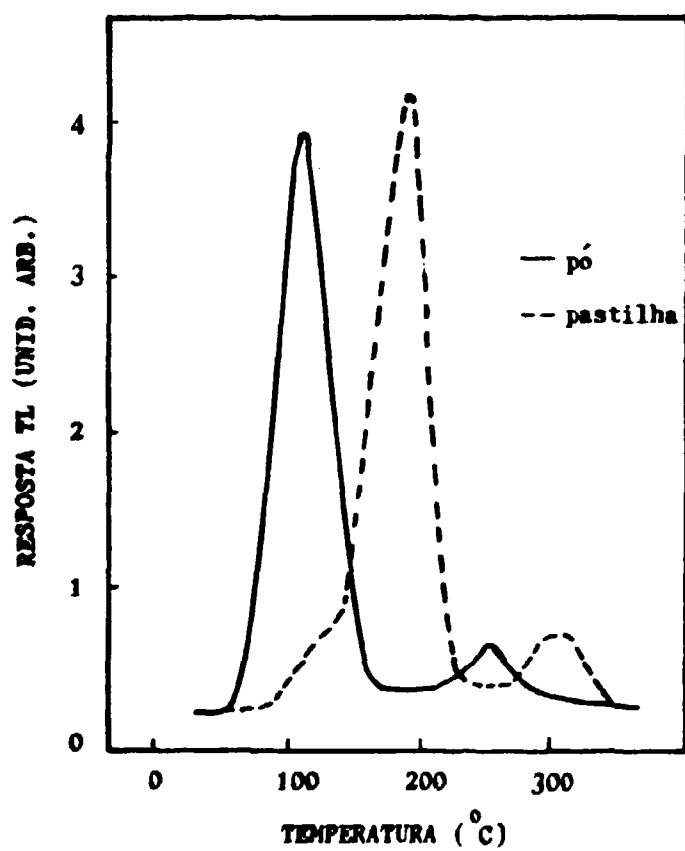


Figura 3: Curva de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$

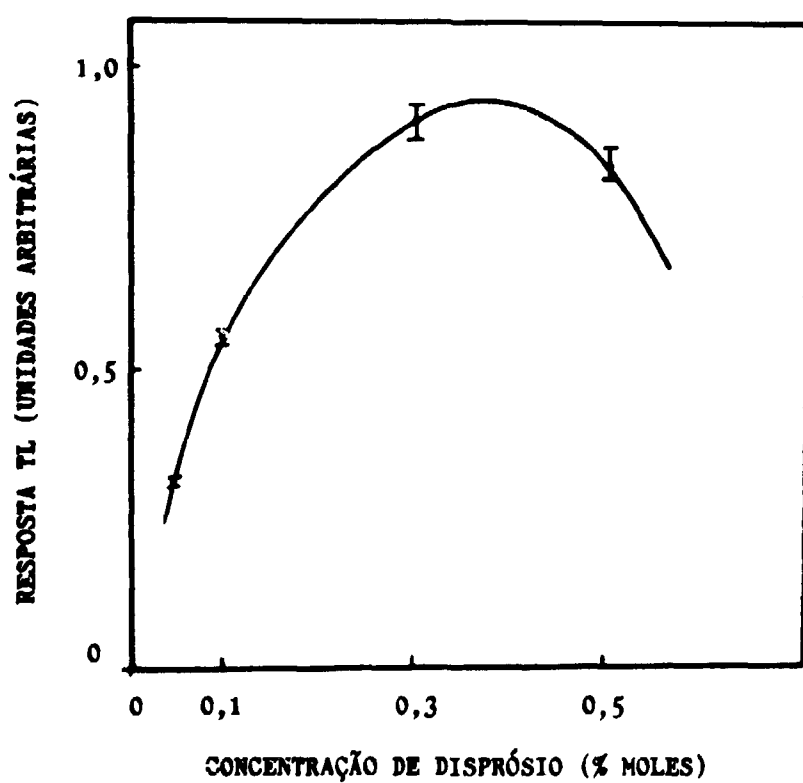


Figura 4: Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função da concentração do ativador

