

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS DE BÁRIO.

F.F.Sene, J.R. Martinelli e L.Gomes

e-mail:ffsene@net.ipen.br

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C.P. 11049 Pinheiros - CEP 05422-970-São Paulo - SP – Brasil

### RESUMO

Vidros niobofosfatados de bário com composições variadas foram obtidos a partir da fusão de  $P_2O_5$  -  $Nb_2O_5$  - BaO -  $K_2O$  à  $1,350^\circ C$ , utilizando-se um forno de indução eletromagnética e um sistema apropriado para homogeneização do fundido. O lingotamento deste material na forma de blocos foi realizado sobre uma placa de aço delimitada por barras do mesmo material. Tratamentos de recozimento foram realizados à  $450^\circ C$  durante 2 horas. Medidas de difratometria de raios X e análises térmicas diferenciais comprovaram a existência do estado amorfo do material. Observou-se que tanto  $P_2O_5$  como  $Nb_2O_5$  atuam como formadores da estrutura vítrea. A adição de BaO implica na redução da temperatura máxima de cristalização (na faixa de  $635^\circ C$  a  $780^\circ C$ ) e da temperatura de fusão da fase cristalina ( $825^\circ C$  a  $950^\circ C$ ) formada durante o reaquecimento do material. A maioria das composições estudadas formam vidros apenas quando resfriadas rapidamente. Determinou-se uma composição específica que permite a obtenção de estruturas amorfas mesmo quando a velocidade de resfriamento segue a inércia do forno. Vidros com transparência ótica foram obtidos e não apresentam bandas de absorção ótica na faixa de 400 – 2500nm. Uma forte absorção foi observada para comprimentos de onda inferiores a 380nm.

Palavras-chaves: vidros, fosfato, nióbio, bário.

## INTRODUÇÃO

Vidros a base de fosfato têm sido investigados desde a década de 40 impulsionados pela demanda por materiais óticos transparentes, que apresentassem alta absorção de raios X e  $\gamma$ <sup>(1)</sup>. No entanto a baixa durabilidade química destes materiais limitava suas aplicações. Observou-se então que a adição de óxidos modificadores proporcionavam um aumento da durabilidade química destes materiais.

A adição de ferro em vidros a base de fosfato, contendo chumbo, promove o aumento da durabilidade química e reduz a taxa de corrosão em meios aquosos, suficientemente para possibilitar o uso destes materiais como meio imobilizador de rejeitos radioativos de média e alta intensidade<sup>(2)</sup>. Inúmeros trabalhos foram então realizados procurando explorar as vantagens deste material, tais como a baixa temperatura de processamento e baixa viscosidade do fundido<sup>(3,4)</sup>. No entanto, algumas dificuldades tem sido impostas para sua aplicação nos processos de vitrificação de rejeitos, tais como a incompatibilidade com os processos já desenvolvidos para os vidros borossilicatos e os limites dimensionais para se manter a estrutura amorfa destes materiais<sup>(5,6)</sup>.

A substituição de ferro por índio ou escândio mostrou-se bastante promissora para obter vidros óticos transparentes na região do visível, e que apresentam alto índice de refração ( $n=1.75$  a  $1.83$ ) nesta região, e dispersão moderada<sup>(7)</sup>. No entanto, ainda manteve-se a adição de PbO. A durabilidade química destes materiais é relativamente boa e possibilita a obtenção de fibras óticas e matrizes para novos *lasers*<sup>(8)</sup>. *Lasers* de vidros fosfatos contendo Nd foram desenvolvidos e apresentam várias vantagens<sup>(9)</sup>. Estes *lasers* já estão disponíveis comercialmente.

A adição de óxido de nióbio em formadores vítreos fosfatos foi investigada anteriormente, com a finalidade de se obter materiais com boa qualidade ótica e durabilidade química. Diferentes composições foram preparadas por fusão em forno de indução e posteriormente caracterizadas<sup>(10)</sup>. Em todas as composições manteve-se a adição de PbO como modificador. Estes vidros apresentam alta resistência à cristalização, associadas a presença de unidades O-Nb-O e alta resistência química associada à presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aplicações de vidros niobofosfatos tem sido investigadas tais como guias de ondas óticas planares fabricados por troca iônica<sup>(11)</sup>.

