

Materiais para dosimetria de radiação X: Síntese, caracterização e estudo da cristalização de vidros oxifluorofosfatos dopados com Dy₂O₃

Matheus Maia Travensolo Xavier e Danilo Manzani

Universidade de São Paulo

m_maiajau@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo principal estudar a síntese, caracterização e cristalização de vidros oxifluorofosfatos dopados com disprósio para aplicação em materiais inorgânicos cintiladores de raios X ¹. Em particular, estamos interessados em desenvolver vitrocerâmicas com as composições no sistema ternário NaPO₃-CaF₂-AlF₃ para desenvolvimento de dosímetros de radiação X.

Métodos e Procedimentos

Um vidro no sistema 99,7[60NaPO₃-30CaF₂-10AlF₃]:0,3Dy₂O₃ foi preparado pelo método de fusão e rápido resfriamento. A fusão da matéria prima foi realizada em cadinho de platina na temperatura de 925 °C por 15 min, vertido em molde de aço inoxidável pré-aquecido em 200 °C e mantidos nessa temperatura por 5h. Para a síntese do vidro, foram utilizados os reagentes hexametáfosfato de sódio (NaPO₃)₆, o fluoreto de cálcio (CaF₂), óxido de disprósio (Dy₂O₃) com purezas acima de 99% e o fluoreto de alumínio (AlF₃) obtido pelo método de fluoração utilizando os compostos óxido de alumínio (Al₂O₃) e bifluoreto de amônio (NH₄HF₂) cujo cálculo das massas dos reagentes foram baseados na estequiometria da reação: $3 \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$. Na etapa seguinte, a amostra foi submetida à análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês DSC), que permitiu determinar as temperaturas características do vidro (temperaturas de transição vítrea e cristalização). Para a medida de DSC utilizou-se 10 mg de massa da amostra vítrea na forma de

bulk, o qual foi colocada em cadinho de alumínio selado. Quanto aos parâmetros utilizados, a medida foi feita entre 100 °C e 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de N₂ de 250 mL/min. Em seguida, uma vitrocerâmica foi obtida ao realizar um tratamento térmico de temperatura ambiente até a temperatura correspondente à temperatura do máximo do pico de cristalização observado na curva de DSC. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular horizontal com uma amostra em bulk. A vitrocerâmica foi caracterizada por difratometria de raios X, microscopia ótica, eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva (do inglês EDS). Por fim, corroboramos os resultados de microscopia com métodos utilizados para determinação do mecanismo de cristalização de vidros através de medidas de DSC em regime não isotérmico.

Resultados

A Fig. 1 mostra a curva de DSC do vidro em estudo. Os eventos térmicos em 312 °C (endotérmico) e 500 °C (exotérmico) são as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de máximo (T_p) de cristalização, respectivamente. A Fig. 2 (superior) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtida de uma seção polida da superfície do vidro tratado em regime não-isotérmico até 500 °C. A micrografia mostra a microestrutura da vitrocerâmica onde é possível visualizar a distribuição de cristais e sua morfologia com a fase cristalina CaF₂ – fase identificada pelo difratograma de raios X da vitrocerâmica e indexada através do banco de dados cristalográfico ICDS ficha n° 1000043

(resultado não apresentado) – disperso no volume da vitrocerâmica.

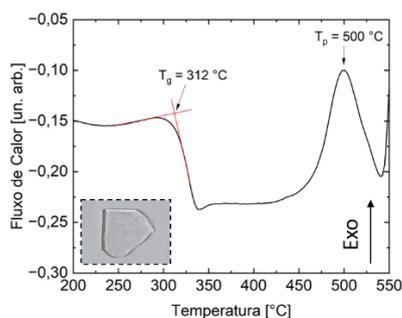


Fig. 1. Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do vidro sintetizado.

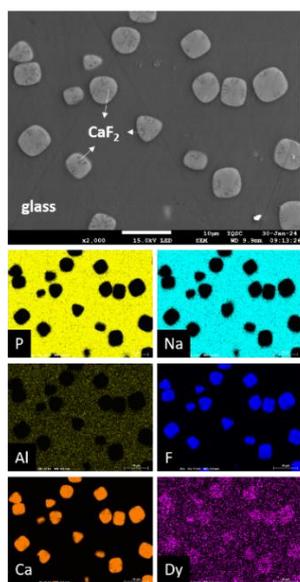


Fig. 2. Micrografia da secção polida do vidro (superior) e mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos elementos P, Na, Al, F, Ca, Dy constituintes da composição do vidro (inferior)

Na Fig. 2 (inferior) se observa o mapeamento químico dos P, Na, Al, F, Ca e Dy. Esse resultado corrobora com o resultado de difração de raios X (DRX) uma vez que os elementos F e Ca estão presentes apenas na fase cristalina, enquanto que, o vidro residual é constituído dos óxidos dos elementos P, Na e Al. Vale ressaltar

que o elemento disprósio encontra-se distribuído em ambas as fases da microestrutura (vítrea e cristalina). Em particular, uma vez que para aplicações fotônicas, onde a dispersão deve ser mínima, é desejável produzir vitrocerâmicas com nucleação homogênea em todo o volume do vidro e que os íons opticamente ativo estejam mais concentrados na fase cristalina para evitar emissão luminescente com alargamento não homogêneo. Por fim, os resultados de microscopia eletrônica foram corroborados com métodos de aproximação não-isotérmica desenvolvidos por Augis&Bennett². Entretanto uma falta de acordo foi observada. Esses resultados serão apresentados e discutidos durante a apresentação do pôster.

Conclusões

Concluiu-se que a síntese dos vidros fluorofosfatos dopados com Dy_2O_3 foi bem-sucedida, destacando-se pela sua transparência, estabilidade química e nucleação volumétrica de cristais de CaF_2 contendo íons Dy^{3+} . Esses resultados indicam o potencial desses materiais para uso como cintiladores em dosímetros de radiação X.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq, a FAPESP, e as pessoas que participaram do projeto, Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade, da UFU, Giovana Beltrame e Roger Gomes Fernandes.

Referências

1. ŚWIONTEK, S.; ŚRODA, M.; GIESZCZYK, W. Ceramics, Glass and Glass-Ceramics for Personal Radiation Detectors. **Materials**, v. 14, n. 20, p. 5987, 12 out. 2021.
2. AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, n. 2, p. 283–292, abr. 1978.