



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00797

(22) Data de depozit: 21/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR  
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR,  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• DINCĂ MARIUS CĂTĂLIN,  
STR.PRUNILOR, NR.2, 1 DECEMBRIE, IF,  
RO;  
• SAVA BOGDAN ALEXANDRU,  
STR. VEDEA, NR.6, BL.86AB, SC.B, ET.3,  
AP.50, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOROICA LUCICA, STR. POȘTAȘULUI  
NR. 6, BL. 9, SC. 1, AP. 29, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BIȚĂ BOGDAN IONUȚ, STR.MĂRĂȘEȘTI,  
NR.14, SC.2, AP.9, MĂGURELE, IF, RO;  
• GĂLCĂ AURELIAN CĂTĂLIN,  
STR.FLORILOR, NR.2-6, AP.P2,  
MĂGURELE, IF, RO

(54) STICLE BORO-SILICATICE DOPATE CU OXID DE  
GADOLINIU SAU/ȘI OXID DE DISPROSIU PENTRU GHIDURI  
DE NEUTRONI ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la sticle boro - silicatice dopate cu oxid de gadolinu sau/și oxid de disprosiu pentru ghiduri de neutroni și la in procedeu de obținere a acestora. Sticlele boro - silicatice dopate conform invenției au în compoziție următorii formatori de rețea vitroasă: 50...80% molare de  $B_2O_3$  și 10...30% molare de  $SiO_2$  precum și modificatori de rețea vitroasă: 0...20% molare de  $K_2O$ , 0...20% molare de  $Na_2O$ , stabilizatori chimici, termici și mecanici: 2...10% molare  $Al_2O_3$ , 0...10% molare  $ZnO$  și 0...10% molare  $MgO$ , împreună cu oxizi care induc proprietățile de direcționare a neutronilor și de rezistență la radiații în procente molare cuprinse între 0...15% dintre următorii oxizi ai pământurilor rare  $Gd_2O_3$  sau/și  $Dy_2O_3$ , introduși singuri sau în perechi. Procedeu de obținere conform invenției are următoarele etape:

a) etapa de preparare a amestecului de materii prime care constă în dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime, introducerea acestora în

creuzetul ceramic, omogenizarea la rece a materiilor prime, în nișă, cu un omogenizator mecanic, uscarea amestecului în etuvă până la temperaturi de 240°C, pentru eliminarea umidității din etuvă,

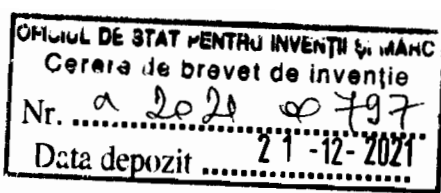
b) etapa de pretopire a amestecului de materii prime la temperaturi cuprinse între 240°C și 750...900°C, cu creștere lentă controlată a temperaturii,

c) etapa de topire care are loc la temperaturi cuprinse între 1200...1400°C și cuprinde etapele tehnologice de afinare a topiturii, omogenizarea acesteia, condiționarea topiturii, scăderea temperaturii până la temperatura de turnare și recoacerea la temperaturi cuprinse între 465...500°C, timp de 4 ore, și

d) fasonarea sticlei obținute și tratarea acesteia cu un flux de neutroni termici de  $3,6 \times 10^2 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , timp de 7 zile.

Revendicări: 5  
Figuri: 3





14

**Titlul invenției:** Sticle boro-silicaticice dopate cu oxid de gadoliniu sau/și oxid de disprosiu pentru ghiduri de neutroni și procedeu de obținere a acestora

**Domeniu tehnic:** Chimie aplicata, sticle, C b. conform WIPO: Applied chemistry, glass

**Stadiul tehnicii:** Brevetul US 6333288/2001 "Lead-free optical glasses" se referă la sticle optice fără plumb având un indice de refracție  $n_d$  de la aproximativ 1,65 la aproximativ 1,87 și un număr Abbe de la aproximativ 27 la aproximativ 43 și o compoziție (în % oxidice masice) de SiO<sub>2</sub> aproximativ 10-aproximativ 25, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximativ 10-aproximativ 25, Na<sub>2</sub>O aproximativ 2,5-aproximativ 10, K<sub>2</sub>O 0-aproximativ 3, CaO aproximativ 0,5-aproximativ 5, BaO aproximativ 15-aproximativ 30, ZnO aproximativ 5-aproximativ 15, TiO<sub>2</sub> aproximativ 6-aproximativ 15, ZrO<sub>2</sub> aproximativ 0,5- aproximativ 8, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximativ 0,1-aproximativ 2, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 aproximativ 0,5-aproximativ 8, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aproximativ 6-aproximativ 12, cu La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> în jurul valorii de 17, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-aproximativ 1 și Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-aproximativ 1.