No presente trabalho promoveu-se a substituição de PbO por BaO. Vidros niobofosfato contendo BaO e K<sub>2</sub>O, como modificadores, foram sintetizados em

diferentes composições, e caracterizados por difratometria de raios X, análise térmica diferencial (ATD), picnometria à gás, e absorção ótica.

## PARTE EXPERIMENTAL

Pós de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{BaCO}_3$  foram pesados e misturados à seco em diferentes concentrações. A tabela I mostra a composição molar final esperada para os compostos, após o processamento. No presente trabalho as composições finais serão definidas pelas letras PNBK, referentes aos constituintes  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , seguido do valor em mol %. Desta forma a composição 1 será expressa como PNBK 30-30-10-30.

Tabela I. Composição final esperada em mol %

Código da Composição/ Composto	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{BaO}$	$\text{K}_2\text{O}$
1	30	30	10	30
2	30	20	20	30
3	30	30	30	10
4	30	40	10	20
5	30	10	40	20
6	30	05	45	20

O material foi fundido em um forno de indução utilizando um cadinho de alumina e um cadinho de grafita externamente, afim de assegurar o auto-aquecimento do sistema a partir da temperatura ambiente. Utilizou-se também um sistema giratório para promover a homogeneização do fundente. Foi mantida uma atmosfera de argônio em todo o sistema, para preservar o cadinho de grafita. O material foi inicialmente aquecido até  $450^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , sendo mantido nesta temperatura durante 10min para a conversão de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  em  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A seguir, o material foi aquecido até  $1300^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , onde ocorreu a fusão dos componentes. O material foi homogeneizado e mantido nesta temperatura durante 30min. Finalmente, o material foi vertido em um molde de aço inoxidável, conformado através do contato com uma haste, também de aço inoxidável sobre sua superfície superior, removido do molde, e imediatamente tratado à  $480^\circ\text{C}$  em ar durante 2h (metodologia 1). Algumas amostras foram apenas vertidas em moldes de aço inoxidável, sem contato com a superfície superior (metodologia 2) e recozidos.

Amostras foram preparadas para difratometria de raios X, moendo-as em um almofariz de ágata. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker-AXS modelo D8-Advance. Utilizou-se radiação Cu K $\alpha$ , varrendo-se de 10 a 120° a uma velocidade de 2°/min.

Amostras foram preparadas para análises térmicas diferenciais (ATD), em almofariz de ágata. Pós foram selecionados após passagem em uma peneira de aço de 48 mesh. Utilizou-se pós com tamanhos de partícula menores que 300 $\mu$ m para estas análises. As análises foram realizadas em um instrumento Netzsch modelo STA 490, utilizando-se um fluxo de ar sintético, e aquecendo-se até 1000°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Amostras foram também preparadas para absorção ótica, partindo-se de pequenos tarugos, lixando-os com partículas de SiC com granulometria de 1000 mesh sobre um vidro comercial, lavando-as a seguir em água com o auxílio de ultra-som, polindo-as com pasta de diamante de 15 $\mu$ m e 6 $\mu$ m em uma politriz Panambra modelo Pan Tec. A seguir as amostras foram lavadas em água destilada também com o auxílio de ultra-som e finalmente secas ao ar.

Foram realizadas medidas de picnometria à gás hélio, utilizando-se um picnômetro Micromeritics modelo 1305, afim de se determinar a densidade das amostras.

Medidas de absorção ótica foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Cary/Olis modelo 17D, na região entre 200nm e 2500nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Métodos de preparação de amostras.

A metodologia de conformação 1 apresenta uma velocidade de resfriamento superior em relação à metodologia 2, pois permite uma área de contato maior e mais homogênea, evitando a solidificação na forma de gotas. Amostras obtidas pela metodologia 2 são opacas e brancas para a maioria das composições avaliadas, apresentando indícios de cristalização, com exceção dos materiais com composição 3. A metodologia 1 possibilitou a obtenção de amostras transparentes à luz visível de cor amarelada e livre de bolhas para composições de 1 a 4. Outras composições foram testadas mas os resultados indicam que houve cristalização. A velocidade de resfriamento e a composição são os principais fatores para a formação de um vidro.

