

# MATERIALE VITROASE FOSFATO-POTASICE CONȚINÂND AZOT PENTRU FERTILIZANȚI VITROȘI

## VITREOUS POTASSIUM-PHOSPHATE MATERIALS CONTAINING NITROGEN AS AGRICULTURAL FERTILIZERS

BOGDAN ALEXANDRUSAVA<sup>1</sup>, LUCICA BOROICA<sup>1\*</sup>, MIHAI SAVA<sup>2</sup>, MIHAI ELIȘA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Str. Atomistilor nr. 409, C.P. MG - 36, 077125, Măgurele, București, România

<sup>2</sup>Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, B-dul Marăști nr. 59, 011464, București, România

<sup>3</sup>Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Optoelectronică, INOE 2000, Departamentul de Optospintronică, Str. Atomistilor nr. 409, C.P. MG - 5, 077125, Măgurele, București, România

*Prezentul studiu investighează fertilizanții vitroși pentru utilizare în agricultură. Compozițiile studiate aparțin sistemului ternar  $K_2O - MgO - P_2O_5$ . Probele au fost investigate prin spectroscopie IR și Raman, fiind evidențiate vibrații specifice legăturilor P-O-P,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_2$  și  $P = O$ . În cazul probei AG 5, picurile IR sunt deplasate, indicând ca azotul înlocuiește oxigenul în mai mare măsură, ceea ce modifică rețeaua fosfatică. Curbele DRX arată forme specifice pentru sticle atât pentru probele nenitrate, cât și pentru cele nitrate. Investigațiile SEM pe pulberi arată omogenitate mai mare a fazelor mai închise la culoare în cazul probei AG 5, comparativ cu seria AG 2.*

*The present work investigates vitreous fertilizers for agricultural purposes. The studied compositions belong to  $K_2O - MgO - P_2O_5$  ternary system. The samples were investigated by IR and Raman spectroscopy, showing vibrations specific to P-O-P,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_2$  and  $P = O$  bonds. In the case of AG.5 sample, IR peaks are shifted, indicating that nitrogen replaces oxygen in a great extent that modifies the vitreous phosphate network. XRD plots revealed specific shapes for glassy state both for un-nitrided and nitrided samples. SEM investigations on powders show more homogeneous darker phases in the case of AG 5 sample comparatively to AG 2 series.*

**Keywords:** phosphate glass, fertilizers, XRD, IR and Raman spectroscopy, SEM

### 1. Introducere

În ultimii ani utilizarea materialelor vitroase și vitroceramice, obținute din materii prime sau din deseuri, pentru diferite aplicații în industrie/agricultura a capatat o amploare deosebită [1-3]. O aplicație recentă a sticlelor, în special a celor fosfatice, drept fertilizanți pentru agricultură este de mare interes [4-9]. Pasul următor pentru îmbunătățirea creșterii plantelor este prepararea de fertilizanți vitroși fosfatici conținând azot. În sticlele fosfatice nitrate [10, 11], ionii de azot dublu –N– (Nd) și triplu coordinați –N= (Nt) înlocuiesc ionii de oxigen puntați (BO) și nepunțați (NBO) din tetraedrele  $PO_4$ , ceea ce determină o intensificare a gradului de interconectare dintre grupările  $P(O, N)_4$ . Rețeaua sticlei oxinitridice este formată din tetraedre  $PO_4$  și tetraedre nou formate  $PO_3N$  și  $PO_2N_2$  [12], care măresc densitatea de interconectare dând naștere la modificări notabile ale proprietăților sticlelor. Procesul de niturare decurge conform unor reguli de substituție bine stabilite definite de echivalențele  $2Nt=3BO$  și  $2Nd=2NBO+1BO$ , bazate pe substituția a  $3O^{2-}$  de către  $2N^{3-}$ , așa cum a propus Marchand și colaboratorii [13]. Tehnici de preparare a sticlelor fosfatice nitrate obținute din metafosfat de sodiu și nitruți sunt prezentate în [14].

În [15] este prezentată o metodă de obținere a sticlelor fosfatice cu plumb, nitrate, aparținând sistemului  $50P_2O_5-20Na_2O-30CuO$ . Sticlele aparținând sistemului  $K_2O-Rb_2O-BaO-P_2O_5$  și

### 1. Introduction

In the last years the use of vitreous and glass ceramics obtained from raw materials or wastes, for different applications in industry/agriculture gained special development [1-3]. A recent applications of glasses, especially the phosphate ones, as agricultural fertilizers, is of great interest [4-9]. The next step to improve the plants growth is to prepare vitreous phosphate fertilizers containing nitrogen. In nitrided phosphate glasses, double –N– (Nd) and triple-coordinated nitrogen –N= (Nt) replace the bridging (BO) and non-bridging oxygen ions (NBO) from  $PO_4$  tetrahedra, which determines an increase of interconnection grade between  $P(O, N)_4$  groups [10,11]. The oxynitride glass network is then formed by  $PO_4$  and the new  $PO_3N$  and  $PO_2N_2$  tetrahedra [12], which increase the cross-linking density giving rise to a notable modification of the glass properties. The nitridation process is carried out through well established substitution rules defined by the equivalences  $2Nt=3BO$  and  $2Nd=2NBO+1BO$ , which are based on the substitution of  $3O^{2-}$  by  $2N^{3-}$ , as proposed by Marchand et al. [13]. Techniques for preparation of nitrided phosphate glasses, obtained from sodium metaphosphate and nitrides are presented in [14]. Paper [15] presents a method of obtaining lead-phosphate glasses, nitrided, belonging to the  $50P_2O_5-20Na_2O-30CuO$  system. Glasses belonging to the system  $K_2O-Rb_2O-BaO-P_2O_5$  and

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel. +0729990954, e-mail: boroica\_lucica@yahoo.com

vitroceramicile din sistemul  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  au fost nitrurate și investigate prin analiză cu raze X de energie dispersă și analiză cu electroni cu lungime de undă dispersă [16]. În [17] se studiază compoziții oxiniturate obținute prin tratamentul termic, în atmosferă de amoniac, al sticlelor metafosfatice cu compoziția  $x\text{Li}_2\text{O-(25-x)Na}_2\text{O-25PbO-50P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0; 12,5; 25$ ). A fost investigată cinetica procesului de încorporare a azotului la temperaturi de  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  și influența temperaturii asupra nitrurării pentru diferite durate de timp. Creșterea conductivității electrice a sticlelor LiOPN obținute prin amonoliză este prezentată în [18]. A fost studiată conductivitatea electrică și coordonarea atomilor de Li în sticle de compoziție  $x\text{Li}_2\text{O (1-x)P}_2\text{O}_5$  ( $x=0,5; 0,55; 0,575$ ). Sticlele nitrurate au fost obținute prin tratamentul termic al sticlelor fosfatice în curent de amoniac la temperaturi mai mici de  $800^\circ\text{C}$ . Sticle fosfato-potasice nitrurate au fost obținute prin încălzirea  $\text{KPO}_3$  în amoniac uscat, la  $702^\circ\text{C-775}^\circ\text{C}$  [19]. Calorimetria de înaltă temperatură este utilă pentru studiul energeticii multor materiale oxidice [20]. Entalpia de formare din elemente, la 298 K este  $-356,14 \pm 3,98 \text{ kJ mol}^{-1}$  pentru PON amorf, iar pentru sticla tip LiNaPON, care conține 9% azot, entalpia de formare este de  $-961,88 \pm 3,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 2. Sinteza sticlelor oxinitrurice

Sticlele oxinitrurice pot fi preparate în general prin trei metode. Prima și cea mai larg utilizată este topirea directă a oxizilor constituenți și a nitrurilor la temperatură înaltă ( $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$ ), în atmosferă de  $\text{N}_2/\text{Ar}$ . A doua metodă implică prepararea sticlei oxidice de bază urmată de amonoliză de nitrurare la o temperatură înaltă. A treia metodă este metoda sol-gel.

a) *Topire directă.* În această metodă pulberi oxidice tipice ca  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$  etc. sunt amestecate cu  $\text{AlN}$  și/sau  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (sursă de azot) în proporțiile adecvate pentru compoziția dorită, uscat sau umed (în general cu acetonă care ulterior se evaporă).

