



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00249**

(22) Data de depozit: **23.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2012** BOPI nr. **4/2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.10.2009** BOPI nr. **10/2009**

(73) Titular:  
• **REGIA AUTONOMĂ PENTRU ACTIVITĂȚI NUCLEARE - SUCURSALA CERCETĂRI NUCLEARE PITEȘTI, STR. CÂMPULUI NR. 1, PITEȘTI-MIOVENI, AG, RO;**  
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, STR. CONSTANTIN DAICOVICIU NR. 15, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:  
• **CÂRLAN PAULA, BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 3, BL. L5, SC. A, ET. 3, AP. 13, PITEȘTI, AG, RO;**  
• **CHICINAȘ IONEL, ALEEA GODEANU NR. 8, AP. 7, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CA 2500284 A1; EP 0720195 A1**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A PULBERII DE COMPUȘI INTERMETALICI IrAl și IrAl<sub>3</sub>, ȘI ȚINTĂ DE IRADIERE PENTRU GAMAGRAFIE INDUSTRIALĂ OBȚINUTĂ DIN ACEASTA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a pulberilor sinterizabile de compuși intermetalici IrAl și IrAl<sub>3</sub>, folosite pentru obținerea țintelor de iradiere pentru surse γ. Procedeu conform invenției este de aliere mecanică prin măcinare a granulelor de Ir și Al, în atmosferă protectoare de argon, într-o moară planetară cu bile din oțel inoxidabil. Raportul dintre volumul de bile și volumul de material este 20/1 la un grad de

umplere al incintei de 35%, timpul de măcinare până la formarea compusului IrAl este de 8 h, iar timpul de măcinare până la formarea compusului IrAl<sub>3</sub> este de 28 h. Ținta de iradiere obținută are o dispersie uniformă a elementului activabil și un factor de autoecranare redus.

Revendicări: 2  
Figuri: 5



# RO 123425 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a pulberii sinterizabile de compuși  
intermetalici de IrAl și IrAl<sub>3</sub> pentru obținerea țintelor de iradiere pentru surse γ și la o astfel  
3 de țintă de iradiere.

          În documentul **CA 2500284 A1/2005**, se prezintă un procedeu de producere a unui  
5 compus intermetalic poros care, în particular este din aluminiu-iridiu, obținut din amestec de  
pulbere de Al și pulbere de Ir, preferabil în proporție de 1/1, prin încălzirea amestecului la  
7 temperatură ridicată, în particular, prin descărcare electrică, în aer sau atmosferă protectoare  
de Ar etc., densitatea relativă a materialului obținut prin sinterizarea pulberii de IrAl obținute  
9 fiind de 30-70%; Acest procedeu prezintă dezavantajul unei neuniformități a pulberii de  
compus chimic IrAl în masa totală finală.

11           Este cunoscută și metoda de aliere mecanică, pentru producerea de compuși  
intermetalici, dezvăluită și în documentul **EP 0720195 A1/1996**, care prezintă însă un  
13 procedeu de producere a unui catod pentru emisie electronică, obținut din amestec de  
pulbere de Ir și pulbere de Ce supus alierii mecanice în moară cu bile, pulberea de IrCe  
15 obținută fiind supusă comprimării la cald pentru formare de pelete.

          Scopul invenției propuse este de a înlocui țintele de iradiere din iridiu metalic, cu ținte  
17 mai avantajoase.

          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține pulberi din compuși  
19 intermetalici de IrAl în mod simplu și cu proprietăți omogene, și de a realiza o țintă de iradiere  
pentru surse γ, cu o dispersie a elementului activabil cu secțiuni eficiente de absorbție a  
21 neutronilor mare, așa cum este iridiul, într-un element cu secțiuni eficiente de absorbție a  
neutronilor foarte mică, așa cum este aluminiul, prin crearea unei rețele întrepătrunse de  
23 compus intermetalic, contribuind astfel la reducerea factorului de autoecranare și la obținerea  
unei distribuții cât mai uniforme a activității în interiorul sursei.

          În principiu, cu cât se realizează o dispersie mai mare a atomilor- țintă în canalul de  
25 iradiere, cu atât coeficientul de autoecranare este mai mic.