Brevetul US 6818578/2004 „Optical glass and process for the production of optical products” se referă la o sticlă optică având proprietăți optice refractivitate ridicată și dispersie scăzută și având un punct de tranziție vitroasă scăzut, astfel încât un cuptor de tratare termică să poată funcționa pentru o perioadă lungă de timp. Sticla optică are un indice de refracție  $n_d$  de cel puțin 1,875, un număr Abbe de cel puțin 39,5 și un punct de tranziție vitroasă  $T_g$  de 700 °C sau mai mic și conține cel puțin unul din La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și cel puțin unul dintre ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sau Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cu un raport ponderal al conținutului total de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conținutul total de SiO<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la 3,2 la 5 și raportul în greutate al conținutului total de ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la conținutul total de SiO<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la 1,1 la 1,5.

Brevetul US 8,309,481/2012 “Optical glass and optical apparatus using the same” se referă la o sticlă optică, care include o substanță A care generează lumină cu o lungime de undă  $\lambda_2$  atunci când este iradiată cu lumina unei lungimi de undă  $\lambda_1$  și o substanță B care generează lumină cu o lungime de undă  $\lambda_3$  când este iradiată cu lumina lungimii de undă  $\lambda_1$ , în cazul în care relația dintre lungimea de undă  $\lambda_1$ , lungimea de undă  $\lambda_2$  și lungimea de undă  $\lambda_3$  se presupune a fi  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ , în raport cu o compoziție de sticlă de bază de 100% conținând cel puțin 2-20% SiO<sub>2</sub>, 5-45% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 10-29% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în greutate sau, în raport cu un conținut de compoziție de sticlă de bază de 100%, cel puțin, 2-20% SiO<sub>2</sub>, 5-45% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-29% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-45% RO (R = Zn, Sr, Ba), 0-10% Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Y, Gd) și 1-20% total de ZrO<sub>2</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + TiO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, în greutate.



Brevetul US 8,748,328/2014 „*Optical glass, preform for precision press molding, optical element and method of manufacturing thereof*” are ca obiect o sticlă optică având un indice de refracție  $n_d$  de 1,70 sau mai mare și un număr Abbe de 50 sau mai mare. Date fiind procentele molare, cuprinde:  $B_2O_3$  (20 până la 80%),  $SiO_2$  (0 până la 30%),  $Li_2O$  (1 până la 25%),  $ZnO$  (0 până la 20%),  $La_2O_3$  (4-30%),  $Gd_2O_3$  (1-25%),  $Y_2O_3$  (0 până la 20%) 20%),  $ZrO_2$  (0-5%),  $MgO$  (0-25%),  $CaO$  (0-15%) și  $SrO$  (0-10%), cantitatea combinată a componentelor de mai sus fiind 97% sau mai mare. Raportul molar de  $\{ZnO / (La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3)\}$  este de 0,8 sau mai mic și raportul molar de  $\{(CaO + SrO + BaO) / (La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3)\}$  este 0,8 sau mai puțin.  $Ta_2O_5$  poate fi încorporat ca o componentă opțională, cu raportul molar  $\{(ZrO_2 + Ta_2O_5) / (La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3)\}$  fiind 0,4 sau mai puțin.

Brevetul US 9,950,947/2018 „*Optical glass and optical element*” oferă o sticlă optică cu o temperatură de tranziție destul de scăzută, o transmisie ridicată, stabilitate chimică și o bună rezistență la devitrificare, pentru care indicele de refracție este 1,60-1,65 și numărul Abbe 62-66. Sticla optică cuprinde, în procente de greutate, 30-50%  $P_2O_5$ , 35-50%  $BaO$ , 2-6%  $B_2O_3$ , 0-5%  $La_2O_3$ , 0-5%  $Gd_2O_3$ , 0,1-5%  $Al_2O_3$ , 0,1-5%  $Li_2O$ , 2-10%  $MgO$  și 2-10%  $CaO$ . Conform prezentei invenții,  $P_2O_5$  este formator de rețea vitroasă, astfel încât să ofere o transmisie ridicată sticlei; o cantitate mare de  $BaO$  este o componentă cheie pentru îmbunătățirea transmitanței sticlei, îmbunătățind în același timp indicele de refracție și durabilitatea sticlei, având și avantajele temperaturii de tranziție vitroasă scăzute, stabilității chimice bune și rezistenței bune la devitrificare.