*Căi alternative la topirea sticlei.* În cadrul unei proceduri alternative, în loc de a topi toți oxizii și nitrurile într-o singură etapă, se prepară mai întâi sticla de bază oxidică din oxizii componenți, în aer, iar în a doua etapă această pulbere de sticlă prereaționată este amestecată cu anumite cantități de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  și/sau  $\text{AlN}$  și topită în atmosferă de  $\text{N}_2/\text{Ar}$  într-un creuzet [21].

b) *Nitrurare/amonoliză a sticlei de bază.* În cadrul acestei metode sticla oxidică de bază este tratată cu azot și/sau amoniac gazos la o temperatură de  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ , o perioadă lungă de timp [21, 22]. Schroeder [23] a raportat formarea unei sticle limpezi cu până la 7 % grav N printr-un proces în care pulberi de  $\text{SiO}_2$  cu diferite dimensiuni ale particulelor au fost mai întâi încălzite până la  $1000^\circ\text{C}$  în atmosferă de  $\text{NH}_3$  și  $\text{N}_2$  iar apoi pulberile nitrurate au fost retopite în

glass ceramics from  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system were nitrated and investigated by dispersed energy X-ray analysis and dispersed wavelength electron analysis [16]. In [17] is studied oxinitrated compositions obtained by heat treatment in an atmosphere of ammonia, for metaphosphate glasses of  $x\text{Li}_2\text{O-(25-x)Na}_2\text{O-25PbO-50P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0; 12.5; 25$ ) composition. The process kinetics for the incorporation of nitrogen at temperatures of  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  was investigated as well as the influence of temperature on nitriding process for different time periods. Increasing the electrical conductivity of LiOPN glasses obtained by ammonolysis is presented in [18]. They studied electrical conductivity and coordination of Li atoms in  $x\text{Li}_2\text{O (1-x)P}_2\text{O}_5$  ( $x=0.5; 0.55; 0.575$ ) glass composition. Nitrated glasses were obtained by heat treatment of phosphate glasses in ammonia flow, at temperatures below  $800^\circ\text{C}$ . Nitrated potassium phosphate glasses were obtained by heating  $\text{KPO}_3$  in the  $702^\circ\text{C-775}^\circ\text{C}$  range, in dry ammonia [19]. High temperature calorimetry is a useful tool in solving energetic for many oxide materials [20]. Formation enthalpy from elements at 298 K is  $-356.14 \pm 3.98 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the amorphous PON and for LiNaPON type glass which contains 9% nitrogen, formation enthalpy is  $-961.88 \pm 3.86 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 2. Synthesis of oxynitride glass

Oxynitride glasses can be generally prepared by three methods. The first and widely used method is the direct melting of the constituent oxides and nitrides under  $\text{N}_2/\text{Ar}$  atmosphere at high temperature ( $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$ ). The second method involves the preparation of the base oxide glass or melt first followed by nitridation ammonolysis at some high temperature. The third method is by sol-gel route.

a) *Direct melting.* In this method typical oxide powders such as  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$  etc are mixed with  $\text{AlN}$  and/or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (source of nitrogen) in appropriate ratio corresponding to some predetermined composition, dry or wet (generally with acetone which subsequently gets evaporated out).

*Alternate ways to glass melting.* In an alternate procedure instead of melting all the oxides and nitrides in a single step, the base oxide glass is first prepared from the ingredient oxides under air and in second step this prereacted glass powder is mixed with appropriate amounts of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and/or  $\text{AlN}$  and melted under  $\text{N}_2/\text{Ar}$  in a crucible [21].

b) *Nitridation/ammonolysis of the base glass.* In this method the base oxide glass is treated with nitrogen and/or ammonia gas at  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$  for a long period of time [21, 22]. Schroeder [23] reported the formation of a clear glass with up to  $7 \times 1 \text{ wt\% N}$  through a process where  $\text{SiO}_2$  powders with varying particle size

creuzete de Pt la temperatură și presiune înaltă. Un dezavantaj al acestei metode față de tehnica topirii directe este necesitatea unei perioade mai lungi de timp pentru nitrurare.

c) *Calea sol-gel*. Acest proces implică trei pași: (i) prepararea unui gel oxidic monolitic poros de bază, (ii) amonoliza gelului sub temperatura de tranziție vitrosă -  $T_g$  și (iii) conversia finală a gelului amoniacal în sticlă chiar deasupra  $T_g$ . Avantajul acestei metode față de celelalte este temperatura de procesare joasă. Astfel dificultatea de a stabili echilibrul termodinamic de descompunere a  $Si_3N_4/AlN$  la temperaturi înalte poate fi evitată [24].

În general, pentru obținerea sticlelor nitrurate, sunt necesare două condiții:

-împiedicarea prezenței oxigenului în atmosfera de topire, chiar în urme;

-eliminarea tuturor urmelor de apă.

În această lucrare se prezintă cercetările efectuate pentru înțelegerea procesului de nitrurare a sticlelor din sistemul ternar oxid de potasiu-oxid de magneziu-oxid de fosfor. Sticlele aparținând acestui sistem nu sunt suficient studiate, deși recent au devenit foarte importante, datorită potențialelor aplicații pentru fertilizanți agricoli noi și potențial ecologici. Pentru obținerea sticlelor potaso-magnezo-fosfatice nitrurate, pentru utilizare în agricultură, au fost urmate două căi diferite. Primul proces implică nitrurarea sticlei de bază, în curent de azot, la diferite temperaturi, cel de al doilea se bazează pe tratamentul termic al sticlei de bază, împreună cu un component tip nitrură, și anume nitrura de aluminiu, în atmosferă de azot. Pentru investigațiile structurale au fost utilizate analizele FTIR și Raman. Tehnica DRX a fost folosită pentru a certifica menținerea stării vitroase și după procesul de nitrurare. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj - SEM este utilizată pentru observarea mai bună a procesului de nitrurare.

### 3. Mod de lucru

#### 3.1. Obținerea sticlei de bază

Compoziția oxidică a sticlei de bază fosfato-potasice cu magneziu, elaborate, este prezentată în tabelul 1. Compoziția AG 2.0, cercetată în experimentări precedente, a fost selectată pentru experimentările de nitrurare, din această fază, prin metoda tratamentului termic în curent de azot molecular. În tabelul 2 este prezentată compoziția, în procente gravimetrice, a amestecului de materii prime, pentru obținerea de 100 g sticlă.

##### 3.1.1. Prepararea amestecului de materii prime

Pentru introducerea oxizilor componenți ai sticlei de bază fosfato-potasice cu magneziu au fost utilizate următoarele materii prime: oxid de fosfor de puritate p.a.; fosfat de potasiu heptahidrat

were first heated to 1000°C in  $NH_3$  and  $N_2$  atmosphere followed by remelting the nitrated powders in Pt crucibles under high temperature and high pressure. A disadvantage of this method over the direct melting technique is the requirement of longer period of time for nitridation.

c) *Sol-gel route*. This process involves a three-step process: (i) preparation of a base oxide monolithic porous gel, (ii) ammonolysis of the gel below vitreous transition temperature -  $T_g$  and (iii) finally conversion of the ammoniated gel into glass just above  $T_g$ . The advantage of this method over other methods is its low processing temperature. Thus the difficulty in the establishment of thermodynamic equilibria involving decomposition of  $Si_3N_4/AlN$  at a high temperature can be avoided [24].