Na metodologia 2, a velocidade de resfriamento é menor, permitindo a mobilização e rearranjo molecular (nucleação e crescimento de cristais) e na metodologia 1 a velocidade de resfriamento é maior, dificultando a mobilização molecular e levando a estruturas vítreas.

#### Caracterização através de Análise Térmica Diferencial.

A Figura 1.a) apresenta a curva de análise térmica diferencial para uma amostra com composição PNBK-30-20-20-30. Este material apresentou dois picos exotérmicos que podem estar associados a duas fases cristalinas distintas. As temperaturas de cristalização da primeira e segunda fase e de fusão da primeira fase são 635°C, 780°C e 824°C, respectivamente. O erro destas medidas é de 1% do valor determinado. Curvas semelhantes foram obtidas para amostras opacas (brancas) (Fig 1.b), mas os resultados da difratometria de raios X, apresentados posteriormente, permitirão identificar a presença da fase cristalina e vítrea neste material antes de serem submetidas à ATD.

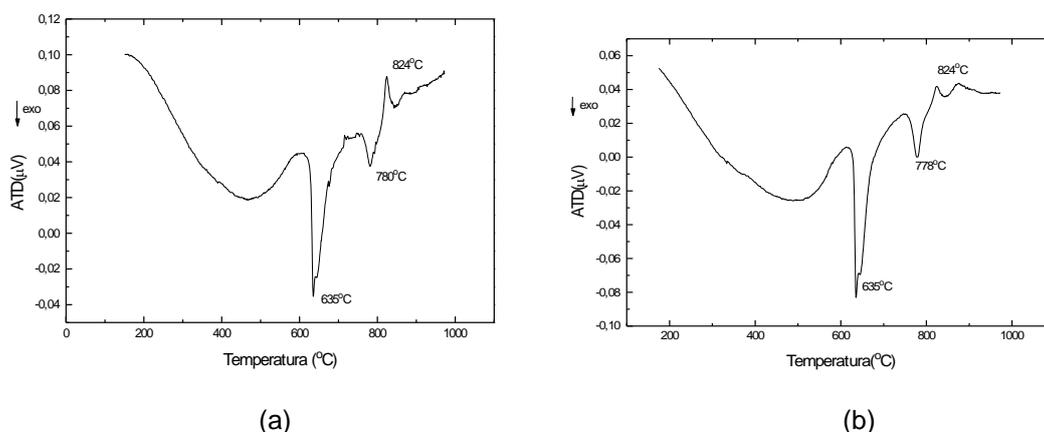


Figura 1- Curvas ATD para: a) a superfície e b) o interior do vidro PNBK-30-20-20-30.

A Figura 2 apresenta as curvas de análise térmica diferencial para o vidro PNBK-30-30-10-30 resfriado pela metodologia 1 (Fig. 2 a) e resfriado no cadinho de alumina utilizado para fusão do material (resfriamento lento) (Fig 2b). O vidro resfriado rapidamente apresentou um pico exotérmico a 703°C associado a formação de uma fase cristalina. Este resultado foi reproduzido para outra amostra de mesma composição. O vidro resfriado lentamente não apresentou picos relacionados com cristalização. Isto é um indício de que este material já continha fases cristalinas. Não foram detectados picos endotérmicos que poderiam ser evidências da fusão de fases cristalinas. A fusão da fase cristalina presente deve estar acima da temperatura

máxima desta análise (950°C). Comparando-se as curvas das Figuras 1 a e 2.a, nota-se que reduzindo-se o teor de BaO e em conseqüência aumentando-se o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a temperatura de cristalização assume maiores valores. Este fato deve estar relacionado com a participação do BaO como modificador na estrutura amorfa, atuando na viscosidade e facilitando a nucleação de fases cristalinas.