Brevetul US 10,487,004/2019 „*Optical glass and optical element*” furnizează o sticlă optică cu refracție ridicată, cu dispersie redusă, cu indice de refracție 1,76-1,80 și număr Abbe de 47-51. Sticla are o transmisie excelentă atunci când conținutul de  $Ta_2O_5$  în sticlă este redus. Sticla optică cuprinde următoarele componente în procente molare:  $B_2O_3$  40-65%;  $La_2O_3$  6-21%;  $Gd_2O_3$  1-15%;  $ZrO_2$  mai mult de 6,5%, dar mai puțin sau egal cu 15%;  $ZnO$  10-28%. Conform acestei invenții, transmitanța sticlei devine excelentă fără a introduce  $SnO_2$ ; costul produsului este optimizat prin reducerea conținutului de  $Ta_2O_5$ ; cu un raport de componente rezonabil, sticla optică de înaltă refracție cu dispersie redusă potrivită pentru turnare de precizie și cu o transmisie excelentă, iar preforma de sticlă și elementul optic din sticla optică pot fi ușor obținute, în timp ce constanta optică necesară este realizată.

Brevetul US 10,494,294/2019 „*Optical glass and optical element*” descrie o sticlă optică cu refracție ridicată, cu dispersie redusă, cu indice de refracție 1,76-1,80 și număr Abbe de 47-51.



Sticla optică, care cuprinde următoarele componente în procente de greutate: 0-3% SiO<sub>2</sub>; 25-40% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20-40% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12-25% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,5-15% ZrO<sub>2</sub>; mai mult de 10%, dar mai puțin sau egal cu 20% ZnO; 0-5% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0-5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0-10% Li<sub>2</sub>O; mai puțin de 0,45 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) / (ZnO + Li<sub>2</sub>O); 0-10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și sub 625 grade Celsius temperatura de tranziție vitroasă T<sub>g</sub>. Cu un raport rezonabil al componentelor, sticla optică cu refracție ridicată, cu dispersie redusă, favorabilă turnării de precizie, cu o transmisie excelentă, poate fi ușor activată, realizând în același timp constanta optică necesară a sticlei conform prezentei invenții.

Brevetul US 7,938,551/2011, "Luminescent glass", furnizează un procedeu pentru producerea unei sticle luminescente, cuprinzând etapele de adsorbție, într-o sticlă poroasă cu conținut ridicat de silice, a cel puțin o componentă metalică selectată din grupul constând din elemente din Grupele IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII., IB, IIB și IVB din Tabelul periodic, printre care și disprosiu (Dy); și apoi încălzirea sticlei poroase într-o atmosferă reducătoare. Sticla luminescentă obținută prin procedeu este excelentă ca rezistență la căldură, durabilitate chimică, rezistență mecanică și alte proprietăți și prezintă o luminescență puternică atunci când este iradiată cu lumină UV sau altele asemenea. Sticla poate fi folosită eficient ca un corp luminos pentru sisteme de iluminat, dispozitive de afișare, etc.

Brevetul US 10,414,686/2019, "Luminescent glass composition", se referă la pietre prețioase fațetate bazate pe o compoziție de sticlă luminescentă care conține oxizi particulari ai pământurilor rare, printre care și oxidul de disprosiu și astfel permite identificarea pietrelor prețioase fațetate și la un procedeu de identificare a pietrelor prețioase.

**Prezentarea problemei tehnice:** Toate brevetele de mai sus prezintă diferite compoziții de sticle boro-silicatic multicomponente, cu dopanți diferiți, printre care și oxidul de gadolinu, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și oxidul de disprosiu, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, toate fiind proiectate pentru obținerea de sticle optice cu diferite proprietăți și anume indici de refracție ridicați, coeficienți Abbe, dispersie scăzută, temperatură de tranziție vitroasă specifică, transmisie excelentă, dar niciunul dintre brevete și nici o compoziție de sticlă nu are în vedere un comportament specific în raport cu radiațiile de neutroni.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea de sticle multinare boro-silicatice dopate cu oxid de gadolinu sau/și oxid de disprosiu, care au omogenitate chimică crescută și care, supuse unor radiații de neutroni prezintă o rezistență ridicată și posibilitatea de a ghida neutronii termici în modul dorit, precum și un procedeu de obținere a acestora.

Sticlele boro-silicatic dopate cu oxid de gadolinu sau/și oxid de disprosiu înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, conțin doi formatori de rețea vitroasă: oxid de bor - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



și oxid de siliciu –  $\text{SiO}_2$ , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de potasiu –  $\text{K}_2\text{O}$  sau/și oxid de sodiu -  $\text{Na}_2\text{O}$ , și stabilizatori de rețea vitroasă oxid de zinc –  $\text{ZnO}$  sau/și oxid de magneziu -  $\text{MgO}$ , molare fiecare, împreună cu oxizi care induc o rezistență ridicată la neutroni și posibilitatea de a transporta neutronii, și anume oxid de gadoliniu –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sau/și  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , și prin procedeul de obținere a acestui nou tip de sticlă, prin metoda de pretopire-topire a amestecului de materii prime, omogenizare și afinare a topiturii, turnare, recoacere, fasonare a sticlei omogene obținute, urmate de un tratament al acesteia în câmp de radiații de neutroni.