27           Procedeu de obținere a pulberii de compuși intermetalici de IrAl și IrAl<sub>3</sub> pentru ținte  
de iradiere pentru gamagrafie industrială, conform invenției, rezolvă această problemă  
29 tehnică, prin aceea că utilizează un amestec stoichiometric de pulbere de Al și pulbere de  
Ir în atmosferă protectoare de Ar, iar alierea de obținere a compusului chimic este realizată  
31 prin procedeul de aliere mecanică în moară planetară cu bile din oțel inox, la un raport:  
bile/material de 20/1, cu 35% grad de umplere a incintei, timp de 8 h pentru IrAl, respectiv,  
33 de 28 h pentru IrAl<sub>3</sub>.

          Ținta de iradiere pentru surse γ pentru gamagrafie industrială este realizată din  
35 pulbere de IrAl obținută conform procedurii, cu dimensiunile medii ale particulelor de 220  
și, respectiv, de 350 nm, și densitatea aparentă de 7,5 g/cm<sup>3</sup>, respectiv, 6,4 g/cm<sup>3</sup>, prin  
37 sinterizarea pulberii, cu densitatea după sinterizare de 95%DT.

          În acest mod se poate obține o activitate prestabilă pentru o sursă standard (50 Ci -  
39 gamagrafie) într-un timp de iradiere mai scurt. Compușii intermetalici răspund acestui  
deziderat având rețelele componentelor întrepătrunse, realizând astfel diluția componentelor  
41 activabili. Aceste materiale au atât proprietăți metalice, cât și ceramice cu legături metalice  
și covalente, în funcție de metalele constituente și de proporția lor. Ele diferă de aliajele  
43 metalice convenționale prin aceea că posedă un interval mare de ordonare a structurii  
cristalului.

45           Procedeu și ținta de iradiere conforme invenției asigură următoarele avantaje:  
- scurtarea timpului de iradiere pentru obținerea de activități prestabilite, folosind ținte  
47 de iradiere conforme invenției;  
- folosirea mai eficientă a timpului de funcționare a reactorului;

# RO 123425 B1

- se reduce dependența de opririle reactorului;	1
- se poate asigura o corelație mai bună și mai rapidă cu cerințele beneficiarului;	
- se obține o importantă reducere a costurilor materiale, iridiul fiind material prețios;	3
- procedeul de obținere a compușilor intermetalici IrAl, IrAl <sub>3</sub> este simplu și nu necesită utilaje sofisticate;	5
- se păstrează tipologia și designul țintelor de iradiere din iridiu metalic și implicit a tuturor procedurilor de lucru pentru gamagrafie.	7
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...5, care reprezintă:	9
- fig. 1,a,b, micrografie SEM a pulberii de iridiu;	
- fig. 2,a,b, micrografie SEM a pulberii de aluminiu;	11
- fig. 3, energia liberă standard Gibbs pentru formarea compușilor de IrAl;	
- fig. 4, difractogramele Allr la 0, 1, 4, 8, 12 și 28 h de măcinare;	13
- fig. 5,a,b, microfotografie SEM a pulberii de compus intermetalic Allr.	
Conform invenției, metoda aleasă pentru realizarea compușilor intermetalici IrAl, este așa numita „aliere mecanică”. Alierea mecanică este o tehnică larg folosită pentru obținerea de soluții solide extinse, structuri/microstructuri de neechilibru, incluzând aliaje amorfe, materiale nanocristaline și quasicristale. Numeroase cercetări sunt axate pe studiul asupra parametrilor și variabilelor de proces. În realitate procesul nu este întotdeauna un proces de aliere. Sunt posibile diferite variante în funcție de compoziția componentelor pulverulenți supuși unei acțiuni mutuale și de asemenea de conținutul de energie transferat pulberii prin sistemul de măcinare și convertit în căldură. De asemenea, aceste variante sunt determinate de temperatura între reacțiile posibile între componente, de temperatura de amestecare și de temperatura de amorsare a reacției. Datorită deformării plastice intense a rețelei cristaline a componentelor, energia internă și energia liberă a acestora crește iar componentii sistemului devin mai reactivi.	15
Ca materii prime se folosesc: pulbere de iridiu, preparată după o metodă proprie, și pulbere de aluminiu Merck. Acestea au fost caracterizate din punct de vedere chimic, fizic și morfo-dispersoidal. Purity chimică este de aproximativ 99% pentru ambele tipuri de pulbere. În ceea ce privește aspectul microstructural-morfologic, densitatea aparentă, distribuția granulometrică și distribuția medie a grăunților, aceste caracteristici au valori diferite, în funcție de metoda de preparare a pulberii. Pentru pulberea de iridiu, dimensiunea medie a grăunților este 10-20 μm cu forma poliedrală (fig. 1), pulberea de aluminiu are aspect de fulgi, cu dimensiunea medie de 40 μm (fig. 2). Spectrul granulometric este asimetric, caracteristic pulberilor obținute prin măcinare. Valorile suprafeței specifice sunt $S_{Ir} = 0,88 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , $S_{Al} = 0,72 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .	27
Pentru stabilirea atât a posibilității termodinamice de sinteză, cât și a stabilității compușilor intermetalici: IrAl, IrAl <sub>3</sub> , s-a calculat și trasat grafic funcția Gibbs, $\Delta G_f^\circ$ (fig. 3) pentru unele reacții de formare prin sinteză directă, posibile, în sistemul IrAl, după ce în prealabil s-a determinat calorimetric $\Delta H_f$ .	29
Din examinarea energiei libere de reacție $\Delta G_f^\circ$ , se pot trage unele concluzii utile, folosind următoarele criterii:	31
- $\Delta G_f^\circ < 0$ ; reacția este termodinamic posibilă;	33
- $\Delta G_f^\circ > 0$ dar $< 10 \text{ kcal/mol}$ - prevederile sunt îndoielnice, dar obținerea de randamente semnificative în condiții speciale nu este exclusă;	35
- $\Delta G_f^\circ > 10 \text{ kcal/mol}$ - reacția nu este posibilă termodinamic.	37
Așa cum se observă, în graficul din fig. 3, $\Delta G_f^\circ$ are valori negative pe tot intervalul de temperatură și pentru toți compușii investigați. În ceea ce privește prioritățile în sistemul Allr, compusul IrAl se formează prioritar.	39