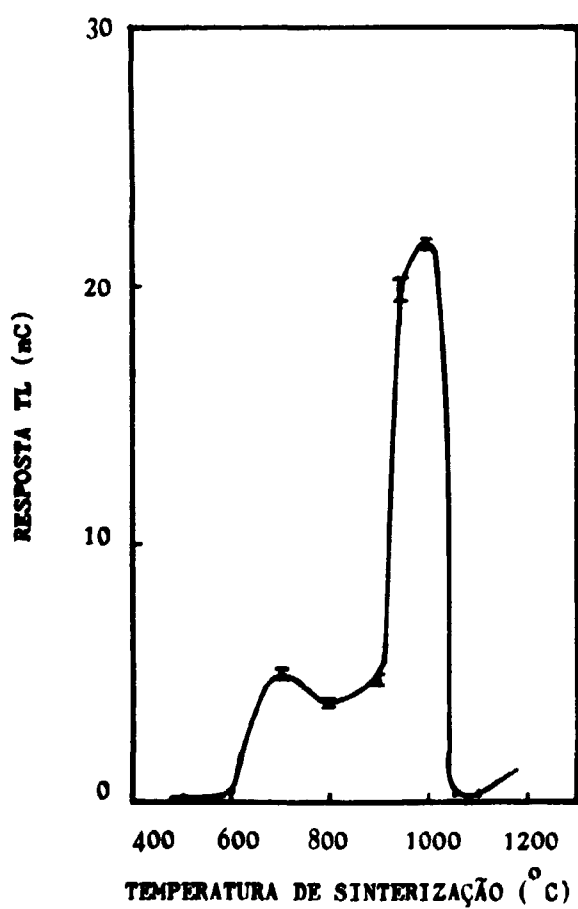


Figura 5: Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função da temperatura de sinterização ($t = 1\text{h}$)

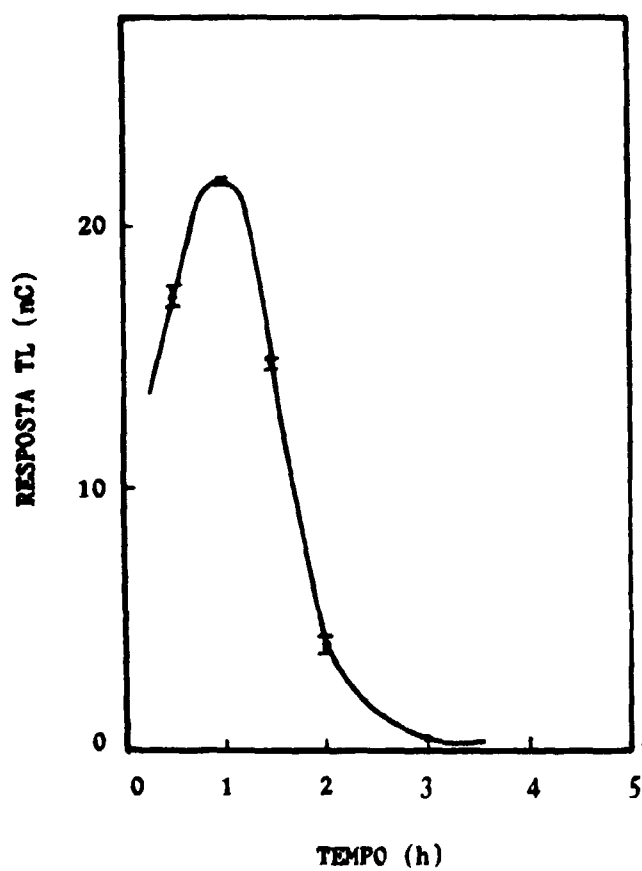


Figura 6: Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função do tempo de sinterização ($T = 1000^\circ\text{C}$)

A partir do método de preparação citado anteriormente, foram obtidos 3 tipos diferentes de materiais:

- $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ vítreo - fusão a 1000°C durante 2 horas;
- $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ sinterizado - tratamento térmico a 850°C durante 2 horas, material resultante - policristalino;
- $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ devitrificado - tratamento térmico a 800°C durante 1 hora no CaB_4O_7 vítreo, que resultou um material policristalino (devitrificação à temperatura abaixo da fusão).

As curvas de emissão TL típicas destes 3 materiais são apresentadas na figura 7. O material vítreo apresentou um pico único a uma temperatura próxima de 100°C , o sinterizado e o devitrificado apresentaram 3 picos na mesma região, ou seja, um pico de 80°C , outro em 180°C e um último em 340°C . Destes pode-se destacar o $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ sinterizado que apresenta um pico de maior intensidade (dosimétrico) à temperatura de 180°C , região considerada ótima para fins de dosimetria.

