

Produção de cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto usando a rota de síntese por combustão

(Production of bismuth germanate ceramic scintillators by combustion synthesis route)

Fabiane Alexsandra Andrade de Jesus¹, Ronaldo Santos da Silva², Antônio Carlos Hernandes², Zélia Soares Macedo¹

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil

²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

fabiane.jesus@gmail.com

(Recebido em 02 de outubro de 2006; aceito em 21 de novembro de 2006)

O cintilador cerâmico produzido no presente trabalho é o $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (germanato de bismuto – BGO), um material bastante sensível à radiação beta, gama e Raios X. A rota de produção utilizada foi a síntese por combustão. O processo consiste em misturar os precursores óxido de germânio, nitrato de bismuto e a uréia, que foi o combustível utilizado, submetendo a mistura à temperatura de ignição do combustível que é 500 °C. A ignição desencadeia uma reação exotérmica que promove formação da fase cristalina desejada. Observou-se uma dependência do grau de aglomeração do pó com o pH da mistura inicial, este foi controlado com hidróxido de amônia até alcançar pH igual a 9. Após a reação, as fases produzidas foram monitoradas por DRX. Observou-se a formação de fases intermediárias após a reação, e da fase desejada $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ como fase majoritária. Após uma calcinação a 600 °C/24 h, determinada a partir da TG, foi observada o aumento da fase intermediária $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Para investigar a evolução das fases cristalinas durante a síntese foi realizado DTA do pó após a combustão. Imagens de MEV com pós foram empregadas como procedimentos auxiliares na determinação das melhores condições de síntese e sinterização, e ainda na análise do tamanho de partícula, o qual foi determinado 10 nm. Imagens de AFM foram empregadas para acompanhar a evolução da densidade, morfologia e tamanho de grão dos corpos cerâmicos durante a sinterização. Os grãos tiveram seu tamanho médio avaliado em 2 μm . A densidade dos corpos cerâmicos foi obtida por densidade de Arquimedes resultando em 96% da densidade teórica.

Palavras-chave: Cintilador, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Combustão, Nanopartícula, Cerâmica.

The present work presents the results from production of ceramic scintillator $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (bismuth germanate – BGO), which is very sensitive to beta, gamma and X-rays. The production route adopted was combustion synthesis. In this route, the precursors germanium oxide and bismuth nitrate were mixed to urea, used as fuel, and heated up to the ignition temperature, 500 °C. The ignition starts an exothermic reaction that promotes the formation of the desired crystalline phase. It was observed a dependency of the agglomeration of the synthesized powders upon the pH of the initial mixture. The pH was controlled through the addition of ammonium dioxide, and was varied from zero up to 9. Intermediate crystalline phases were observed by DRX measurements of the product of the combustion reaction. After calcination at 600 °C/24 h, the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ content was enhanced. The optimum conditions of synthesis and sinterization of the samples were determined through auxiliary techniques such as DTA and SEM. The synthesized powders presented particle size near 10 nm, whereas the sintered grains reached near 2 μm . The relative density of sintered ceramics, obtained from Archimedes' method, was 96%.

Keywords: Scintillator, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Combustion, nanoparticles, ceramic.

1. INTRODUÇÃO

Cintiladores são materiais que convertem radiação de alta energia em luz visível. O cintilador germanato de bismuto é sensível a raios X, β , γ e UV ⁽¹⁾. Os monocristais da fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ são empregados atualmente em equipamentos médicos tais como tomógrafos de emissão de pósitrons (PET), inspeção industrial e calorímetros de alta precisão para detecção de radiação eletromagnética na física de alta energia, física nuclear e na astrofísica ^(2, 3, 4).

A substituição de dispositivos monocristalinos por dispositivos cerâmicos tem sido amplamente investigada, uma vez que as cerâmicas têm potencial para reproduzir com

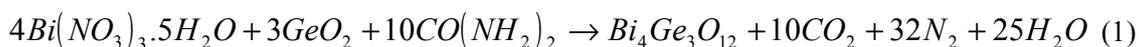
vantagens as propriedades dos monocristais. Por outro lado, os cintiladores devem atender a requerimentos específicos que dependem de suas aplicações. As principais características desejadas em um cintilador são: eficiência adequada, transmissão óptica, baixo tempo de resposta e alta resistência à radiação. Outro caráter desejado é a transparência, e a produção de pós cerâmicos nanoestruturados pode promover a redução de porosidade para produzir BGO cerâmico transparente ou pelo menos translúcido^(5,6).