# RO 123425 B1

1 Cantitățile necesare măcinării au fost cântărite cu balanța analitică Precisa, model  
320 XT 220A. Pentru fiecare amestec de start corespunzător fiecăreia dintre cele două  
3 combinații supuse măcinării, pulberea a fost omogenizată timp de 30 min în omogenizator  
spațial de tip turbulă.

5 Calculul amestecului de start: s-a pornit de la masele atomice ale Ir ( $M_{Ir}=192,2$   
(u.a.m)) și Al ( $M_{Al}=26,98$  (u.a.m)); s-au calculat stoichiometric cantitățile necesare realizării  
7 amestecului de start pentru obținerea compușilor IrAl, IrAl<sub>3</sub>, rezultând pentru amestecul de  
start 87,70% Ir și 12,30% Al, respectiv, 70,36% Ir și 29,64% Al.

9 Experimentele de aliere mecanică s-au efectuat în moară planetară Pulverisette 4,  
marca Fristch. Moara este concepută cu două posturi de lucru și este comandată de un  
11 computer care are instalat un soft specializat. Utilajul permite setarea vitezelor de lucru  
pentru incintele de măcinare și pentru discul principal.

13 Incintele de măcinare utilizate sunt confecționate din oțel inoxidabil, au o capacitate  
de 80 ml, fiind prevăzute cu un sistem care permite realizarea măcinării într-o atmosferă  
15 controlată. S-au utilizat drept corpuri de măcinare bile din oțel (Cr 1,3-1,65%, C 1%, Mn  
0,3%).

17 Atmosfera de măcinare a fost una protectoare, de argon, pentru evitarea contaminării  
și oxidării pulberilor. Nu s-a utilizat niciun fel de agent de control al alierii/măcinării,  
19 realizându-se o măcinare uscată.

Raportul ales între masa bilelor și masa pulberilor a fost de 20:1. Gradul de umplere  
21 a incintei de măcinare a fost de 35%. S-a stabilit timpul de măcinare total la 28 h și 6  
intervale la care s-a luat probă: 1, 2, 4, 8, 12 și, respectiv, 20 h de măcinare.

23 Ca exemplu se prezintă evoluția formării aliajului Allr. În difractogramele prezentate  
în fig. 4, se observă că în prima oră de măcinare are loc o lărgire a maximelor de difracție  
25 cu intensități mari, corespunzătoare pentru Al și, respectiv, Ir, precum și o scădere a înălțimii  
acestora. Totodată, se remarcă faptul că maximele mai puțin intense ce apar în amestecul  
27 pulverulent inițial, după o oră de măcinare nu se mai regăsesc în difractogramă. Lărgirea  
maximelor de difracție cu intensitate mare și dispariția celor mai puțin intense este datorată  
29 pe de o parte tensiunilor interne induse în material în timpul măcinării, iar pe de altă parte -  
rafinării structurii (scăderea dimensiunii cristalitelor) pulberii măcinate.