Reposta TL em função da concentração do ativador:

Do mesmo modo que para o MgB_4O_7 , foi estudado o efeito da concentração do ativador na resposta TL dos CaB_4O_7 vítreo e sinterizado (figura 8).

A resposta TL do material sinterizado foi no mínimo 10 vezes maior do que a do vítreo, para a mesma concentração. O máximo de resposta TL apareceu em concentração de 0,5% em moles para o material vítreo e em 0,4% para o sinterizado.

CONCLUSÕES

Como já foi citado o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ apresenta características desejáveis a um dosímetro TL pessoal, e como tal está sendo utilizado a vários anos na Iugoslávia⁽¹¹⁾. O $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ seria uma alternativa para

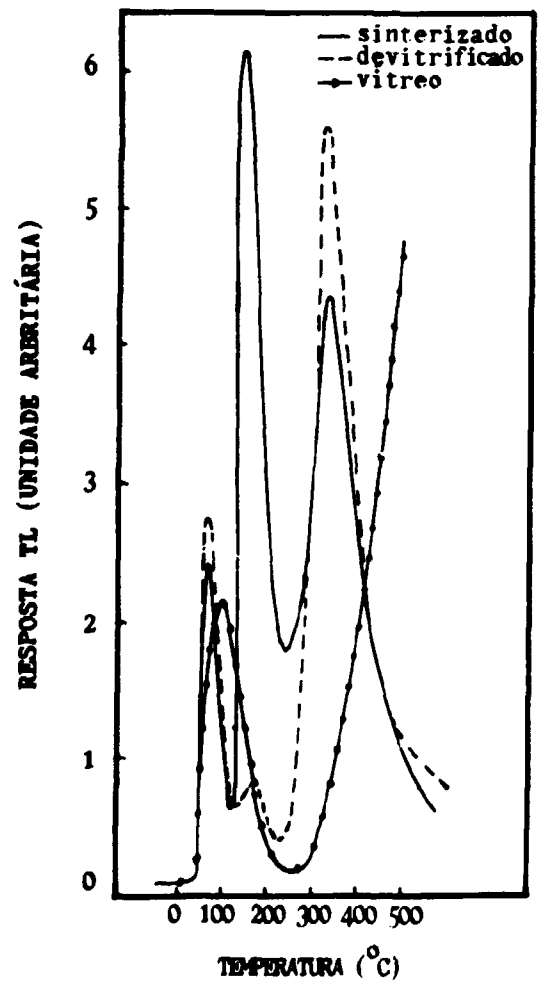


Figura 7: Curva de emissão TL do $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$