Este trabalho tem como objetivo produzir pós cerâmicos de germanato de bismuto através da rota de SHS (self-propagating high-temperature synthesis), também conhecida como síntese por combustão. Esta rota de síntese tem sido empregada na preparação de diversos compostos, e tornou-se uma ferramenta poderosa na produção de materiais cerâmicos^(7,8).

As vantagens da rota de SHS são: a baixa quantidade de energia necessária para iniciar a reação exotérmica, a economia de tempo, de reagentes e a produção de pós em escala nanométrica, quando comparado a outras rotas. Essa reação resulta em um pó geralmente seco, fino e cristalino. Há alguns tipos de combustível que podem ser usados na síntese, e suas diferenças são: temperaturas alcançadas e o grau de aglomeração das partículas. Outra diferença é o custo, razão pela qual a uréia é um dos combustíveis mais utilizados. As altas temperaturas que a reação atinge facilitam a evaporação de impurezas e produz partículas de tamanho pequeno. Outras vantagens são alta velocidade de combustão, baixo custo, alta produtividade, redução de porosidade e alto grau de conversão^(5,6,8).

2.MATERIAIS E MÉTODOS

Para produzir o germanato de bismuto pela rota de SHS foram misturados óxido de germânio GeO₂ (Alfa Aesar, 5N) e nitrato de bismuto pentahidratado Bi(NO₃)₃.5H₂O (Alfa Aesar, 98%) em sua proporção estequiométrica, e a uréia CO(NH₂)₂ (VETEC, P.A.) como combustível. A quantidade de combustível foi calculada através da equação (1), baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores. De acordo com a química dos propelentes as valências dos elementos envolvidos são: carbono +4, hidrogênio +1, bismuto +3 e germânio +4, que são considerados elementos redutores. Oxigênio é considerado um elemento oxidante e sua valência é -2, o nitrogênio é considerado de valência zero^(5,9). Os reagentes foram misturados em um cadinho de alumina com 5 ml de água destilada durante o tempo necessário para a obtenção de uma pasta homogênea e consistente, que é levada a temperatura de 500 °C, na qual ocorre a ignição da uréia e dá-se início à reação exotérmica de decomposição da mesma. A reação exotérmica se sustenta atingindo altas temperaturas tendo um tempo de duração de 8 minutos e fornecendo energia aos precursores para que se forme a fase cristalina desejada.



O produto final da reação de SHS é um pó cristalino de cor amarelada com aglomerados que não são facilmente desfeitos apenas com homogeneização em almofariz. Este pó foi prensado uniaxialmente sob forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A sinterização foi feita a uma temperatura de 840 °C/10 h, taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento de 2 °C/min.

Na tentativa de desaglomerar o pó resultante da reação de SHS, foi adicionado, durante a etapa de formação da pasta, hidróxido de amônia NH₄OH (QUIMEX, P.A.) em lugar da água destilada para controlar o pH da mistura, que inicialmente era zero. Foram produzidos pós a partir de soluções com valores de pH iguais a 5, 7, 9 e 11, que também foram conformados e sinterizados nas mesmas condições do pó produzido sem o controle de pH. Após verificar o valor de pH que resulta em um pó mais desaglomerado, este foi conformado e sinterizado a 840 °C/10 h. A taxa de aquecimento foi modificada para 1 °C/min e verificou-se um aumento na densidade do corpo cerâmico.

O pó resultante da mistura de pH = 9 foi calcinado à temperatura de 600 °C/24 h, taxa de aquecimento de 1 °C/min e taxa de resfriamento de 2 °C/min, conformado e sinterizado a 840 °C/10 h e taxa de aquecimento de 1 °C/min. O restante desse mesmo pó foi submetido a moagem

Tabela 1: Evolução da densidade relativa dos corpos cerâmicos.

pH	Calcinação	Moinho de bolas	Taxa de aquec. da sint.	Dens. Rel.
0	-	-	10 °C/min	(38,8 ± 0,5) %
5	-	-	10 °C/min	(52,2 ± 0,8) %
7	-	-	10 °C/min	(61 ± 1) %
9	-	-	10 °C/min	(74 ± 1) %
11	-	-	10 °C/min	(60 ± 2) %
9	-	-	1 °C/min	(85 ± 1) %
9	600 °C/24 h	-	1 °C/min	(79 ± 1) %
9	600 °C/24 h	24 h	1 °C/min	(89 ± 2) %

em moinho de bolas por 24 h para quebrar os aglomerados que iniciaram um processo de sinterização. A moagem foi realizada em um recipiente plástico contendo pó, bolas de zircônia e álcool isopropílico, como meio de moagem, obedecendo a proporção volumétrica de 10%, 60% e 30%, respectivamente. Após a secagem em estufa a 100 °C o pó foi homogeneizado, conformado e sinterizado a 840 °C/10 h e taxa de aquecimento de 1 °C/min.