Generally, in order to obtain nitrated glasses, two conditions are required:

-avoiding the oxygen presence in the melting atmosphere, even in traces;

-eliminating all traces of water.

In this work the authors presents researches for the understanding of the nitriding process of glasses in ternary potassium-magnesium-phosphorus oxides system. Glasses belonging to this system are not enough studied although they became very important due to their potential applications for new and potentially ecologic agricultural fertilizers. Two separate routes were followed that aimed at obtaining nitrated potassium-magnesium-phosphate glass, suitable for agricultural uses. The first process implies nitriding of base glass in nitrogen flow, at several temperatures, the second is based on heat treatment of base glass together with a nitride compound, namely aluminium nitride, in nitrogen atmosphere. For structural investigations FTIR and Raman analysis are used. XRD analysis is realized in order to certify if the glassy state is preserved after the nitriding process. SEM analysis is used for a better observation of the nitriding process.

### 3. Experimental Part

#### 3.1. Base glass obtaining

The oxide composition of the base potassium and magnesium-phosphate glass is shown in Table 1. In previous experiments, AG 2.0 composition was investigated and is selected in this work for the nitridation by heat treatment method in molecular nitrogen flow. Table 2 presents the raw materials batch composition (% weight) used to prepare 100 g glass.

##### 3.1.1. Preparation of the mixture of raw materials

In order to obtain the desired base magnesium potassium-phosphate glass, the following materials were used: phosphorus oxide of analytical grade; potassium phosphate

de puritate p.a., de proveniență Merck, pentru introducerea oxidului de potasiu și parțial a pentaoxidului de fosfor; fosfat de magneziu hidrat, de puritate p.a., pentru introducerea oxidului de magneziu și parțial a pentaoxidului de fosfor.

heptahydrate, analytical grade, Merck, as precursor of potassium oxide and phosphorus pentoxide partially; magnesium phosphate hydrate, analytical grade as precursor of magnesium oxide and partly phosphorus pentoxide.

Tabelul 1

Compoziția oxidică a sticlelor cercetate / Oxidic composition of developed glasses						
Cod probă / Sample code	% molare / Mol %			% gravimetrice / Weight %		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
AG 2.0	41.84	22.45	35.71	58.76	8.74	32.5

Tabelul 2

Compoziția amestecului de materii prime / Raw materials mixture composition		
Materia primă / Raw material	Formula moleculară / Molecular formula	Pentru 100 g sticlă [g] / For 100 g glass
Pentaoxid de fosfor / Phosphorus pentoxide	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.18
Fosfat de potasiu / Potassium phosphate	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	77.80
Fosfat de magneziu / Magnesium phosphate	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	19.00

Dozarea materiilor prime a fost efectuată cu o balanță tehnică de 1000 g, cu o precizie de cântărire de ± 10 g. După dozare, materiile prime au fost mărunțite și omogenizate o oră într-o moară planetară cu bile, echipată cu moare și corpuri de măcinare din porțelan aluminos. Amestecul a fost trecut integral prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 300 microni.

Weighting of raw materials was carried out with a technical balance with an accuracy of ± 10 g. Then, the reagents were crushed and mixed together for one h, in a planetary mill equipped with mortars and grinding balls made of aluminous porcelain, followed by totally passing on 300 μm mesh size sieve.

### 3.1.2. Topirea amestecului de materii prime

Amestecul de materii prime a fost tratat termic într-un cuptor electric cu bare de superkanthal, în creuzete de șamot superaluminos, de capacitate 0,5 l. Alimentarea cu amestec s-a făcut în șarje de masă descrescătoare, de la 100 grame la 50, respectiv 25 g, la diferite intervale de timp, temperatura de topire fiind de 1150 °C.

### 3.1.2. Melting of the mixture of raw materials

The mixture of raw materials was put in a high-aluminous fireclay crucibles of 0.5 L and heat treated in an electric oven equipped with superkanthal resistance. The mixture supply was decreased from 100 g to 50 g and, finally, 25 g, at different periods of time, the melting temperature being 1150 °C.

### 3.1.3. Afinarea

După ultima alimentare, temperatura s-a ridicat cu 50 °C pentru afinarea și omogenizarea topiturii de sticlă. Durata afinării a fost de o oră. Programul de topire-afinare este prezentat în figura 1.

### 3.1.3. Refining

After the last feed, the temperature was raised with 50 °C for refining and homogenization of the glass melt. Refining duration was one hour. The melting-refining diagram is presented in Figure 1.

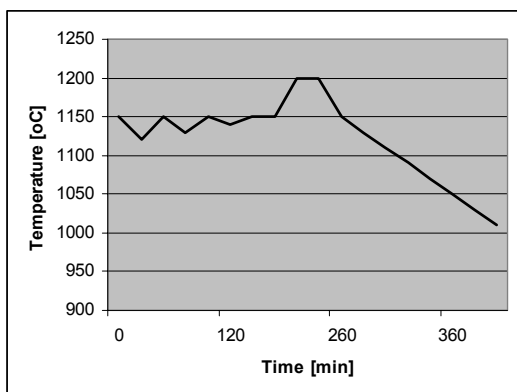


Fig. 1 – Diagrama de topire-afinare pentru sticlele potaso-magnezo-fosfatice / The melting-refining diagram of potassium-magnesium-phosphate glass.

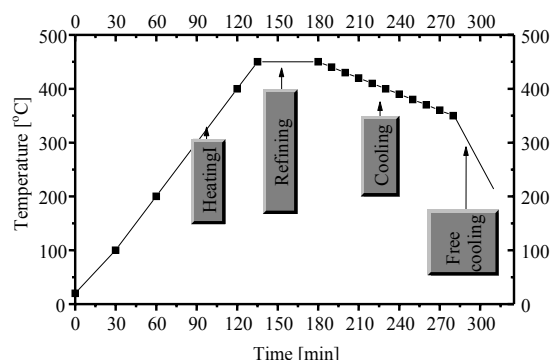


Fig. 2 - Diagrama de recoacere a probelor din sticlă potaso-magnezo – fosfatice / Annealing diagram for potassium – magnesium – phosphate glass samples.

După terminarea etapei de afinare, s-a verificat vizual calitatea topiturii. Cu ajutorul unui cârlig din oțel refractar, s-a extras din cuptor o cantitate de sticlă, care a fost trasă sub formă de fir subțire. Sticla a fost bine condiționată, nu conținea material netopit, noduri, bule sau incluziuni netopite. Pentru analize s-au turnat în forme metalice probe de sticlă, care au fost apoi supuse recoacerii (vezi figura 2).

#### 3.1.4. Fritarea topiturii de sticlă

Pentru ca procesul de măcinare să decurgă mai ușor, topitura de sticlă a fost fritată în apă. Prin acest procedeu se face și o economie de energie, știindu-se că operația de măcinare este un proces energofag. În acest mod, în sticla solidă se introduc tensiuni și aceasta se va măcina mai ușor. În acest fel se evită și apariția bulgărilor de formă rotundă în procesul de măcinare, bulgări care se macină foarte greu.

#### 3.1.5. Măcinarea fritei

Frita obținută a fost uscată într-un uscător tip cameră, încălzit electric, prevăzut cu rezistențe electrice de kanthal. După uscare, frita a fost supusă măcinării în moara cu bile timp de 8 ore.