31 După 4 h de măcinare, se observă dispariția aproape totală a liniilor de difracție  
corespunzătoare Al și Ir, cu excepția liniei de difracție (111) - cea mai intensă a Al și apariția  
33 maximelor de difracție corespunzătoare compusului intermetalic Allr. Acest fapt indică  
formarea compusului Allr în intervalul de măcinare de 1-4 h. În difractograma corespunză-  
35 toare Allr, după 8 h de măcinare, singurele maxime care apar sunt cele corespunzătoare  
compusului intermetalic Allr; aceasta arată formarea în totalitate a aliajului Allr după 8 h de  
37 măcinare. Difractogramele corespunzătoare Allr, realizate la 8, 12 și, respectiv, 28 h de  
măcinare, prezintă doar maxime de difracție caracteristice compusului intermetalic Allr. Se  
39 remarcă lărgirea acestor maxime cu creșterea duratei de măcinare, ceea ce arată că după  
8 h are loc scăderea dimensiunii cristalitelor aliajului Allr, cu creșterea duratei de măcinare  
41 și totodată continuă inducerea de tensiuni datorate defectelor în rețeaua acestuia. Se  
observă de asemenea o deplasare spre unghiuri mici a poziției maximelor de difracție cu  
43 creșterea duratei de măcinare. Aceasta se datorează creșterii parametrului cristalografic al  
rețelei cristaline a aliajului. Dimensiunea cristalitelor pentru aliajul Allr a fost calculată prin  
45 metoda Halder-Wagner. Fiturile au fost realizate cu programul Fullprof; în urma calculelor  
s-a estimat că după 8 h de măcinare, dimensiunea medie a cristalitelor pentru aliajul Allr este  
47 de 8 nm. Aceasta scade cu creșterea duratei de măcinare până la 5 nm - corespunzătoare  
la 28 h de măcinare.

# RO 123425 B1

Compusul $\text{AlIr}_3$ se formează în totalitate după 28 h de măcinare. Dimensiunea cristalitelor este de 7 nm.	1
Caracteristicile fizico-morfologice ale pulberilor de IrAl și $\text{IrAl}_3$ obținute sunt: au dimensiuni medii ale particulelor de 220 și, respectiv, de 350 nm, suprafețe specifice de $S_{\text{IrAl}} = 94 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , respectiv, $S_{\text{IrAl}_3} = 75 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ; densitatea aparentă $\rho_{\text{IrAl}} = 7,5 \text{ g/cm}^3$ , respectiv, $\rho_{\text{IrAl}_3} = 6,4 \text{ g/cm}^3$ ; forma granulelor este poliedrică; drept exemplu, se prezintă în fig. 5 microfotografia SEM a pulberii de IrAl.	3 5 7
Referitor la realizarea țintei de iradiere pentru surse $\gamma$ pentru gamagrafie industrială, testele tehnologice indică atingerea unei densități de 95% DT (DT = densitate teoretică) la sinterizarea pulberii de IrAl obținute, (temperatura maximă de sinterizare - $650^\circ\text{C}$ pentru IrAl și, respectiv - $1250^\circ\text{C}$ pentru $\text{IrAl}_3$ , cu timp de menținere 2 h, pentru o densitate la presare de 50% DT).	9 11

# RO 123425 B1

## Revendicări

1

3

5

7

9

1. Procedeu de obținere a pulberii de compuși intermetalici IrAl și IrAl<sub>3</sub> pentru ținte de iradiere pentru gamagrafie industrială, prin utilizarea unui amestec stoichiometric de pulbere de Al și pulbere de Ir adusă la temperatura de aliere în atmosferă protectoare de Ar, **caracterizat prin aceea că** alierea de obținere a compusului chimic este realizată prin procedeul de aliere mecanică în moară planetară cu bile din oțel inox, la un raport: bile/material de 20/1, cu 35% grad de umplere a incintei, timp de 8 h pentru IrAl, respectiv, de 28 h pentru IrAl<sub>3</sub>.

11

13

2. Țintă de iradiere pentru surse  $\gamma$  pentru gamagrafie industrială, realizată din pulbere de IrAl obținută conform procedurii de la revendicarea 1, având dimensiunile medii ale particulelor de 220 și, respectiv, de 350 nm, și densitatea aparentă de 7,5 g/cm<sup>3</sup>, respectiv, 6,4 g/cm<sup>3</sup>, sinterizată, cu densitatea după sinterizare de 95%DT.