A análise térmica do pó resultante da reação sem controle de pH foi feita usando um DTA/TG simultâneo (STA 409 Netzsch) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, em fluxo de ar sintético, partindo da temperatura ambiente até 1200 °C. As fases cristalinas formadas foram verificadas através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) (Rigaku RINT 2000/PC), em modo de varredura contínua com velocidade de 2°/min, no intervalo de 5° a 80°. A análise qualitativa das fases estudadas utilizou o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). A morfologia e o tamanho de partícula dos pós produzidos foram também inspecionados por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss DSM960), assim como o corpo cerâmico obtido a partir do pó produzido sem controle de pH. O tamanho de grão e porosidade dos corpos cerâmicos foram analisados por Microscopia de Força Atômica (Thermos-Microscopes CP-Reaserch AFM) operado em modo de contato.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

As densidades relativas dos corpos cerâmicos foram medidas usando o método geométrico e sua evolução está disposta na tabela 1. Todos os corpos cerâmicos foram sinterizados a 840 °C/10 h com uma taxa de resfriamento de 2 °C/min.

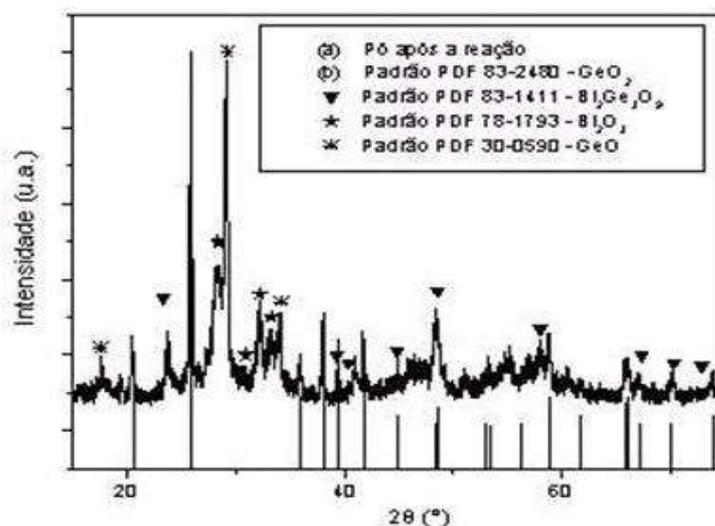


Figura 1: Padrões de difração do pó produzido sem controle de pH. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

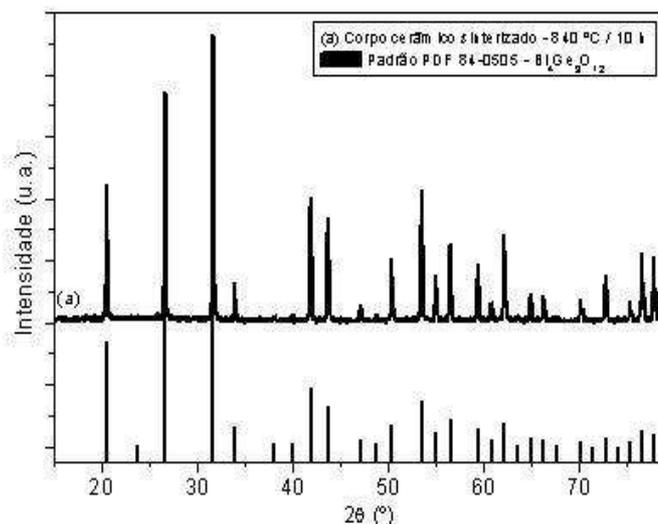


Figura 2: Padrões de difração do corpo cerâmico sinterizado a 840 °C/10 h, a partir do pó produzido sem controle de pH. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

Os padrões de difração do pó produzido sem controle de pH estão representados na figura 1. Tem-se uma mistura de fases que pode ser devido à insuficiência de energia fornecida pelo combustível ou ao gradiente de temperatura durante a reação. Após a sinterização, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a reação é completada e o corpo cerâmico apresenta fase cristalina única identificada como $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ representada na figura 2.