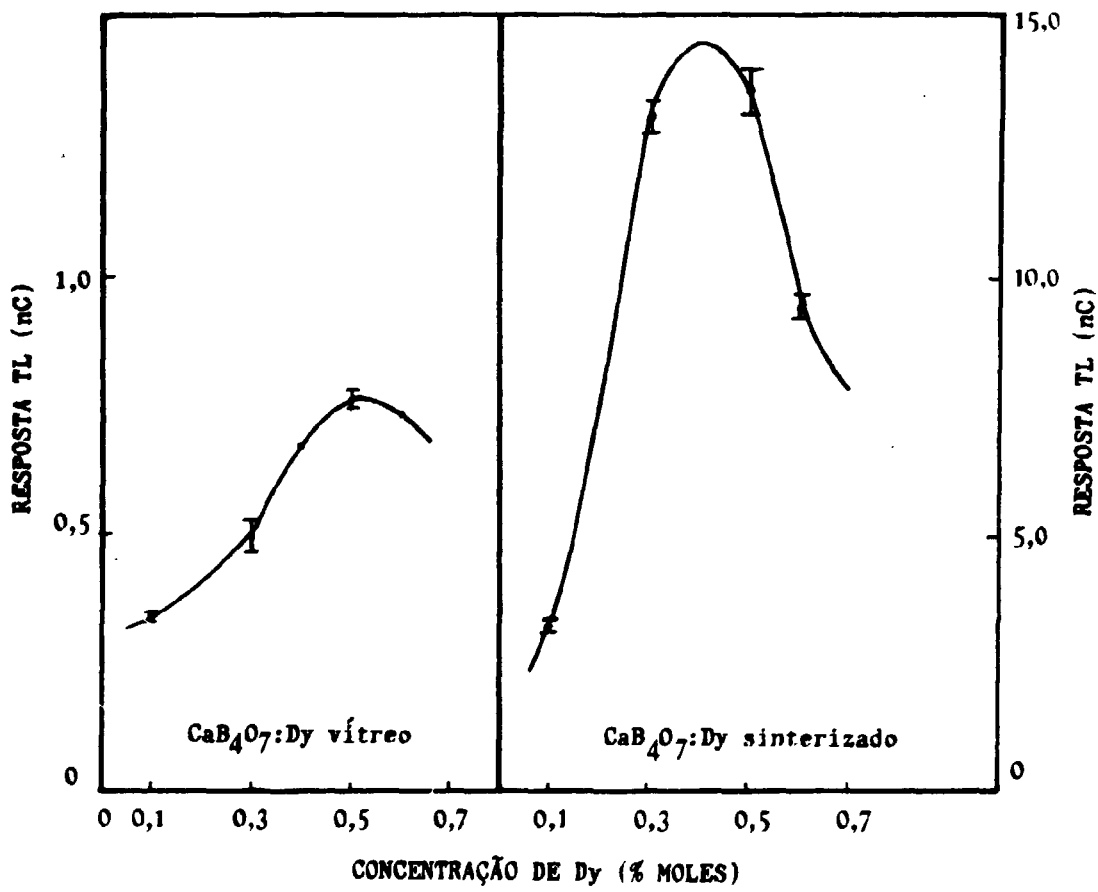


Figura 8: Resposta TL do CaB₄O₇:Dy em função da concentração do ativador

dosimetria ambiental.

Os resultados obtidos até aqui neste trabalho, estão de pleno acordo com os encontrados na literatura, o que é sem dúvida encorajador para novos e aprofundados estudos.

É importante salientar o desenvolvimento de uma metodologia nacional, o que diminui em muito os custos operacionais, numa área que se desenvolve rapidamente em todo o mundo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao colega Luiz Antonio Ribeiro da Rosa pelas valiosas discussões e leitura do manuscrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DRISCOLL, C.M.H.; MUNDY, S.J.; ELLIOT, J.M. Sensitivity and fading characteristics of thermoluminescent magnesium borate. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1 (2): 135-7, 1981.
2. FUKUDA, Y. & TAKEUCHI, N. Thermoluminescence in calcium borate containing Copper. *J. Mater. Sci. Lett.*, 4: 94-6, 1985.
3. FUKUDA, Y.; MIZUGUCHI, K.; TAKEUCHI, N. Thermoluminescence in sintered $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ and $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Eu}$. *Radiat. Prot. Dosim.*, 17: 397-401, 1986.
4. FUKUDA, Y. & TAKEUCHI, N. Thermoluminescence in $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:EuCl}_4$. *J. Mater. Sci. Lett.*, 5: 379-80, 1986.
5. LAKSHMANAN, A.R.; CHANDRA, B.; PRADHAN, A.S.; BHATT, R.C. Development of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ TLD phosphor. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 37 (6): 377-82, 1979.
6. MIYAGAWA, S.; HIRANO, S.; SOMIYA, S. Phase diagram of the $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ system. *J. Amer. Ceram. Soc.* 53(2):97-100, 1970.

7. PAŮN, J.; IOZSA, A.; JIPA, S. Dosimetric characteristics of alkaline earth tetraborates radiothermoluminescent detectors. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 28 (5-6): 411-21, 1977.
8. PORTAL, G. Review of the principal materials available for thermoluminescent dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, 17: 351-7, 1986.
9. PROKIĆ, M.S. Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4:\text{Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy/Tm}$ sintered thermoluminescent dosimeters. *Nucl. Inst. Met.*, 175: 83-6, 1980.
10. PROKIĆ, M.S. New sintered thermoluminescent dosimeters for personnel and environmental dosimetry. *Health Phys.*, 42 (6): 849-55, 1982.
11. PROKIĆ, M.S. Magnesium borate in TL dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, 17: 393-6, 1986.
12. RANOGAJEC-KOMOR, M. & OSVAY, M. Dosimetry characteristics of different TL phosphors. *Radiat. Prot. Dosim.*, 17: 379-84, 1986.
13. SZABÓ, P.P.; PRADHAN, A.S.; CHANDRA, B. Some dosimetric parameters of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ sintered pellets and $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon discs - a comparative study. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 35 (5): 415-7, 1984.