**Expunerea invenției:** Invenția se referă la un produs nou, sticlă boro-silicatică dopată, conținând formatori de rețea vitroasă: 50...80 % molare oxid de bor -  $\text{B}_2\text{O}_3$  și 10...30 % molare dioxid de siliciu –  $\text{SiO}_2$ , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de potasiu –  $\text{K}_2\text{O}$ , în proporție de 0...20 % molare, oxid de sodiu –  $\text{Na}_2\text{O}$ , în proporție de 0...20 % molare, stabilizatori chimici, termici și mecanici: oxid de aluminiu –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2...10 % molare, oxid de zinc –  $\text{ZnO}$ , 0...10 % molare și oxid de magneziu,  $\text{MgO}$ , 0...10 % molare, împreună cu oxizi care induc proprietățile de direcționare a neutronilor și de rezistență la radiații, în procente de 0...15 % molare, dintre următorii oxizi ai pământurilor rare, introduși singuri sau în perechi:  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sau/și  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , și la procedeul de obținere a acestui nou tip de sticle, cuprinzând operațiile de cântărire, amestecare-omogenizare a materiilor prime, pretopire, topire, afinare, omogenizare, condiționare, turnare, recoacere și fasonare a sticlei obținute, urmate de tratamentul acesteia într-un flux de neutroni termici (0,025 eV) de  $10^2 \text{ n}_{\text{th}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii:**

Avantajele acestor sticle se referă la utilizarea lor ca ghiduri de neutroni termici și reci, cu performanțe superioare celor existente, în ceea ce privește rezistența la efectul expunerii prelungite în câmp de radiații.

**Prezentarea figurilor din desene:** Fig. 1. Rezonanță electronică paramagnetică pentru sticla dopată cu 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , înainte și după iradiere.

Fig. 2. Spectrul Raman al sticlei dopate cu 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , înainte și după iradiere cu neutroni.

Fig. 3. Fotografie de microscopie electronică de baleiaj a sticlei dopate cu 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

**Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției revendicate:**

**Exemplul 1**



Materiile prime utilizate, toate de puritate analitică, sunt următoarele: oxid de bor, ( $B_2O_3$ ), oxid de siliciu, ( $SiO_2$ ), carbonat de potasiu, ( $K_2CO_3$ ), oxid de zinc, ( $ZnO$ ), oxid de aluminiu, ( $Al_2O_3$ ), oxid de gadoliniu, ( $Gd_2O_3$ ).

Rețetele molare, oxidice și de materii prime utilizate sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Rețetele utilizate pentru sticla BSGd6

Rețeta	Oxid de bor	Dioxid de siliciu	Oxid de potasiu	Oxid de zinc	Oxid de aluminiu	Oxid de gadoliniu	
BSGd6	$B_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$ZnO$	$Al_2O_3$	$Gd_2O_3$	Total
%molare	50	20	15	5	4	6	100
%masice	38,31	13,23	15,55	4,48	4,49	23,94	100
Materii prime	$B_2O_3$	$SiO_2$	$K_2CO_3$	$ZnO$	$Al_2O_3$	$Gd_2O_3$	
Grame pentru 100 g sticlă	42,57	13,23	26,85	4,48	4,49	23,94	

Reactanții solizi, dozați în cantitățile corespunzătoare formulei molare a sticlei, pentru o cantitate de aprox. 100 g sticlă, sunt omogenizați mecanic într-o capsulă de porțelan, apoi sunt introduși într-un creuzet ceramic superaluminos în vederea efectuării tratamentului de uscare, pretopire și topire. Parametrii etapelor de uscare, pretopire și topire sunt prezentați în Tabelul 2.

Tabel 2. Tratamentele termice de uscare, pretopire și topire pentru sticla BSGd6

Tratament termic	Temperatură [oC]	Timp [min]	Observații
Etuvă	100	30	
	150	60	
	200	60	
	240	60	
Cuptor pretopire	240-250	10	
	250-350	10	
	350-450	10	
	450-550	10	
	550-650	10	
	650-750	30	
Cuptor topire	750-850	60	
	850-1300	90	Agitare 240 rot/min
	1300	30	Turnare



Etapa de pretopire are loc într-un cuptor electric echipat cu rezistențe electrice de silită, în vederea descompunerii complete a materiilor prime (reactanților), eliminării compușilor volatili și inițierii reacțiilor cu formarea compușilor chimici boro-silicatici, premergători celor din faza de topire. Etapa de topire are loc într-un cuptor electric prevăzut cu rezistențe electrice de superkanthal, la temperaturile și duratele precizate în Tabelul 2, aplicându-se omogenizarea mecanică a topiturilor vitrogene, cu un agitator ceramic din alumina sinterizată. Astfel, are loc formarea, afinarea (eliminarea gazelor din topitură) și omogenizarea sticlei, apoi topitura este turnată într-o formă de grafit, preîncălzită la temperatura de recoacere. Forma de grafit conținând sticla incandescentă se introduce în cuptorul electric prevăzut cu rezistență electrică de kanthal în vederea efectuării recoacerii (eliminarea tensiunilor mecanice remanente) la temperaturile și duratele precizate în Tabelul 3.