#### 3.1.6. Cernerea fritei

Cernerea sticlei de bază fosfato-potasice cu magneziu, măcinată, a fost efectuată manual, utilizând o sită cu latura ochiurilor de 700 micrometri. Măcinarea s-a considerat terminată dacă reziduu pe sita cu latura ochiurilor de 0,7 mm a fost mai mic de 1 %, dimensiunea finală a granulelor utilizate pentru nitrurare fiind de sub 0,7 mm.

### 3.2. Nitrurarea sticlei de bază

Proba vitroasă AG 2.0, după măcinare, a fost introdusă într-un cuptor electric, tip LHT 02/16 Nabertherm (figura 3), pentru tratament termic și nitrurare în curent de azot (azot spectral produs de firma Linde Gaz). Cuptorul, produs de firma Lilienthal, are temperatura maximă de lucru de 1600°C, este prevăzut cu bare de superkanthal și a fost echipat cu un ansamblu special de grafit (figura 4).

Au fost preparate sticle nitrurate, în următoarele condiții:

- proba AG 2.0-a, obținută prin tratarea sticlei la temperatura de 450°C, timp de 2 ore, în curent de azot;
- proba AG 2.0-b, obținută prin tratarea la temperatura de 1000°C, timp de 2 ore, curent de azot;
- proba AG 2.0-c, obținută prin tratarea la temperatura de 1000°C, timp de 3 ore, curent de azot;
- proba AG 5, obținută din proba AG 2.0, cu adaos de 5 g AlN/100 g probă, tratată termic la 1000°C, 1 h, în atmosferă de azot.



Fig. 3 - Ansamblu cuprinzând un cuptor electric cu bare de superkanthal și instalația de introdus azot în cuptor / Installation comprising an electric oven with superkanthal rods and apparatus to supply nitrogen in the oven.

After the refining stage, the melt quality was verified by visual observation. The glass was extracted from the oven as a thin wire by means of a steel hook. The glass was well-conditioned, it didn't contain unmelted material, striations, bubbles or unmelted inclusions. Then, samples from the glass melt were poured in metallic moulds and subjected to annealing process in order to be analyzed (see Figure 2).

#### 3.1.4. Fritting glass melt

The glass melt was poured in water and the obtained frit hastens the grinding process. In this way, the energy consuming for the milling stage is reduced. In this way, tensions are generated into the solid glass which is easier crushed, avoiding the round lumps to be formed that make difficult grinding of the product.

#### 3.1.5. Grinding of the frit

The obtained frit was dried in an electrical oven equipped with KANTHAL electrical resistance, then the frit was grinded in a special mill for 8 h.

#### 3.1.6. Frit sieving

Sieving of potassium-magnesium-phosphate glass powder was manually performed using a 700 micron mesh side sieve. Grinding was considered complete if the rest of powder on the 0.7 mm mesh side sieve was less than 1%, the final grain size of the powder for nitridding being under 0.7 mm.

### 3.2. Nitridation of base glass

After grinding, AG 2.0 glass sample was



Fig. 4 – Ansamblu de grafit / Graphite assembly.

La temperatura de 600 °C, creuzetul de grafit a fost scos din cuptor și lăsat să se răcească liber. Peste sticla măcinată a fost trecut un curent de azot, la un debit de 80 l/oră. Cantitatea maximă de apă din fluxul de azot nu a depășit 2 ppm, iar impuritățile de oxigen au fost mai mici de 1 ppm. Aspectul probelor AG2 obținute este alb-cenușiu cu zone negre. Zonele negre ar putea fi datorate impurificării cu grafit, dar și unor dezamestecări. Proba AG5 are aspect gri mai închis, omogen, ceea ce indică o niturare mai avansată.

Spectrele FTIR au fost achiziționate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer-Spectrum 100, echipat cu dispozitiv UATR (Universal Attenuated Total Reflectance), în domeniul 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , cu 10 scanări pentru fiecare determinare.

Spectrele Raman au fost înregistrate cu un spectrofotometru Raman tip LABRAM-HR 800 Horiba Jobin Yvon, cu sursă de tip laser de Ar cu  $\lambda = 514,5$  nm, puterea laserului la suprafața probei de 2,33 mW și domeniu de măsurare între 130-5000  $\text{cm}^{-1}$ . Măsurătorile au fost efectuate fără filtru de atenuare, cu un obiectiv de  $\times 100$ , iar parametrii de ridicare a spectrului au fost: timp de expunere de 2 secunde, timp de acumulare de 5 secunde, număr de acumulări de 5 cicluri. Rezoluția a fost de  $1\text{cm}^{-1}$ , fasciculul laser de  $1\ \mu\text{m}^2$ , iar rețeaua de 1800 linii/mm.

Înregistrările DRX au fost obținute cu ajutorul unui difractometru tip Dron 3. Fotografii SEM au fost obținute utilizând un microscop electronic de baleiaj SEM, Philips Quanta 5.

#### 4. Rezultate

Caracterizare structurală a sticlelor potaso-magnezo-fosfatice nitrurate

##### 4.1. Spectroscopie FTIR

Spectrele de absorbție FTIR ale probelor AG 2.0, AG 2.0.a, AG 2.0.b, AG 2.0.c și AG 5 sunt redate în figura 5.

introduced into an LHT 02/16 Nabertherm electrical furnace (Figure 3) for heat treatment and nitridation in nitrogen flow (spectral nitrogen produced by Linde Gas). The furnace produced at Lilienthal have the maximum working temperature of 1600 °C, is equipped with superkanthal rods and have a special graphite assembly (Figure 4).

Nitrided glasses were prepared under the following parameters:

- AG 2.0.a sample obtained by treating the glass at 450 °C, for 2 h, in nitrogen flow;
- AG 2.0.b sample, obtained by treating at 1000°C for 2 h, in nitrogen flow;
- AG 2.0.c sample, obtained by treating at 1000°C, 3 h, in nitrogen flow;
- AG 5 sample, obtained from AG 2 sample, containing an amount of 5 g AlN/100 g sample, thermal treated in nitrogen atmosphere, at 1000°C, for 1 h.

At 600 °C, the graphite crucible was removed from the oven and allowed to cool freely. Over the ground glass, the nitrogen gas was passed, at a flow of 80 liters per hour. The maximum amount of water in nitrogen flow did not exceed 2 ppm and oxygen impurities were below 1 ppm. AG2 samples have white-gray appearance with black areas. These black areas could be due to contamination with graphite and to some phase precipitation. AG5 sample has homogeneous darker gray color, indicating more advanced nitrided sample.

FTIR spectra were acquired using a spectrophotometer Perkin-Elmer Spectrum 100, equipped with UATR (Universal Attenuated Total Reflectance), in the 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  domain, 10 scans for each measurement.

Raman spectra were recorded with a Raman spectrometer LABRAM-HR 800-type Horiba Jobin Yvon with Ar ion laser source at  $\lambda = 514.5$  nm, laser power of 2.33 mW at the sample surface and measuring range of 130 - 5000  $\text{cm}^{-1}$ . The measurements were made with no filter attenuation, with the objective of  $\times 100$ , and the lifting range parameters were: exposure time of 2 sec, accumulation time of 5 sec and 5 cycles. The resolution was  $1\ \text{cm}^{-1}$ , the laser spot of  $1\ \mu\text{m}^2$  and the network of 1800 lines / mm.

XRD plots were obtained with the aid of a XRD Dron 3 type diffractometer. SEM pictures were obtained using a scanning electronic microscope SEM, Philips Quanta 5 apparatus.

#### 4. Results

Structural characterization of potassium-magnesium-phosphate nitrided glasses

##### 4.1. FTIR spectroscopy

FTIR absorption spectra of the samples AG 2.0, AG 2.0.a, AG 2.0.b, AG 2.0.c and AG 5 are



#### 4.2. Spectroscopie Raman

Spectrele Raman ale probelor AG 2.0, AG 2.0.a, AG 2.0.b, AG 2.0.c și AG 5 sunt prezentate în figura 6.