Foi realizada a micrografia do pó reagido, mostrada na Figura 3, apresentando partículas com tamanho médio de 10 nm bastante aglomeradas. A aglomeração se dá devido à grande reatividade das partículas nanométricas. A imagem de MEV apresentada na figura 4, referente ao corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mostra a grande ocorrência de poros mostrando que a sinterização se deu apenas intra-aglomerado resultando em uma densidade relativa de 38,8%.

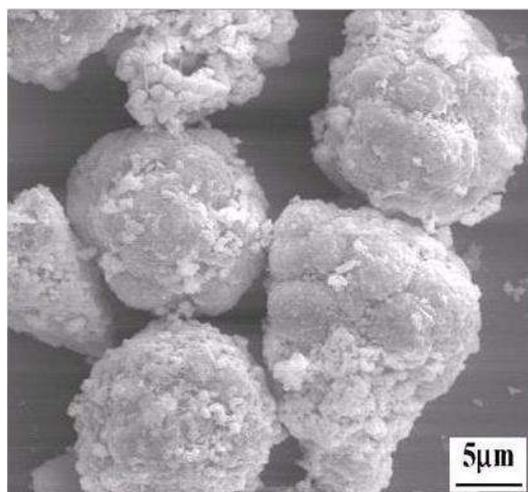


Figura 3: Imagem do pó cerâmico produzido sem controle de pH, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

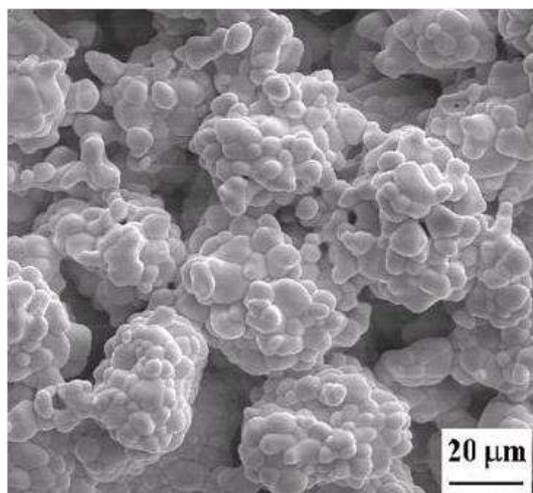


Figura 4: Imagem do corpo cerâmico sinterizado a 840 °C/10 h, a partir do pó produzido sem controle de pH.

A figura 5 apresenta a análise térmica diferencial do pó da reação sem controle de pH. O pico exotérmico com seu máximo próximo a 780 °C corresponde à cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. O pico endotérmico próximo a 870 °C corresponde ao ponto eutético onde há coexistência da fase líquida com a fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Finalmente o pico endotérmico com seu início em 1050 °C corresponde à fusão da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. A presença do pico em 1050 °C indica que a fase cristalina foi realmente formada durante o aquecimento do pó.

Na tentativa de desaglomerar o pó, foi adicionado hidróxido de amônia para controlar o pH da pasta antes da reação, e nas imagens de MEV representadas nas figuras 6, 7, 8 e 9, referente aos valores de pH 5, 7, 9 e 11 respectivamente, pode-se notar que o valor de pH 9 é o que fornece um pó mais desaglomerado. Além das imagens de MEV foram sinterizados corpos cerâmicos com esses pós, a taxa de aquecimento de 10 °C/min, e a densidade relativa de cada um foi medida pelo método geométrico. Foram obtidos para os pós de pH 5, 7, 9 e 11, as densidades relativas de 52,2%, 61%, 74% e 60%, respectivamente. Esses resultados concordam com as imagens de MEV revelando uma melhor densidade para o corpo cerâmico proveniente do pó produzido a partir do pH = 9.

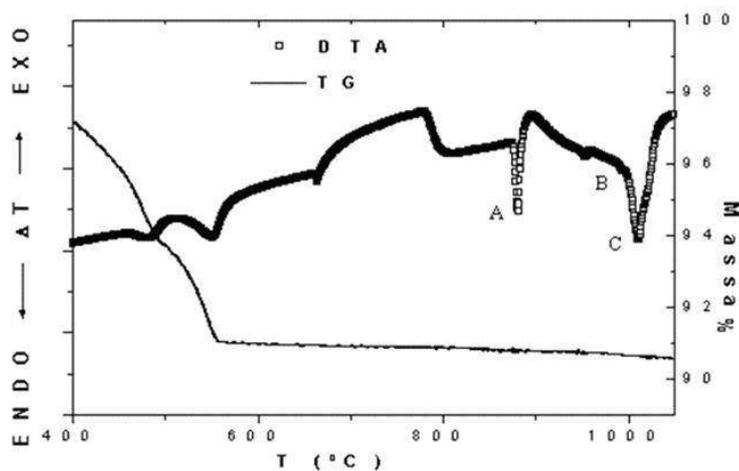


Figura 5: Curvas de DTA/TG do pó da reação sem controle de pH. Ponto A – Reação eutética; B – Fusão da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; C - Fusão da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