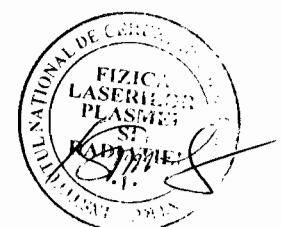
Tabel 3. Parametrii de recoacere ai sticlei obținute

Temperatură [°C]	Timp [min]
480	240
480-425	660
425-300	750
300-30	810

În continuare, se taie sticla cu disc diamantat obținându-se o plachetă cu dimensiunile 1 cm x 1 cm (grosime de aprox. 0,4 cm), apoi placheta este șlefuită cu carbură de siliciu și lustruită cu alumina și oxid de ceriu până la grosimea dorită (0,2 cm). Placheta de sticlă este apoi caracterizată și supusă tratamentului cu radiații.

Sursa de neutroni utilizată este de tip  $^{239}\text{PuBe}$  cu o intensitate de  $2,22 \times 10^5$  n/s. Spectrul neutronilor emiși este continuu, cu valori între 0 și 11 MeV. Compusul este încapsulat într-un cilindru sudat de tantal aflat într-un cilindru de oțel, plasat în centrul unui bac cu diametrul de 80 cm, umplut cu apă, folosită ca moderator. Sticla se plasează într-un suport de 2 mm grosime, de polietilenă, în dreptul sursei, la o distanță de 22 cm (pentru a obține iradierea cu neutroni termici, cu energia de 0,025 eV). Fluxul de neutroni termici calculat la această distanță este de  $3,6 \times 10^2$  n  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , iar perioada de iradiere este de 7 zile.

Figura 1 prezintă spectrul de rezonanță electronică paramagnetică pentru sticla dopată cu 6%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , înainte și după iradiere. De interes este regiunea unde  $g=2$  (340 mT). Înainte de iradiere,



intensitatea acesteia este atribuită interacțiilor ionilor de Gd aflați într-o simetrie cubică. După iradiere modificarea formei liniei este rezultată din suprapunerea mai multor linii de rezonanță specifice defectelor paramagnetice rezultate în urma diferitelor interacții ce au loc în volumul sticlei. Gd ia locul modificadorului de rețea și duce la stabilizarea sticlei. Cum regiunea bogată de pământ rar se află în regiunea în care raportul  $BO_3/BO_4 = 2:1$ , în urma capturii de neutroni termici a  $B^{10}$ ,  $Gd^{3+}$  ocupă locul borului convertit în  $Li^7$  și astfel reduce numărul de defecte de tip vacanțe de oxigen create.

Figura 2 prezintă spectrul Raman al sticlei dopate cu 6%  $Gd_2O_3$ , înainte și după iradiere cu neutroni. Variația intensităților maximelor este datorată, în cazul sticlei BSGd6, (unde intensitatea maximului crește după iradiere), dispariției amestecului de tip "sticlă în sticlă" după iradiere, ceea ce conduce la obținerea unei sticle mai omogene.

Figura 3 prezintă o fotografie de microscopie electronică de baleiaj a sticlei dopate cu 6%  $Gd_2O_3$  după iradierea cu neutroni. Se observă că sticla dopată cu  $Gd_2O_3$  bombardată cu neutroni este omogenă și nu prezintă formațiuni de tip cristalin sau de tip "sticlă în sticlă".

### Exemplul 2.

Procedeul este similar celui de la exemplul 1, cu deosebirile următoare:

Compoziția oxidică molară și gravimetrică, precum și rețeta de materii prime pentru exemplul 2 este cea din tabelul 4, pentru compozitul cod BSGd3.

Tabelul 4. Rețetele utilizate pentru sticla BSGd3

Rețeta	Oxid de bor	Dioxid de siliciu	Oxid de potasiu	Oxid de zinc	Oxid de aluminiu	Oxid de gadoliniu	
BSGd3	$B_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$ZnO$	$Al_2O_3$	$Gd_2O_3$	Total
%molare	51,6	20,64	15,48	5,16	4,12	3	100
%masice	43,71	15,09	17,74	5,11	5,12	13,23	100
Materii prime	$B_2O_3$	$SiO_2$	$K_2CO_3$	$ZnO$	$Al_2O_3$	$Gd_2O_3$	
Grame pentru 100 g sticlă	48,57	15,09	30,62	5,11	5,12	13,23	

Parametrii etapelor de uscare, pretopire și topire sunt prezentați în Tabelul 5.