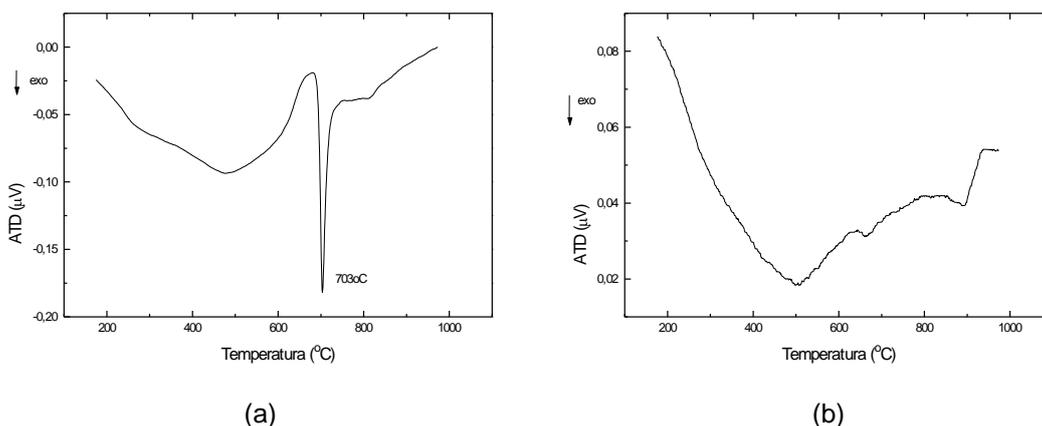


Figura 2 – Curva DTA para o material com composição PNBK 30-30-10-30 resfriado com diferentes velocidades: a) maior e b) menor.

A composição PNBK 30-30-30-10 permitiu a formação de vidros mesmo quando resfriada lentamente. A Figura 3 apresenta a curva de análise térmica diferencial para uma amostra resfriada pela metodologia 1 (formato de lâmina). A análise realizada para a amostra resfriada pela metodologia 2 (formato de gota), apresentou resultados semelhantes.

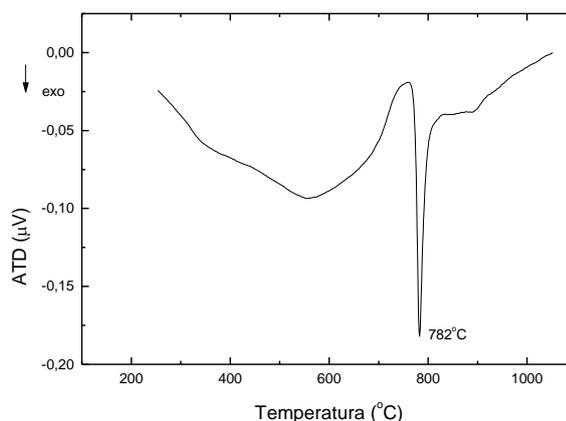


Figura 3 – Curva ATD para uma amostra do tipo PNBK 30-30-30-10 obtida pela metodologia 1 (formato de lâmina)

Em nenhum dos vidros obtidos foi possível identificar a temperatura de transição vítrea utilizando a técnica de ATD. A análise dilatométrica e a Calorimétrica Diferencial por Varredura (CDA) são técnicas térmicas alternativas e serão utilizadas posteriormente.

#### Difratometria de Raios X.

A difratometria de raios X possibilitou a caracterização das amostras em 3 tipos: A) totalmente amorfas, B) parcialmente amorfas (características vitro-cerâmica) e C) predominantemente cristalinas.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X para amostras com composição PNBK 30-20-20-30 resfriadas pela: a) metodologia 2 e b) metodologia 1, respectivamente. A amostra resfriada utilizando-se a metodologia 2 apresenta fases cristalinas e fases amorfas que estão relacionados com os picos e halos presentes no difratograma e pode ser classificada como tipo B. A amostra resfriada pela metodologia 1 apresenta somente fases amorfas ou estruturas com orientação apenas de curta distância, que estão relacionadas com os halos (1 e 2) presentes no difratograma e pode ser classificada como tipo A. O halo identificado pelo número 1 nestas Figuras, está associado à formação das estruturas de  $Ba_4O(PO_4)_2$  e  $NbPO_5$  e o halo 2 está associado apenas à formação da estrutura de  $Ba_4O(PO_4)_2$ .