#### 4.3. Difracție de raze X

Înregistrările DRX pentru toate probele au avut aspect specific pentru materialele vitroase. Pentru exemplificare sunt prezentate în figurile 7-8 rezultatele obținute pentru proba fără azot AG 2 și pentru proba nitrurată AG 5.

shown in Figure 5.

#### 4.2. Raman Spectroscopy

Raman spectra of the samples AG 2.0, AG 2.0.a, AG 2.0.b, AG 2.0.c and AG 5 are shown in Figure 6.

#### 4.3. X-ray diffraction

XRD plots indicated specific shape for vitreous materials for all samples. As examples, figures 7-8 present the XRD plots for nitrogen free AG 2.0 sample and for AG 5 nitrated sample.

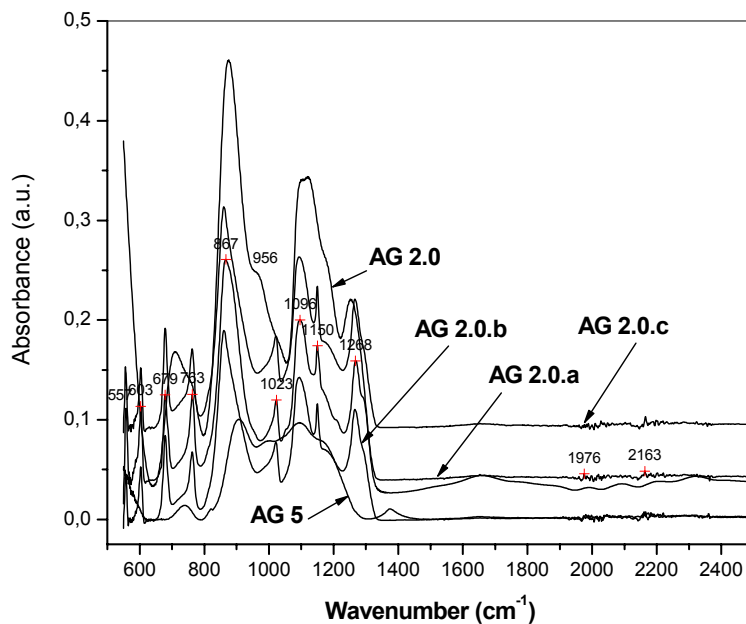


Fig. 5 - Spectrele de absorbție FTIR ale sticlelor fosfatice nitrurate și al sticlei de bază  
FTIR absorption spectra of phosphate nitrated glass and base glass.

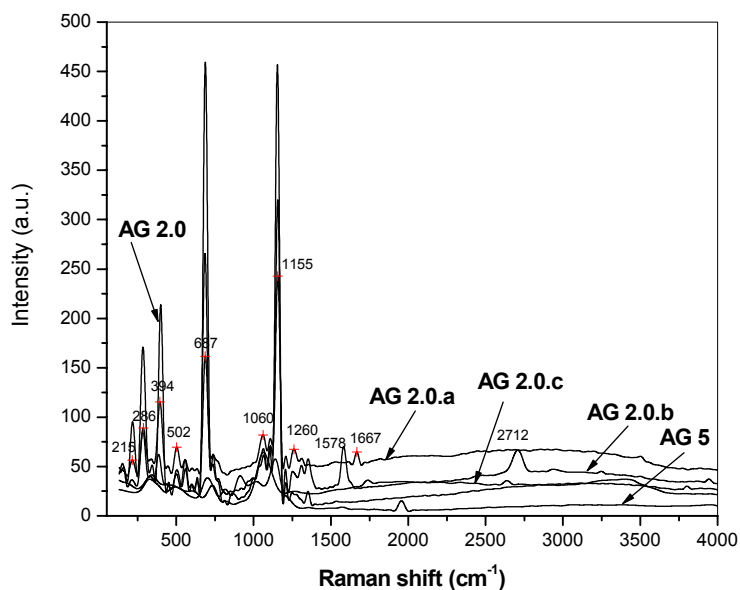


Fig. 6 - Spectrele Raman ale probelor fosfatice nitrurate, comparativ cu spectrul probei nenitrate  
Raman spectra for phosphate nitrated samples, comparatively to the not nitrated one.

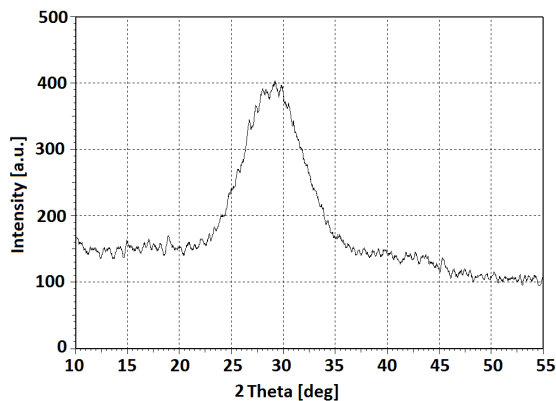


Fig. 7 - Înregistrările DRX pentru proba AG 2.0  
XRD plot for AG 2.0 sample.

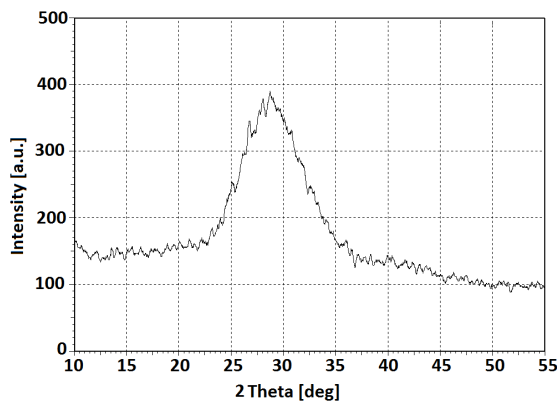


Fig. 8 - Înregistrarea DRX pentru proba AG 5  
XRD plot for AG 5 sample.

### 5. Discuții

Au fost obținute sticle pentru utilizare ca fertilizanți vitroși pentru agricultură, conținând macro și microelemente necesare pentru creșterea plantelor. Introducerea azotului în astfel de sticle prezintă, totuși, dificultăți tehnologice serioase.

Practic introducerea azotului în sticlă se face pe două căi:

- re-topirea sticlelor de bază împreună cu nitruri;
- re-topirea sticlelor de bază în atmosferă de amoniac.

Azotul este încorporat în structura sticlei prin înlocuirea atomilor de oxigen, ca în schema prezentată în figura 9 [25].

### 5. Discussion

Glasses with controlled solubility in water, for uses as agricultural vitreous fertilizers containing macro- or micro-elements necessary for plants growth, are obtained. However the nitrogen introduction in such glasses presents serious technological difficulties.

Practically the introduction of nitrogen in glass is made by two ways:

- re-melting of base glasses together with nitrides;
- re-melting of base glasses in ammonia atmosphere.

Nitrogen is incorporated in the glass structure by replacing the oxygen atoms, like in the scheme presented in figure 9 [25].