Tabel 5. Tratamentele termice de uscare, pretopire și topire pentru sticla BSGd3





f

Tratament termic	Temperatură [°C]	Timp [min]	Observații
Etuvă, uscare	240	120	
Cuptor pretopire	240-250	10	
	250-350	10	
	350-450	10	
	450-550	10	
	550-650	10	
	650-750	20	
	750	60	
Cuptor topire	750-1275	90	Agitare 240 rot/min
	1275	30	Turnare

Tratamentul termic de recoacere are loc la temperatura de 470 °C.

### Exemplul 3

Procedeul este similar celui de la exemplul 2, cu deosebirile următoare:

Compoziția oxidică molară și gravimetrică, precum și rețeta de materii prime, pentru exemplul 3, este cea din tabelul 6, pentru sticla cod BSDy3.

Tabelul 6. Rețetele utilizate pentru sticla BSDy3

Rețeta	Oxid de bor	Dioxid de siliciu	Oxid de sodiu	Oxid de magneziu	Oxid de aluminiu	Oxid de disprosiu	
BSDy3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
%molare	51.6	20.64	15.48	5.16	4.12	3	100
%masice	47.65	16.45	12.73	2.76	5.57	14.84	100
Materii prime	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Grame pentru 100 g sticlă	52.94	16.45	25.61	2.76	5.57	14.84	

Materiile prime utilizate pentru introducerea oxidului de sodiu, oxidului de magneziu și pentru introducerea oxidului de disprosiu sunt carbonat de sodiu – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO și Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, toate de puritate analitică.

Temperatura de topire este de 1250 °C, iar temperatura de recoacere de 465 °C.



***Indicarea modului in care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial:***

Sticlele conform invenției constituie componente esențiale pentru ansamblurile experimentale numite ghiduri de neutroni, care sunt super-oglinzi utilizate pentru transportul neutronilor pe distanțe lungi (de zeci de metri), cu o pierdere minimă în intensitate. Aplicațiile acestor sticle se referă la utilizarea lor pentru fabricarea de ghiduri de neutroni termici și reci, cu performanțe ridicate, în ceea ce privește rezistența la efectul expunerii prelungite în câmp de radiații de neutroni. Ținând cont de secțiunea eficace cu caracter descrescător în regiunea epitermală a izotopilor de gadolinu, se poate lua în considerare și realizarea de ghiduri de neutroni epitermici (cu energii cuprinse între  $10^{-1}$  eV și  $10^3$  eV).



**Revendicări**

1. Produs sticlă boro-silicatică dopată, caracterizat prin aceea că are în compoziție formatori de rețea vitroasă: 50...80 % molare oxid de bor -  $B_2O_3$  și 10...30 % molare dioxid de siliciu -  $SiO_2$ , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de potasiu -  $K_2O$ , în proporție de 0...20 % molare, oxid de sodiu -  $Na_2O$ , în proporție de 0...20 % molare, stabilizatori chimici, termici și mecanici: oxid de aluminiu -  $Al_2O_3$ , 2...10 % molare, oxid de zinc -  $ZnO$ , 0...10 % molare și oxid de magneziu,  $MgO$ , 0...10 % molare, împreună cu oxizi care induc proprietățile de direcționare a neutronilor și de rezistență la radiații, în procente de 0...15 % molare, dintre următorii oxizi ai pământurilor rare, introduși singuri sau în perechi:  $Gd_2O_3$  sau/și  $Dy_2O_3$ .
2. Procedeu de obținere a produsului definit în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că are etapele următoare: prepararea amestecului de materii prime, urmată de uscare, pretopire, topire, afinare, condiționare, turnare, recoacere, fasonare a sticlei obținute, urmate de tratament cu flux de neutroni al sticlei fasonate.
3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că operațiile din cadrul procedurii de preparare a amestecului de materii prime, utilizat pentru obținerea sticlelor conform revendicării 1, sunt următoarele: dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime; Introducerea materiilor prime în creuzetul ceramic; Omogenizarea la rece a materiilor prime, în nișă, cu omogenizator mecanic; Uscare amestec de materii prime, cu eliminarea umidității, în etuvă, până la temperaturi de 240 °C.
4. Procedeu conform revendicării 2 și 3, caracterizat prin aceea că etapa de pretopire se execută între 240°C și 750...900 °C, cu creștere lentă controlată de temperatură; etapa de topire are loc la temperaturi de 1200...1400 °C cuprinde următoarele operații tehnologice: topirea amestecului de materii prime; afinarea topiturii; omogenizarea topiturii; condiționarea topiturii; scăderea temperaturii până la temperatura de turnare; recoacerea are loc la temperatura de 465...500 °C, timp de 4 ore.
5. Procedeu conform revendicării 2, 3 și 4, caracterizat prin aceea că sticla recoaptă este supusă unui flux de neutroni termici de  $3,6 \times 10^2 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , timp de 7 zile.