(51) Int.Cl.

B22F 9/04 (2006.01),

C22C 1/04 (2006.01)

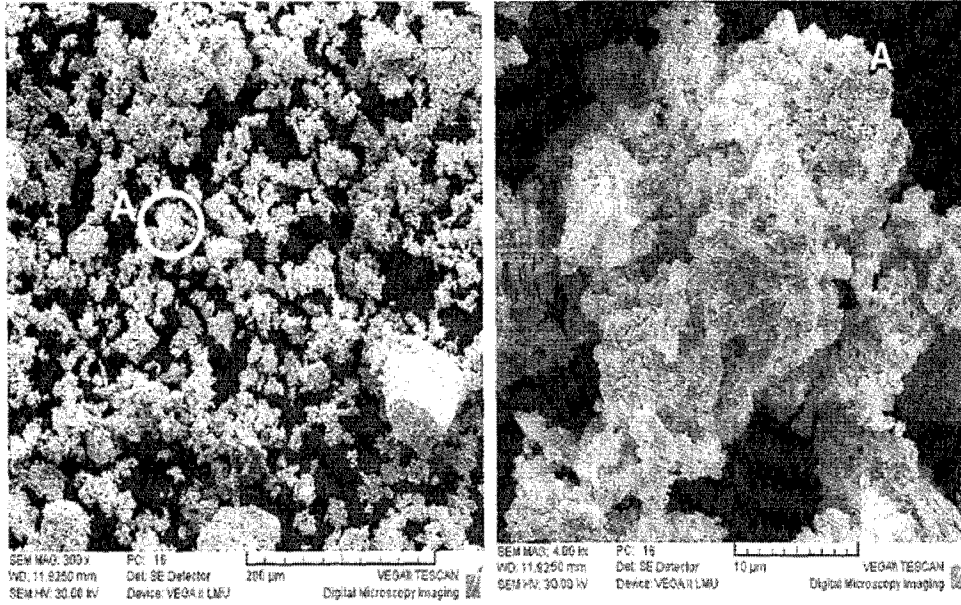


Fig. 1 a, b

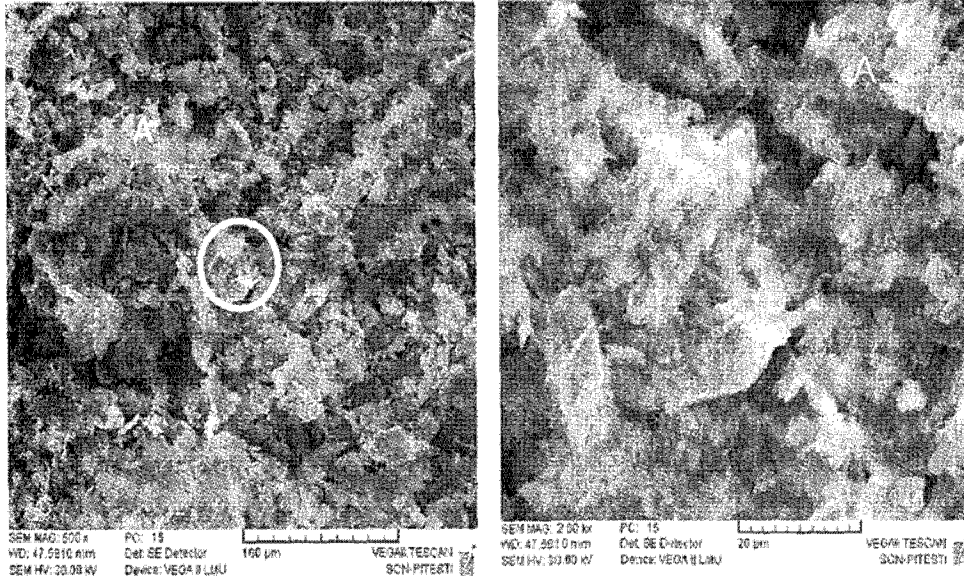


Fig. 2 a, b

(51) Int.Cl.