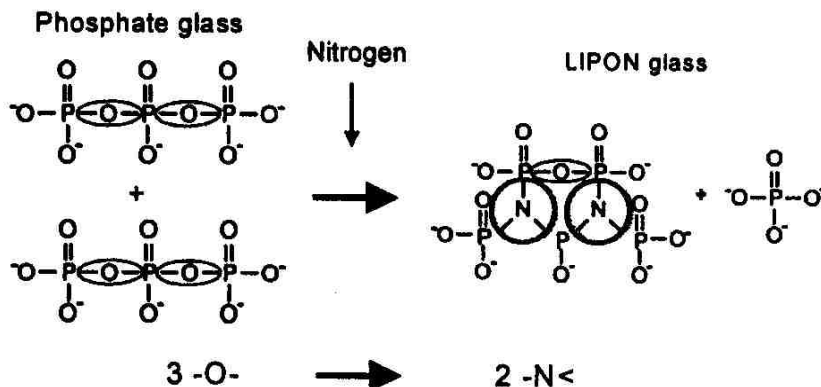


Fig. 9 - Schema înlocuirii oxigenului cu azot /  
The scheme of oxygen replacement by nitrogen.

Pentru a studia influența tratamentului termic și a metodei de nitrurare pentru sticlele de bază AG 2.0 au fost testate patru scheme diferite de topire. Diagramele de topire sunt prezentate în tabelele 3-6. Primele trei scheme se referă la nitrurarea în flux de azot, cea de a patra la nitrurarea în atmosferă de azot cu adăugarea de nitrură de aluminiu la sticla de bază.

Cele mai bune rezultate au fost obținute utilizând a doua metodă de nitrurare, cu introducerea nitrurii de aluminiu alături de sticla de bază (schema de tratament termic din tabelul 6).

In order to study the influence of the thermal treatment and nitridation method of the AG 2.0 base glasses four different melting schemes were tested. Melting diagrams are presented in Tables 3-6. First three schemes refer to nitridation in nitrogen flow, the fourth to the nitridation in nitrogen atmosphere adding aluminium nitride to the base glass.

The best results were obtained using the second method of nitridation, meaning aluminium nitride introduction together with base glass (the scheme of heat treatment from table 6). Figure 10



Figura 10 prezintă fotografiile ale sticlei de bază (a) și ale probei AG 5 (b).

Tabelul 3

Schema 1 de tratament termic în flux de azot – proba AG 2.0.a / Scheme 1 of heat treatment of phosphate glassy matrix in nitrogen flow - the sample AG 2.0.a

Timp Time [min]	Temperatură Temperature [°C]	Viteză de încălzire/răcire Heating cooling speed [°C/h]
0	20	-
60	450	430
120	450	-
180	450	-
240	250	200
300	100	150
360	20	80

Tabelul 4

Schema 2 de tratament termic în flux de azot – proba AG 2.0.b / Scheme 2 of heat treatment of phosphate glassy matrix in nitrogen flow - the sample AG 2.0.b

Timp Time [min]	Temperatură Temperature [°C]	Viteză de încălzire/răcire Heating cooling speed [°C/h]
0	20	-
60	500	480
120	1000	500
180	1000	-
240	1000	-
300	600	400
360	300	300
420	100	200
480	20	80

Tabelul 5

Schema 3 de tratament termic în flux de azot – proba AG 2.0.c / Scheme 3 of heat treatment of phosphate glassy matrix in nitrogen flow - the sample AG 2.0.c

Timp Time [min]	Temperatură Temperature [°C]	Viteză de încălzire/răcire Heating cooling speed [°C/h]
0	20	-
60	500	480
120	1000	500
180	1000	-
240	1000	-
300	1000	-
360	600	400
420	300	300
480	100	200
540	20	80



a



b

presents photos of the base glass (a) and AG 5 sample (b). Sample AG5 presents dark gray mate color in mass, comparatively to sample AG2, which is transparent.

Tabelul 6

Schema 4 de tratament termic a matricei vitroase cu nitrură de aluminiu în atmosferă de azot – proba AG 5  
Scheme 4 of heat treatment of phosphate glassy matrix together with aluminium nitride in nitrogen atmosphere - the sample AG 5

Timp Time [min]	Temperatură Temperature [°C]	Viteză de încălzire/răcire Heating cooling speed [°C/h]
0	20	-
60	500	480
120	1000	500
180	1000	-
240	600	400
300	300	300
360	100	200
420	20	80

As regard FTIR spectra, characteristic vibrations of AG 2.0 series and AG 5 samples evidenced in the figures 4 and 5 compared with those of pure  $P_2O_5$ -based glass are presented in Table 7. It can be seen from Table 7 that the absorption maxima of nitrated glasses from AG 2.0 series are located approximately at the same values of wave numbers, even if the temperature and duration of the nitridation heat treatment are different. The all maxima are displaced in the case of sample AG 5, indicating structural changes and a higher degree of nitridation for this glass. An absorption band at about  $1100\text{ cm}^{-1}$  appears which can be attributed to P-N bond. The specific  $PO_4$  stretching band at about  $1021\text{ cm}^{-1}$  disappears in this case which means that the phosphate network includes one atom of nitrogen that replace one atom of oxygen around phosphorus atom. The disappearance of this band indicates the number of included N ions for this sample as around  $\frac{1}{4}$  of oxygen ions number, from the base glass.

All nitrated glass samples from AG 2.0 series present Raman peaks at about  $215$ ,  $270$  and  $394\text{ cm}^{-1}$  corresponding to K-O and Mg-O bonds vibration. Raman peak at  $687\text{ cm}^{-1}$  corresponds to P-O-P symmetrical vibration mode and that placed at  $1057\text{ cm}^{-1}$  to  $PO_3^{2-}$  symmetrical stretching vibration mode. The peak at  $1155\text{ cm}^{-1}$  is assigned to O-P-O symmetric stretching vibration and that of  $1260\text{ cm}^{-1}$  corresponds to

Fig. 10 - Fotografii ale probei din sticla de bază tip AG 2.0 (a) și ale probei de sticlă AG 5 (b), nitrată la  $1000^\circ\text{C}$ , o oră, în atmosferă de azot / Photos of the base glass sample AG 2.0 type (a) and of AG 5 glass sample (b), nitrated at  $1000^\circ\text{C}$ , for 1 hour, in nitrogen atmosphere.

Proba AG 5 prezintă o culoare cenușiu închis mat, în masă, comparativ cu proba AG2, care este transparentă.

În ceea ce privește spectrele FTIR, vibrațiile caracteristice ale probelor din seria AG 2.0 și AG 5, în comparație cu cele ale sticlei pe bază de  $P_2O_5$  pur sunt prezentate în tabelul 7. Se poate observa din tabelul 7 că maximele de absorbție ale sticlelor nitrurate din seria AG 2.0 sunt localizate aproximativ la aceleași valori de numere de undă, chiar dacă parametrii tratamentului termic de nitrurare diferă ca valoare a temperaturii și ca durată.

În cazul probei AG 5 toate maximele sunt deplasate, indicând schimbări structurale și un mai înalt grad de nitrurare pentru această sticlă. Banda de absorbție care apare la circa  $1100\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii P-N. Banda de întindere specifică  $PO_4$  de la aproximativ  $1021\text{ cm}^{-1}$  dispăre în acest caz, ceea ce înseamnă că rețeaua fosfatică include câte un atom de azot care înlocuiește un atom de oxigen în jurul atomilor de fosfor.

P = O stretching vibration mode [23 - 25]. In the case of AG 5 sample, similar to FTIR spectra, the maxima are displaced and some of them disappears, namely the one at  $1260\text{ cm}^{-1}$  specific for long phosphate chains. An important maximum appears at about  $1100\text{ cm}^{-1}$  which is attributed to P-N bonds. This is in accordance with FTIR analyze and indicates the replacement of oxygen ions by nitrogen ones, at a rate of around  $\frac{1}{4}$ .

XRD plots showed specific shape for glassy state in the case of all samples from AG 2.0 series and also for AG 5 sample, before and after nitridation.

SEM pictures, for AG 2.0.c and AG 5 samples, presented in figures 11-12 show more homogeneous darker phases in the case of AG 5 sample comparatively to AG 2.0 series, but in both cases it seems to appear particles of different lighter color, probably due to non-homogeneous nitridation process.