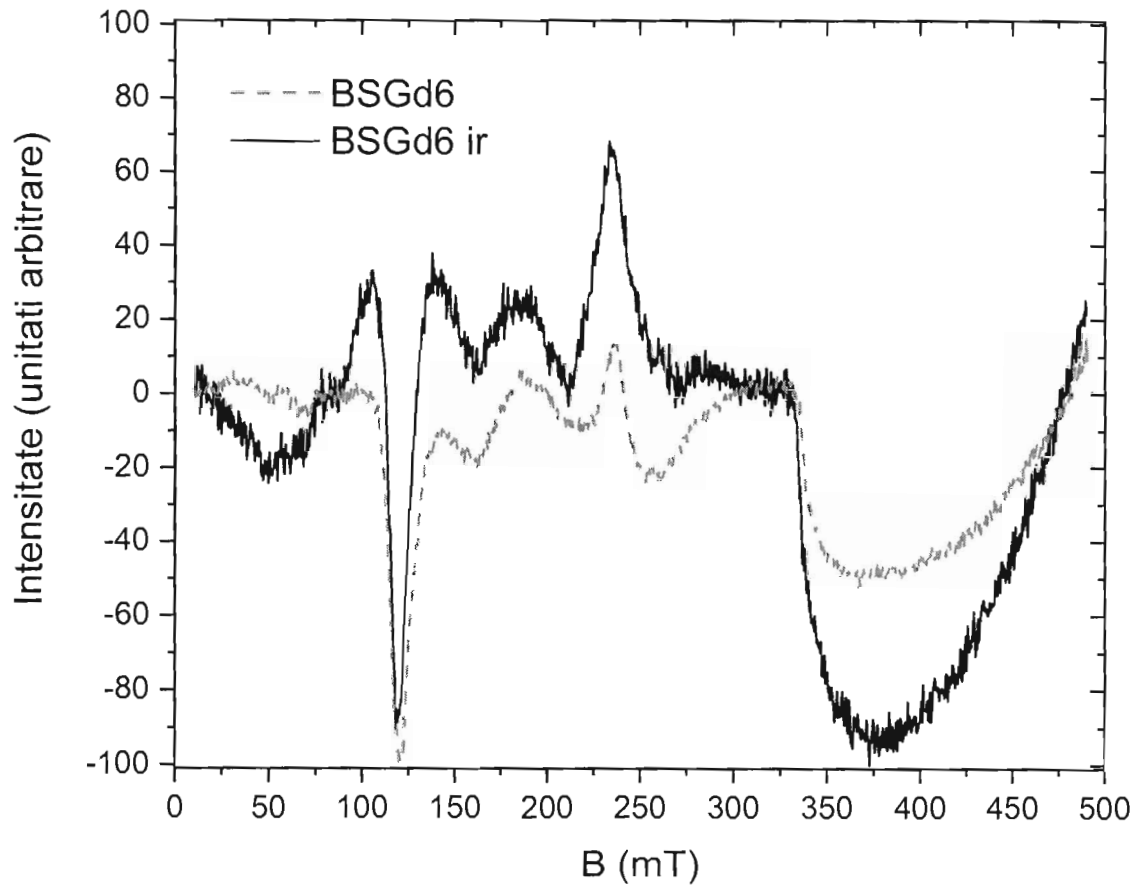


Fig. 1. Rezonanță electronică paramagnetică pentru sticla dopată cu 6% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, înainte și după iradiere.