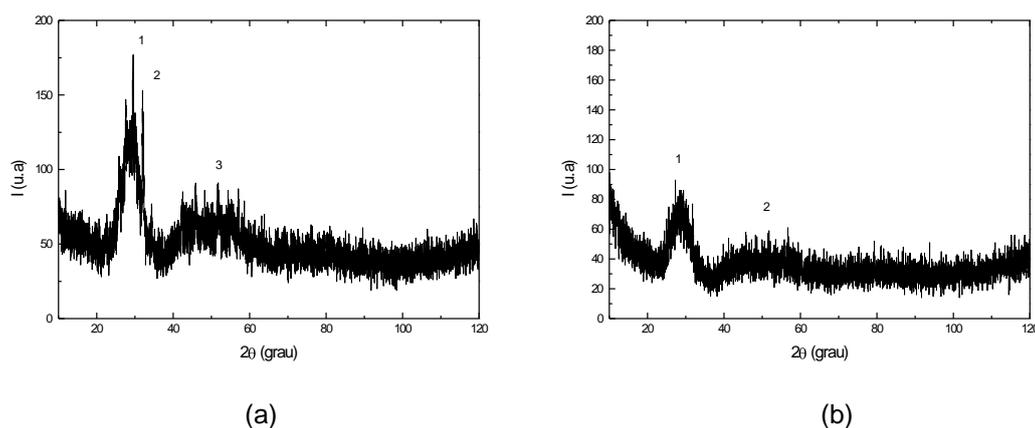


Figura 4 – Difratogramas para amostras da composição PNBK 30-20-20-30 resfriadas pela:  
a) metodologia 2 e b) metodologia 1, respectivamente.

A Figura 5 apresenta os difratogramas para amostras da composição PNBK 30-30-10-30 resfriadas pela metodologia 1. A amostra apresenta somente fase amorfa que

esta relacionada com os halos (1 e 2) presentes no difratograma e pode ser classificada como tipo A.

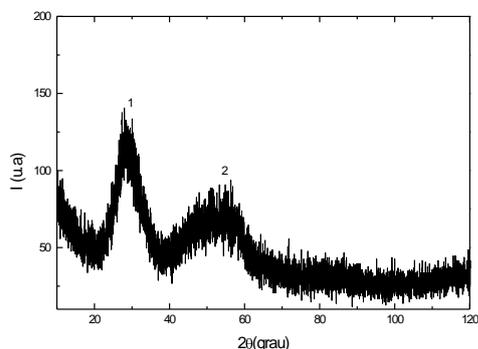


Figura 5 – Difratograma para amostra da composição PNBK 30-30-10-30 resfriada pela metodologia 1.

A Figura 6 apresenta um difratograma para uma amostra com composição PNBK 30-20-20-30 resfriada lentamente formando fases cristalinas. Esta amostra pode ser considerada do tipo C.

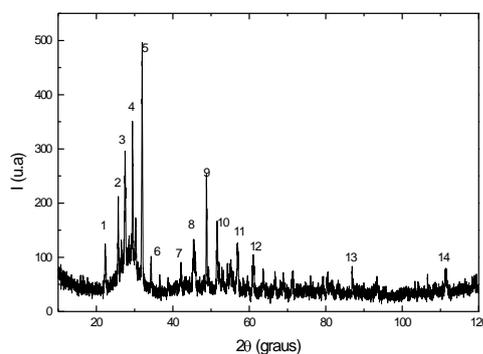


Figura 6 - Difratograma para uma amostra PNBK 30-20-20-30 resfriada lentamente.

O difratograma da Figura 7 indica que a amostra PNBK 30-30-30-10 resfriada lentamente não apresenta fases cristalinas. Esta composição apresentou menor tendência à cristalização. Provavelmente a estrutura formada é mais estável e a alta viscosidade impede a nucleação. Esta composição possibilita a obtenção de vidros em formatos diversificados, tal como lâminas, bastão e gotas.

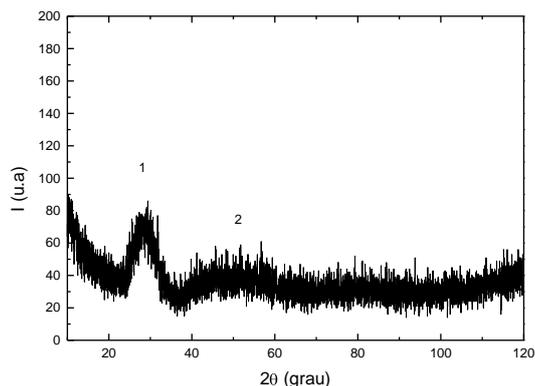


Figura 7 - Difratograma para uma amostra PNBK 30-30-30-10 resfriada lentamente.