Tabelul 7

Benzile de absorbție IR pentru sticlele pure pe bază de  $P_2O_5$ , pentru cele din seria AG 2.0 și pentru cele tip AG 5 în  $\text{cm}^{-1}$   
*IR absorption bands for the pure  $P_2O_5$ -based, AG 2.0 series and AG 5 glasses in  $\text{cm}^{-1}$*

Grupări structurale <i>Structural groups</i>	Sticlă pură de $P_2O_5$ <i>Pure <math>P_2O_5</math> glass [26]</i>	AG 2.0-a	AG 2.0-b	AG 2.0-c	AG 5
P-O-H Absorbția apei <i>Water absorption</i>	1380	-	-	-	1374
P=O Întinderea lanțurilor lungi fosfatice / <i>Stretching of long phosphate chains!</i>	1240-1270	1268	1266	1266	-
$PO_2$ Întindere asimetrică <i>Asymmetric stretching!</i>	1200-1300	1268	1266	1266	1095-1220
$PO_3^{2-}$ Întindere asimetrică <i>Asymmetrical stretching</i>	1110-1190	-	-	-	1095-1220
$PO_2$ Întindere simetrică <i>Symmetric stretching</i>	1100-1170	1150	1150	1150	1095-1220
$[P_2O_7]^{4-}$ Unități pirofosfatice <i>Pyro-phosphate units</i>	1027 1179	1096	1095	1095	1095-1220
$PO_4$ Întindere / <i>Stretching</i>	1030	1023	1021	1021	-
$PO_3^{2-}$ Întindere simetrică <i>Symmetric stretching</i>	980-1050	1023	1021	1021	997
P-O-P Întindere asimetrică <i>Asymmetric stretching!</i>	840-950	867	861	860	907
P-O-P Întindere simetrică <i>Symmetric stretching</i>	670-800	763 679	763 679	762 679	739
P-O-P Îndoire / <i>Bending</i>	420-620	603	603	603	-

Dispariția acestei benzi indică numărul ionilor de azot încorporat, în cazul acestei probe, ca fiind circa  $\frac{1}{4}$  din ionii de oxigen din sticla de bază.

Toate probele de sticlă din seria AG 2.0 nitrurate prezintă maxime Raman la aproximativ  $215$ ,  $270$  și  $394\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrației legăturilor K-O și Mg-O. Maximul Raman de la  $687\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrației simetrice P-O-P iar cel de la  $1057\text{ cm}^{-1}$  vibrației de întindere simetrică a grupărilor  $PO_3^{2-}$ . Maximul de la  $1155\text{ cm}^{-1}$  este

## 6. Conclusions

First nitriding method of potassium-magnesium-phosphate glasses, in nitrogen flow, at high temperatures, lead to nitrogen introduction in phosphate network, by replacing oxygen, but only in small amount. In the case of AG 2.0.c sample, SEM photos show darker zones which are due to nitrogen-phosphorus bonds. The second method, involving the addition of aluminium nitride to base glass and heat treatment at about  $1000^\circ\text{C}$  in

atribuit vibrației de întindere simetrică a legăturilor O-P-O iar cel de la  $1260\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrației de întindere a legăturii P=O [23, 25]. În cazul probei AG 5, similar cu cele observate la spectrele IR, maximele sunt deplasate și unele dintre ele dispar, cum este cel de la  $1260\text{ cm}^{-1}$ , specific pentru lanțurile lungi fosfatice. Un maxim important apare la circa  $1100\text{ cm}^{-1}$  și este atribuit legăturii P-N. Aceasta este în concordanță cu analiza FTIR, indicând înlocuirea a circa  $\frac{1}{4}$  din ionii de oxigen cu ioni de azot.

Înregistrările DRX arată forma specifică pentru faza vitroasă în cazul tuturor probelor din seria AG 2.0, precum și pentru proba AG 5, înainte și după nitrurare.

Fotografiile SEM pentru probele AG 2.0.c și AG 5, prezentate în figurile 11-12, arată faze închise la culoare mai omogene în cazul probei AG 5 comparativ cu seria AG 2.0, dar în amândouă

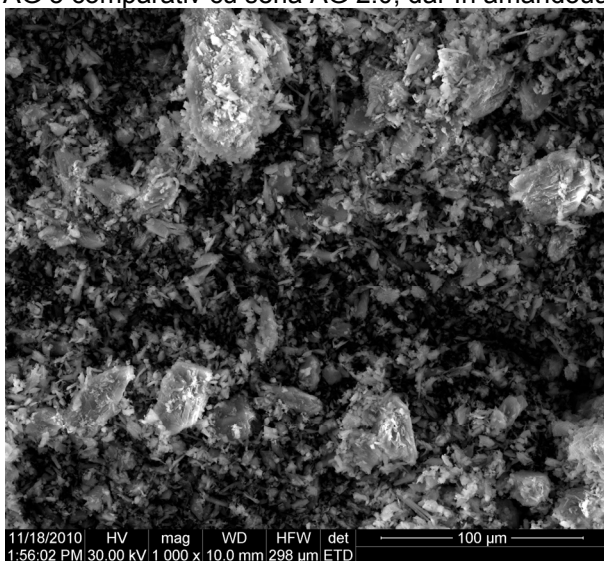


Fig. 11 - Fotografie SEM a probei AG 2.0.c / SEM picture of AG 2.0.c sample.

cazurile par să apară particule de culoare diferită, mai deschisă, probabil datorate procesului neomogen de nitrurare.

## 6. Concluzii

Prima metodă de nitrurare a sticlelor, în curent de azot, la temperaturi înalte, conduce la introducerea azotului în rețeaua fosfatică, prin înlocuirea oxigenului, dar numai în mică măsură. În cazul probei AG 2.0.c, fotografiile SEM arată zone mai închise la culoare datorate legăturilor fosfor-azot. A doua metodă, care implică adăugarea nitrurii de aluminiu la sticla de bază și tratarea termică la  $1000^\circ\text{C}$  în atmosferă de azot, conduce la rezultate mai spectaculoase, puse în evidență de analizele FTIR, Raman și SEM. În acest caz, sunt înlocuiți mult mai mulți atomi de oxigen cu atomi de azot, ceea ce conduce la legături de oxigen și de azot în rețeaua fosfatică.

Toate probele obținute au structură vitroasă, nearătând nici un maxim de cristalizare în

nitrogen atmosphere, leads to more spectacular results, pointed out by FTIR, Raman and SEM analyses. In this case, much more oxygen atoms were replaced by nitrogen atoms leading to mixed nitrogen and oxygen bonded phosphate network.

All the obtained samples have a glassy structure, showing no crystallization peaks in XRD diffraction spectra. FTIR analysis confirms the apparition of new maximum, at about  $1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ , attributed to P-N bonds. This maximum is not present in the case of the base glass, AG 2.0 sample. The maximum at about  $1266\text{ cm}^{-1}$  disappears in the case of AG 5 sample, indicating that long phosphate chains are no longer present. Informations from FTIR and Raman spectra indicate, in the case of nitrated sample using the second method, that around  $\frac{1}{4}$  of oxygen ions were substituted by nitrogen ions. SEM photos

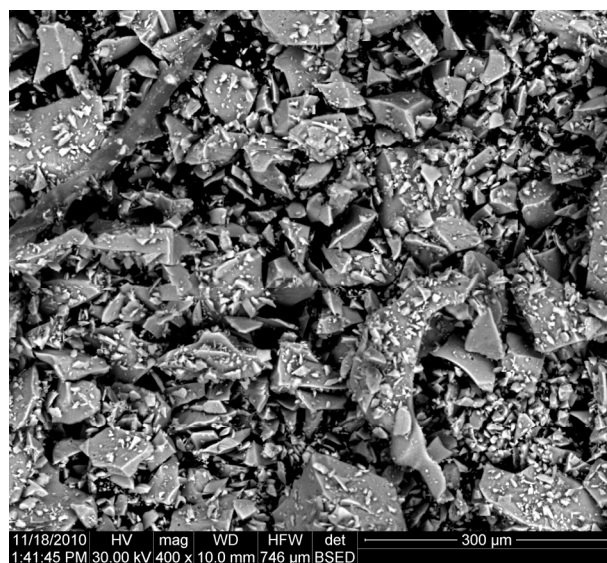


Fig. 12 - Fotografie SEM a probei AG 5 / SEM picture of AG 5 sample.

revealed the existence of particles of different colors in the nitrated glass, the darker ones corresponding to more pronounced nitrated particles. This fact allows us to conclude that the nitrating process for the samples investigated leads to micro-non-homogeneous glassy materials, which are more advanced and homogeneous nitrated by the second investigated method.