B22F 9/04<sup>(2006.01)</sup>,

C22C 1/04<sup>(2006.01)</sup>

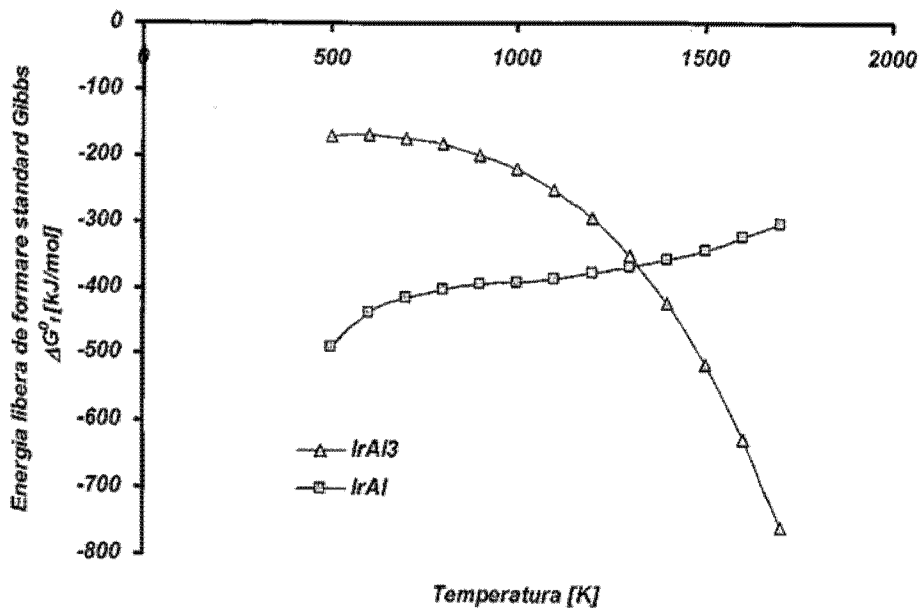


Fig. 3



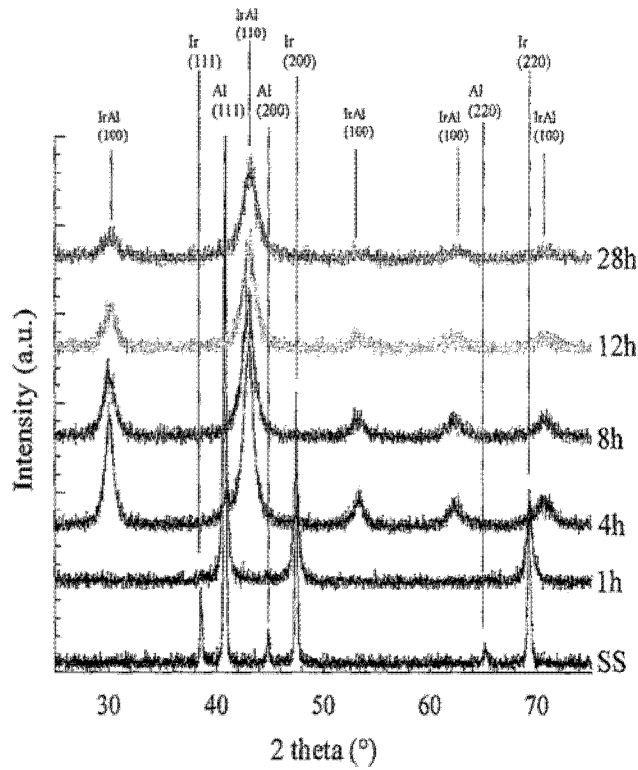


Fig. 4

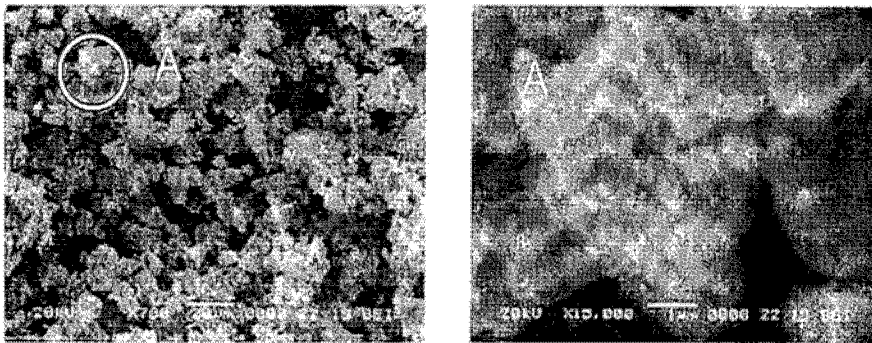


Fig. 5 a, b