#### Densidade picnométrica.

A tabela II apresenta densidades obtidas por picnometria à gás hélio para o vidro PNBK 30-20-20-30 obtido em três condições distintas: 1) o material resfriado lentamente no cadinho de alumina utilizado para fusão, 2) amostra transparente resfriada pela metodologia 1 e 3) amostra opaca resfriada pela metodologia 2. O material resfriado lentamente no cadinho de alumina é predominantemente cristalino e apresenta densidade maior. A amostra transparente resfriada pela metodologia 1 apresenta a menor densidade. A amostra opaca resfriada seguindo a metodologia 2 é parcialmente cristalina e apresenta densidade intermediária em relação as demais amostras.

Tabela II – Densidade picnométrica das amostras PNBK 30-20-20-30.

amostra	densidade picnométrica (g/cm <sup>3</sup> )
1	3,68
2	3,50
3	3,56

#### Diagrama Composicional

Através das observações realizadas e dos resultados acima expostos, foi possível construir um diagrama indicando as composições que levam a estruturas amorfas. A Figura 8 mostra um diagrama representativo das composições estudadas.

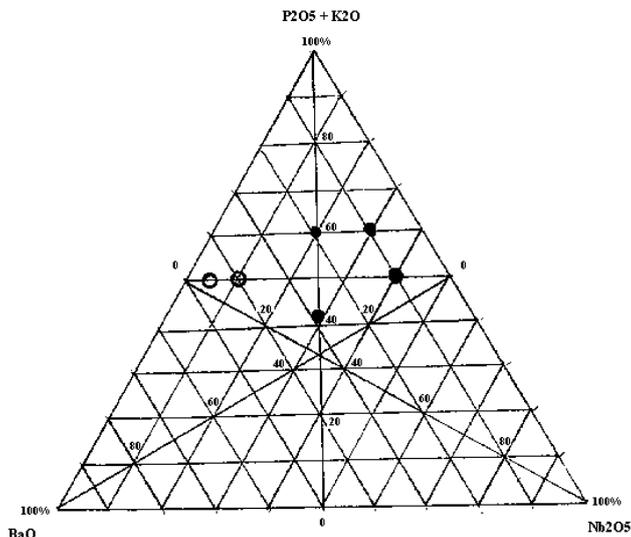


Figura 8 - Diagrama representativo das composições estudadas • fase vítrea, o fases cristalinas

### Absorção Ótica

A Figura 9 apresenta a absorção ótica em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para uma amostra PNBK 30-30-30-10. A espessura da amostra é 1,3mm. Não foram observadas bandas de absorção localizadas na faixa do visível, nem na faixa do infravermelho (400-2500nm). Uma absorção brusca foi observada para comprimentos de onda inferiores a 380nm. O coeficiente de absorção determinado para o comprimento de onda de 350nm é de  $40,17\text{cm}^{-1}$ .

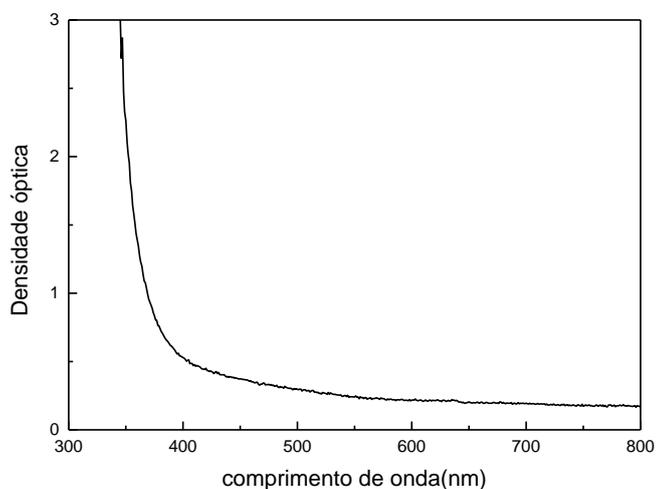


Figura 9 – Espectro de absorção ótica para o vidro PNBK 30-30-30-10.