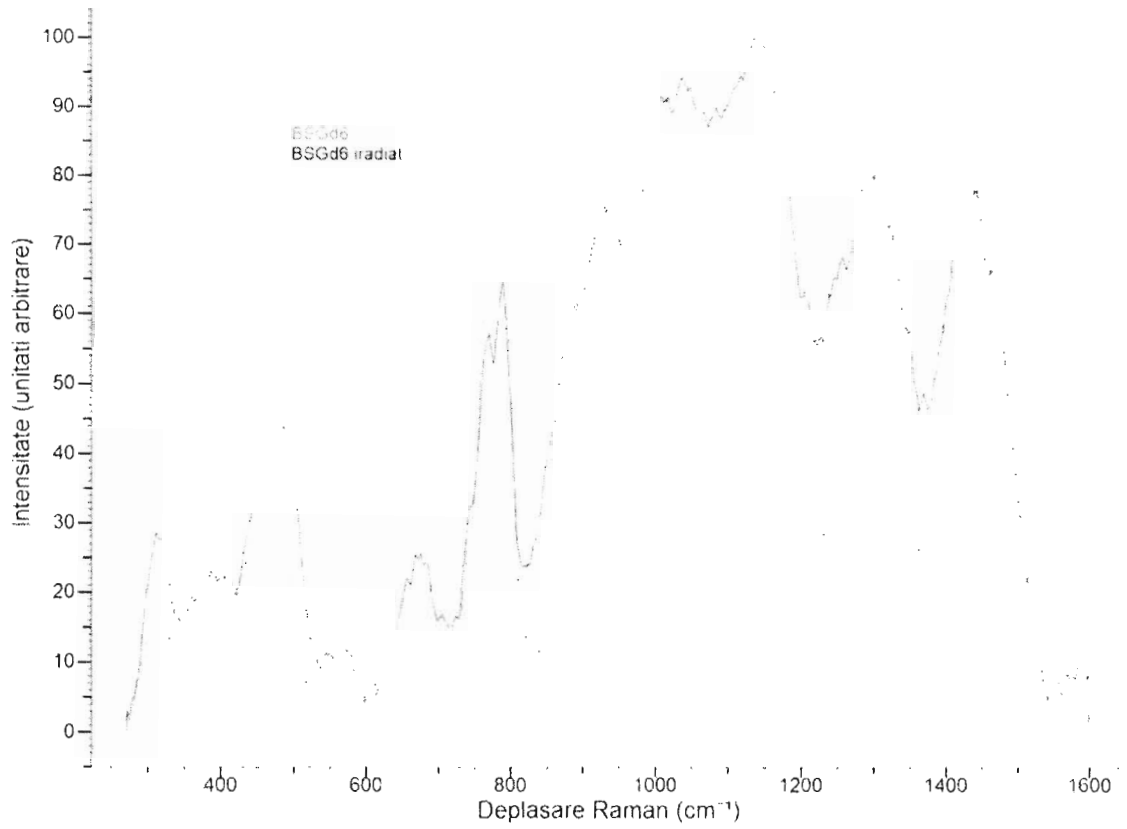


Fig. 2. Spectrul Raman al sticlei dopate cu 6% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, înainte și după iradiere cu neutroni.



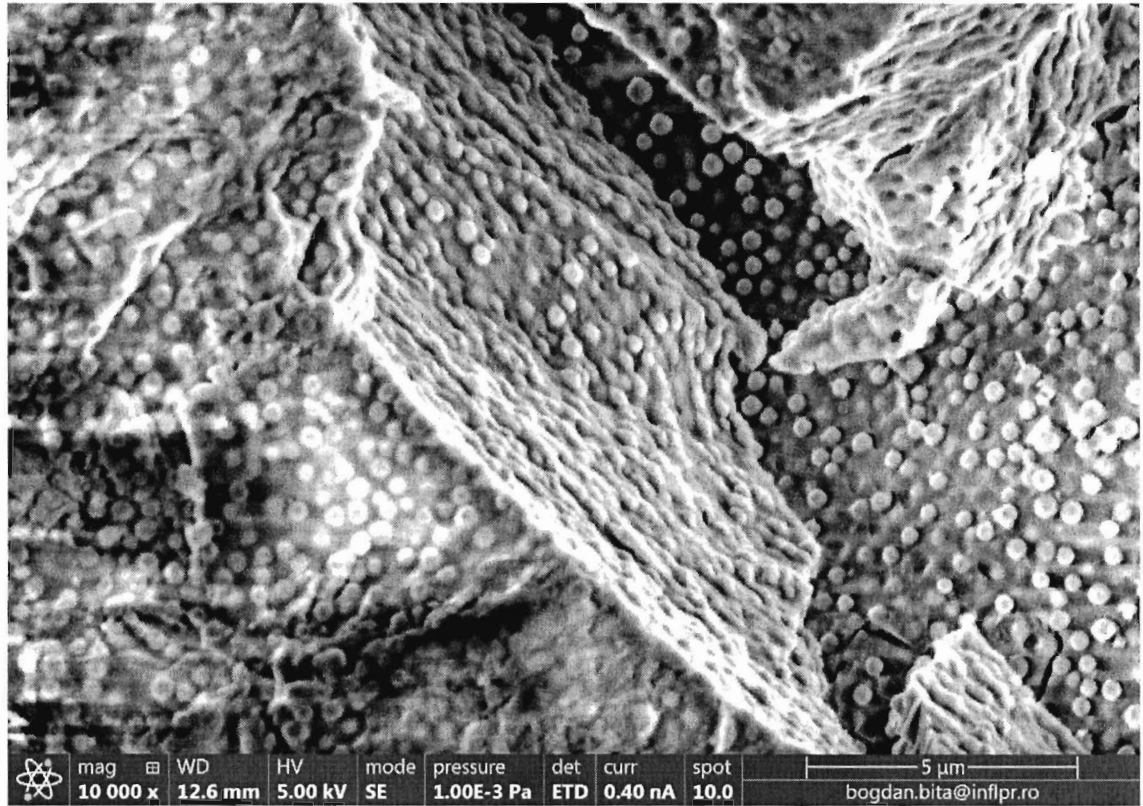


Fig. 3. Imagine de microscopie electronică de baleiaj a sticlei dopate cu 6%  $Gd_2O_3$ .