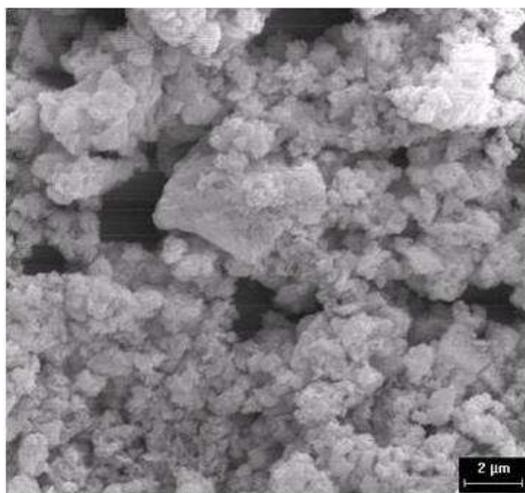


Figura 6: Imagem do pó cerâmico produzido a partir de $\text{pH} = 5$ obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

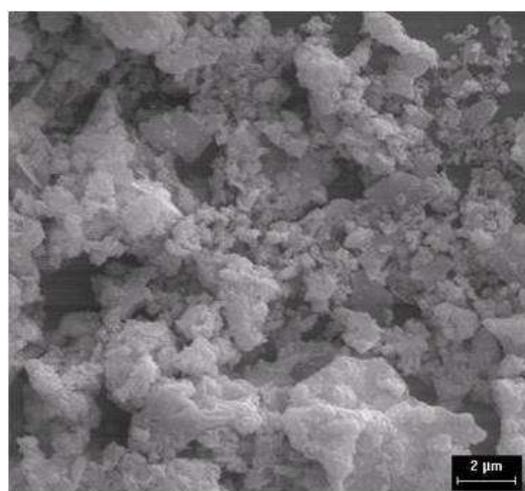


Figura 7: Imagem do pó cerâmico produzido a partir de $\text{pH} = 7$ obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

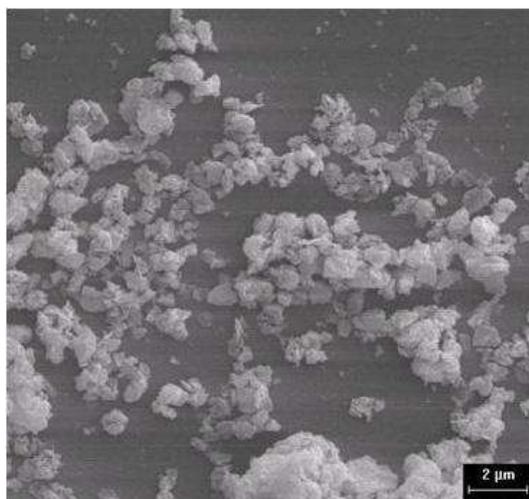


Figura 8: Imagem do pó cerâmico produzido a partir de $\text{pH} = 9$ obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

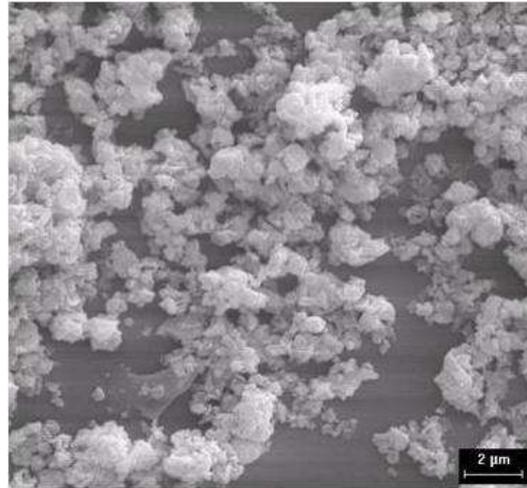


Figura 9: Imagem do pó cerâmico produzido a partir de $\text{pH} = 11$ obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A figura 10 representa o difratograma do pó produzido a partir do $\text{pH} = 9$, onde se observa a formação da fase desejada do germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) com a presença de algumas fases espúrias indicando que o hidróxido de amônia forneceu a energia para a formação da fase.