## Acknowledgements

The authors are grateful to National Center for Programs Management - Partnerships for the financial support in the PNCD2 frame, 52-139/2008 project. We remember the valuable contribution of our colleague Isidor Boroica, which is no longer with us.

\*\*\*\*\*

spectrele DRX. Analizele FTIR confirmă apariția unui nou maxim, la circa 1100 -1150  $\text{cm}^{-1}$ , atribuit legăturilor P-N. Acest maxim nu este prezent în cazul sticlei de bază AG 2.0. Maximul de la circa 1266  $\text{cm}^{-1}$  dispăre în cazul probei AG 5, ceea ce indică faptul că lanțurile lungi fosfatice nu mai sunt prezente. Informațiile obținute din spectrele FTIR și Raman indică, în cazul probei nitrurate prin cea de a doua metodă, că circa  $\frac{1}{4}$  din atomii de oxigen au fost înlocuiți cu atomi de azot. Fotografiiile SEM pun în evidență existența particulelor de culori diferite în sticlele nitrurate, cele mai închise la culoare fiind particulele mai nitrurate. Acest fapt ne permite să concluzionăm că procesul de nitrurare a probelor investigate conduce la materiale vitroase micro-neomogene, care sunt mai avansat și mai omogen nitrurate prin cea de a doua metodă investigată.

### Acknowledgements

*Autorii sunt recunoscători ANCS pentru suportul financiar în cadrul proiectului nr. 52-139/2008, din cadrul PNCD2. Ne amintim contribuția valoroasă a colegului nostru Isidor Boroica, care nu mai este printre noi.*

### REFERENCES

1. L. Boroica, I. Boroica, M. Dinulescu, E. Rotiu, R. Medianu, D. Hülsenberg, Glasses colored with industrial wastes, Rom. Rev. Mat., 2004, **34** (1), 21.
2. O. Dumitrescu, V. Dima, M. Eftimie, D. Radu, A. Diaconu, L. D. Ursu, Glasses obtained with vitreous wastes and nickel slurries, Rom. Rev. Mat., 2009, **39** (3), 217.
3. E. Fazakas, M. Muntean, J. Fazakas, O. Muntean, Nutritif porous ceramic grains, Rom. Rev. Mat., 2007, **37** (3), .....
4. M. Elișă, B. A. Sava, A. Diaconu, L. Boroica, D. Ursu, I. Stamin, F. Năstase, C. Năstase and C. Logofătu, Thermal properties of ecological phosphate and silicate glasses, Glass. Phys. Chem., 2009, **35** (6), 596.
5. M. Sava, B. A. Sava, Lucica Boroica, Adriana Diaconu, Luminița-Daniela Ursu and M. Elisa, Efficiency of vitreous phosphate-potassium fertilizers on autumn crops, Scientific papers, UASMV Bucharest, Series A, 2010, Vol. LIII, 187.
6. M. Elișă, R. Iordănescu, B. A. Sava, G. Aldica, V. Kuncser, C. Valsangiacom, G. Schinteie, F. Năstase, C. Năstase, V. Bercu, A. Volceanov and S. Peretz, Optical and structural investigations on iron-containing phosphate glasses, J. Mater. Sci., 2011, **46**, 1563.
7. M. Cerchez, L. Boroica and I. Boroica, Vitreous Fertilizers for Agricultural Use, First Balkan Conference on Glass Science & Technology, Volos, Greece, Proc., 2000, 227.
8. M. Baufume, M. H. Chopinet, G. Matzen, D. Blanc and M. Montarone - Verres nutritifs pour agriculture, Rivista della Staz. Sper. Vetro, 1986, **6**, 43.
9. B. Samuneva, P. Bozadjiev, P. Djambaski and N. Rangelova, Borate agriglasses: synthesis and application, Glass Tech., 2000, **41** (6), 206.
10. D. E. Day, Structural role of nitrogen in phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 1989, **112** (1-3), 7.
11. F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. Cândida and M. Rodrigues, Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis, Solid State Ionics, 2008, **179**, 574.
12. F. Munoz, L. Pascual, A. Durán, L. Montagne, G. Palavit, R. Berjoan and R. Marchand, J. Non-Cryst. Solids 2003, **324**, 142.
13. R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir and A. Quemerais, Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Non-Cryst. Solids, 1988, **103** (1), 35.
14. M. R. Reidmeyer and D. E. Day, Preparation and Properties of Nitrogen-Doped Phosphate Glasses, J. Amer. Ceram. Soc., 1985, **68** (8), 188.
15. P. Y. Shih and T. S. Chin, Preparation of lead-free phosphate glasses with low  $T_g$  and excellent chemical durability, J. Mater. Sci. Lett., 2001, **20**, 1811.
16. G. Volksch and J. M. Aroni, Electron Probe Microanalysis of Nitrogen in Glasses, Mikrochim. Acta, 2000, 132, 511.
17. R. Marchand, Nitrogen-containing phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 1983, **56** (1-3), 173.
18. F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual and R. Marchand, Compositional and viscosity influence on the nitrogen/oxygen substitution reactions in phosphate melts, Phy. Chem. Glass. – Eur. J. Glass Sci. Techn. Part B, 2005, **46** (1), 39.
19. X. Lei and D. E. Day, Preparation and Properties of Oxynitride Glasses Made from Potassium Metaphosphate, J. Amer. Ceram. Soc., 1989, **72** (9), 1601.
20. F. Tessier and A. Navrotsky, Thermochemistry of Phosphorus Oxynitrides: PON and LiNaPON Glasses, Chem. Mater., 2000, **12** (1), 148.
21. M. Rajaram and D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., 1986, **69**, 400.
22. D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 1989, **112**, 7.
23. J. Schroeder, I. Javk and J. Joseph, J. Non-Cryst. Solids, 1988, **102**, 181.
24. T. Das, Oxynitride glasses—An overview, Bull. Mater. Sci., 2000, **32** (6), 499.
25. W. Guomei and L. Jiaheng, XPS, IR, and Mossbauer studies of lithium phosphate glasses containing iron oxides, Submolecular Glass Chemistry and Physics, SPIE, 1991, **1590**, 229.
26. C.V. Stephanovskii and I.A. Ivanov, Phys. Chem. Glass., 1994, **20** (2), 103.
27. L. Koudelka, J. Jirak, P. Mosner, L. Montagne and G. Palavit, Study of lithium-zinc borophosphate glasses, J. Mater. Sci, 2006, **41**, 4636.
28. V. N. Bykov, A. A. Osipov and V. N. Anfilogov, Raman Spectra and the Structure of Melts in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  system, Glass Phys. Chem., 2001, **27** (3), 204.

\*\*\*\*\*