## CONCLUSÕES

Vidros fosfatados foram obtidos a partir de concentrações PNBK 30-20-20-30 e PNBK 30-30-10-30, após resfriamento.

A composição PNBK 30-30-30-10 permitiu a formação vidros mesmo quando resfriada lentamente.

A maior parte das composições estudadas apresentam nucleação e crescimento de fase cristalina quando resfriadas lentamente.

Velocidades de resfriamento lentas conduzem a nucleação e crescimento de fases cristalinas e são inadequadas para a produção deste tipo de vidro.

BaO atua como um modificador diminuindo a temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

Vidros com composição PNBK 30-30-30-10 apresentam transparência ótica sem a presença de bandas de absorção localizadas na faixa do visível e infravermelho (400 – 2500nm). A absorção observada para comprimentos de onda inferiores a 380nm pode ser causada por impurezas introduzidas no processamento do material.

Estas características tornam este vidro um material promissor como matriz para íons de terra-rara, possibilitando a obtenção de um novo tipo de material para aplicação em laser, que atua na faixa do infravermelho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [ 1] J.J. Rothermel, K.-H. Sun, and A. Silverman, J. Amer. Cer. Soc. **32** (5) 153 (1949).
- [ 2] B.C. Sales and L. A. Boatner, Science **226**, 45 (1986)
- [ 3] B.C. Sales and L. A. Boatner, Lead –Iron Phosphate Glass, in Radioactive Waste Forms for the Future, eds. W. Lutze, and R. C. Ewing, Elsevier Science Publishers, 1988, p. 193.
- [ 4] B.C. Sales, M.M. Abraham, J.B. Bates and L.A.Boatner, J. Non-Crystalline Solids **71** 103 (1985).
- [ 5] L.A.Chick, L.R. Bunnell, D.M. Strachan, H.E. Kissinger, and F.N. Hodges, Advances in Ceramics **20**: Nuclear Waste Management II 149 (1986).
- [ 6] C.M. Jantzen, Advances in Ceramics **20**: Nuclear Waste Management II 157 (1986).
- [ 7] B.C. Sales and L. A. Boatner, J. Amer. Ceram. Soc. **70** (9) 615 (1987).
- [ 8]W. S. Key and J. C. Miller, ORNL Review, **27** (3) 4 (1994).

- [ 9] S.A. Payne, C.D. Marshall, A. Bayramian, G.D. Wike and J.S. hayden, Appl. Phys. B **61**, 257 (1995).
- [10] N. Aranha, PhD thesis Campinas State University, Chemical Institute, Brazil, (1994).
- [11] N.V.Nikonorov, E.V. Kolobkova, and M.B. Zakhvatova, Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry **19** (1), 66 (1993).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa de doutorado de F.F. sene e ao Sr. Solon Tagusagawa (CBMM) por Ter cedido óxido de nióbio. As Análises Térmicas Diferenciais foram realizadas utilizando-se um equipamento do projeto FAPESP 95-5172/4. A difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro do Projeto FAPESP 96-9604/9.

## Synthesis and Characterization of Niobium Barium Phosphate Glasses

### ABSTRACT

Niobium barium phosphate glasses were prepared by melting  $P_2O_5$  - $Nb_2O_5$  –  $BaO$  –  $K_2O$  at 1,300°C in an induction furnace and by air cooling over a stainless steel plate. Melts were homogenized through a rotating system. Annealing treatments were performed at 480°C for 2 hours after casting. X-ray diffraction and thermal analyses were performed to check if these materials keep the amorphous state and to determine the maximum crystallization temperature (635°C to 780°C) and the crystalline phase melting temperature (825°C to 950°C).  $P_2O_5$  and  $Nb_2O_5$  are assumed to be the glass formers. The addition of  $BaO$  lowers the maximum crystallization temperature as well the melting temperature. Most of the studied compositions lead to glass structures only if the melt is fast cooled. An specific composition lead to glass structure even if the melt is cooled following the furnace thermal inertia. Optical transparent glasses were produced and show no absorption band in the range of 400 – 2,500nm. Strong non resolved absorption was observed for wavelengths shorted than 380nm.