Após averiguar o melhor valor de pH , foi testado a taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, pois com uma velocidade menor de aquecimento o orgânico não sai do corpo cerâmico de forma tão violenta, diminuindo desta forma a formação de poros. Pode-se verificar este fato na imagem de AFM mostrada na figura 11 que representa o corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A figura 12 que representa o corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, onde a densidade relativa desta cerâmica foi de 85% observando-se um aumento na densidade relativa.

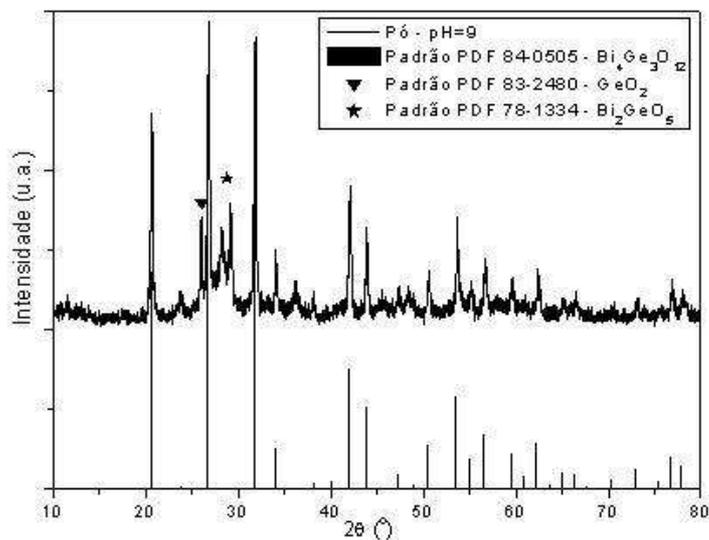


Figura 10: Padrões de difração do pó produzido a partir de $\text{pH} = 9$. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

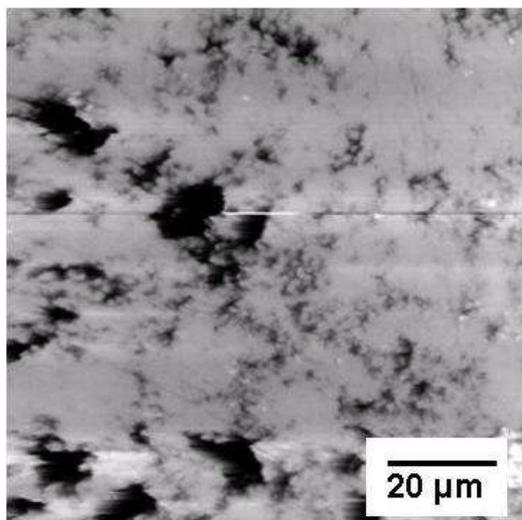


Figura 11: Imagem do corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir do pó produzido com controle de pH = 9, obtida por Microscopia de Força Atômica.

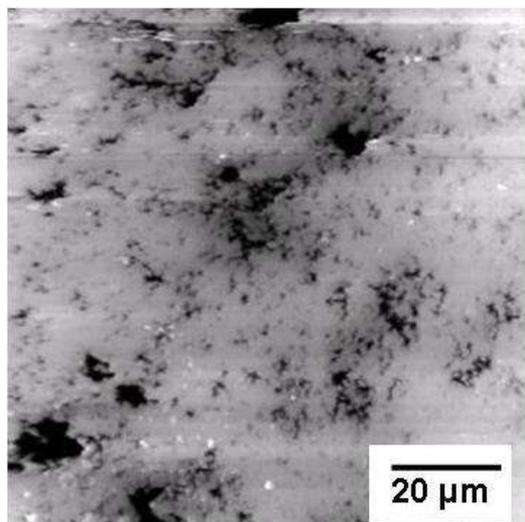


Figura 12: Imagem do corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de 1 °C/min a partir do pó produzido com controle de pH = 9, obtida por Microscopia de Força Atômica.

No TG representado na figura 5 observa-se uma significativa perda de massa até uma temperatura em torno de 600 °C, por isso o pó produzido a partir do pH = 9 foi calcinado a 600 °C/24 h, e depois foi compactado e sinterizado com taxa de aquecimento de 1 °C/min. Este mesmo pó foi submetido à moagem por 24 h para separar as partículas que iniciaram um processo de coalescência e após ser secado o pó foi novamente conformado e sinterizado a taxa de aquecimento de 1 °C/min. Na figura 13 observa-se o DRX dos pós calcinados e submetidos à moagem que tem como fase majoritária $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, mas há também a formação da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ devido ao longo tempo de patamar durante a calcinação. Após a sinterização, os corpos cerâmicos provenientes do pó produzido a partir do pH = 9 sem calcinação, com calcinação e com calcinação mais a moagem, apresentaram a fase única $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ no difratograma representado na figura 14.

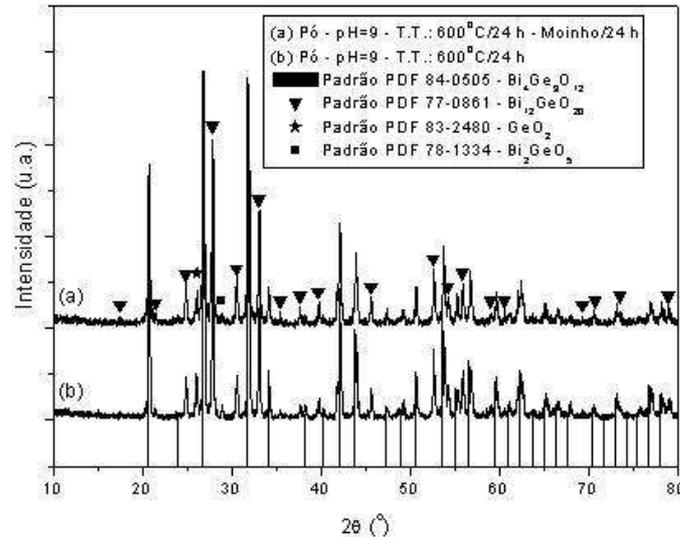


Figura 13: Padrões de difração do pó produzido a partir de pH = 9. (a) Calcinado a 600 °C/24 h; (b) Calcinado a 600 °C/24 h e moído por 24 h. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

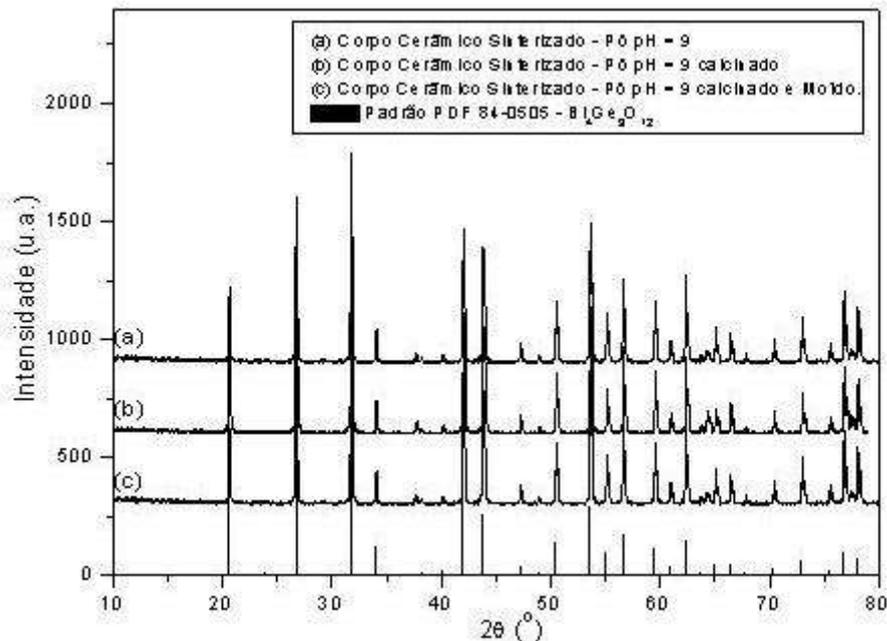


Figura 14: Padrões de difração do corpo cerâmico sinterizado a 840 °C/10 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min a partir do pó produzido com controle de pH = 9. (a) Cerâmica do pó após reação; (b) Cerâmica do pó calcinado a 600 °C/24 h; (c) Cerâmica do pó calcinado a 600 °C/24 h e moído por 24 h. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS.

A imagem de AFM do corpo cerâmico proveniente do pó produzido a partir do pH = 9 que passou pela etapa de calcinação está representada na figura 15. Pode-se observar que houve um crescimento de grão em relação ao corpo cerâmico do pó que não passou pela etapa de calcinação, desta forma a densidade relativa desta cerâmica baixou de 85% para 79%. Depois que o pó passou pela etapa de moagem o corpo cerâmico resultante apresentou tamanho de grão menor e em torno de 2 μm , como mostra a figura 16, e sua densidade relativa subiu para 89%. Sendo este o melhor valor de densidade obtido foi feita uma medida de densidade pelo método de Arquimedes que é muito mais preciso, e obteve-se uma densidade relativa de $(96,1 \pm 0,5)\%$.

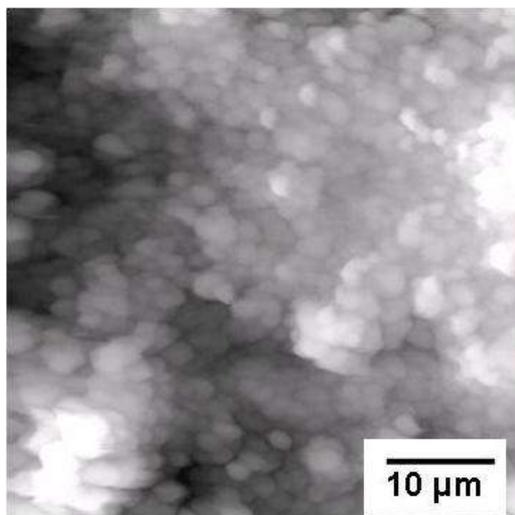


Figura 15: Imagem do corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de 1 °C/min a partir do pó produzido com controle de pH = 9 e calcinado a 600 °C/24 h, obtida por Microscopia de Força Atômica.

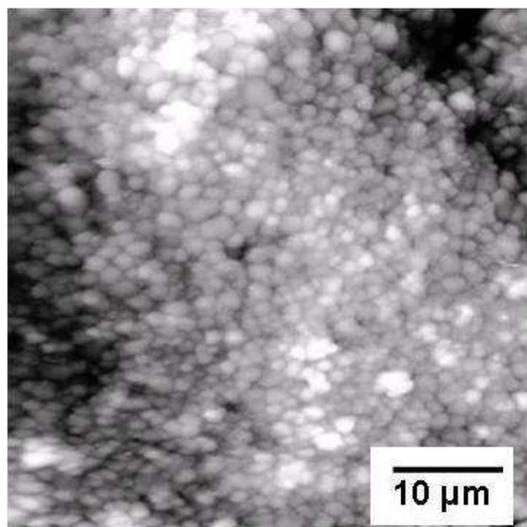


Figura 16: Imagem do corpo cerâmico sinterizado com taxa de aquecimento de 1 °C/min a partir do pó produzido com controle de pH = 9, calcinado a 600 °C/24 h e moído por 24 h, obtida por Microscopia de Força Atômica.

4. CONCLUSÕES

O valor de pH igual a 9 se mostrou o mais adequado para obtenção de um pó desaglomerado, favorecendo um tamanho de grão de 2 μm que facilita a eliminação de poros proporcionando uma densidade de 96,1% para o corpo cerâmico. A rota SHS mostrou ser viável para a produção de cerâmicas com fase única Bi₄Ge₃O₁₂ após a sinterização.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAP-SE, ESCURIAL, FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

-
1. BLASSE, G.. "Scintillator materials". *Chemistry of Materials*, vol. 6, 1465-1475, 1994.
 2. EIJK, C.W.E.. "Inorganic scintillators in medical imaging". *Physics in Medicine and Biology*, vol. 47, R85-R106, 2002.
 3. LONGO, E.. "25 years of scintillating crystals in high-energy physics". *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A*, vol. 486, 7-12, 2002.
 4. Grabmaier, B. C.. "Luminescent Materials for Medical Application". *Journal of Luminescence*, vol. 60-61, 967-970, 1994.
 5. Fumo, D. A., Morelli, M. R., Segadães, A. M.. "Combustion synthesis of calcium aluminates". *Materials Research Bulletin*, vol. 31, 1243-1255, 1996.
 6. Merzhanov, A. G.. "History and recent developments in SHS". *Ceramics international*, vol. 21, 371-379, 1995.
 7. Makino, A., Law, C. K.. "SHS combustion characteristics of several ceramics and intermetallic compounds". *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, 778-786, 1994.
 8. Moore, J. J., Feng, H. J.. "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters". *Progress in Materials Science*, vol. 39, 243-273, 1995.
 9. Macedo, Z. S., Ferrari, C. R., Hernandez, A. C.. "Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate". *Powder Technology*, vol. 139, 175-179, 2004.