



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00151**

(22) Data de depozit: **01/04/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. **10/2022**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;

• INSTITUTUL DE ȘTIINȚE SPAȚIALE-
FLILIALA INFLPR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• ION IOANA, STR.LILIAULUI NR.7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;
• STANCU ELENA, SAT SLĂVEȘTI,
LOCALITATEA TĂTĂRĂȘTII DE JOS, TR,
RO;
• MITU CIPRIAN MIHAI, STR.LILIAULUI
7B, SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;
• CHERCIU MĂDĂLIN ILIE,
STR. TOPORAȘI, NR.2, BRAGADIRU, IF,
RO

(54) MATERIAL COMPOZIT ECOLOGIC CU APLICAȚII ÎN ATENUAREA RADIAȚIEI

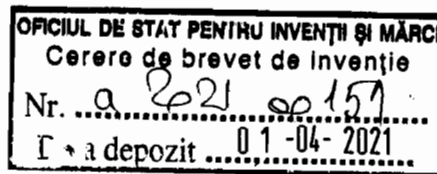
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit ecologic pentru atenuarea radiațiilor gama cu aplicații în tehnologiile spațiale și radioprotecție. Procedeu, conform invenției, constă în funcționalizarea rășinilor termotrope prin adăugare de 0,05...5% masic oxid de grafenă ce determină îmbunătățirea proprietăților mecanice și umplutura funcțională (W, Ta; Mo, Bi), cu 55...95% masic cu rol în atenuarea radiației gama. Materialul compozit cu matrice epoxidică funcționalizată cu 0,5% oxid de grafenă și 85% W, obținut conform invenției, caracterizat prin aceea că

prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite respectiv rezistență la încovoiere de 17,87...26,09 MPa, reprezentând o creștere de 68% față de compozitul fără grafene, modul de rezistență la încovoiere de 0,66...1,49 GPa, reprezentând o creștere de 69%, densitate hidrostatică de 5,49...5,57, coeficient liniar de atenuare de 0,4913+/-0,006 cm⁻¹, coeficient masic de atenuare de 0,08846+/-0,001, grosimea de înjumătățire de 1,41 cm pentru energii de 661,7 keV.

Revendicări: 3





MATERIAL COMPOZIT ECOLOGIC PENTRU ATENUAREA RADIATIEI GAMA

Invenția se refera la un material compozit reciclabil, ecologic, multicomponent cu matrice polimerică funcționalizată cu oxid de grafena și umplutura de tungsten, cu proprietăți mecanice îmbunătățite, cu coeficient liniar de atenuare de 0.491 cm^{-1} , respectiv coeficient masiv de atenuare de 0.088, grosime de înjumătățire de 1.41 cm pentru energia de 661.7keV-Cs137, reprezentând 97.88 % din coeficientul masiv al unui aliaj de $\text{Pb}_{17\%}\text{SnPb}$ pentru atenuare radiațiilor gama cu aplicații în domeniul radioprotecției și în industriile aérospatiale.

Se cunoaște faptul ca în ultimele decenii am devenit din ce în ce mai dependenți de tehnologiile spațiale pentru o varietate de activități umane, de la cele industriale la cele casnice. Dezvoltarea aplicațiilor spațiale a fost întotdeauna legată strâns de mediul foarte ostil în care sateliții, stațiile spațiale și sondele trimise să exploreze sistemul solar își desfășoară activitatea. Materialele compozite au început să fie folosite tot mai des, studiate pentru dezvoltarea de noi structuri cu rol de ecranare a radiațiilor [1] cu aplicații în tehnologiile spațiale și radioprotecție.

În ultimul deceniu utilizarea pe scară largă a aparatelor de raze X și surselor de radiații gama pentru scop medical uman și veterinar necesită realizarea unor volume importante de materiale pentru radioprotecție. În plus, a avut loc o diversificare a tehnicilor de investigație nedistructivă ce utilizează raze X și gama pentru scanarea produselor industriale

Datorită structurii și compoziției complexe [2], [3], dezvoltarea și optimizarea proprietăților acestor materiale este făcută cu ajutorul codurilor de transport a radiației prin materie, și anume a codurilor de simulare Monte Carlo [<http://www.fluka.org/>; <https://geant4.web.cern.ch/>].

Materialele care ecranează cel mai bine radiația gama sunt cele cu număr atomic mare și densitate mare. Cele mai bune din acest punct de vedere sunt $^{188}_{74}\text{W}$ (densitate $\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$, punct de topire $T_m = 3407 \text{ }^\circ\text{C}$) și $^{207}_{82}\text{Pb}$ (densitate $\rho = 11.34 \text{ g/cm}^3$, punct de topire $T_m = 327.4 \text{ }^\circ\text{C}$). Mai sunt folosite U saracit, Ta, Bi, Cu, Ni, Fe, adică elemente metalice cu densitatea mai mare de 4 pentru aplicații de radioterapie [US 0029998A1/ Feb. 12, 2004] și 6.5 g/cm^3 pentru reactoare [US 2,726,339/Dec. 6, 1955].

Primele panouri cu rol în ecranarea radiațiilor X și gama au fost făcute din tabla de Pb. Utilizarea Pb-ului are avantajul de a avea proprietăți de absorbție de raze X și gama foarte bune datorate numărului atomic Z mare, unei densități moderate de 11.34 g/cm^3 , preț relativ mic, prelucrare mecanică ușoară datorate punctului de topire mic, durității mici și maleabilității foarte mari. Acesta are și dezavantaje importante fiind toxic și foarte reactiv eliminând produși de reacție toxici în mediu [US 3,536,920/Oct. 27, 1970], se activează în timp, din punctul de vedere al proprietăților mecanice acesta este un metal moale cu rezistența mecanică redusă. Un dezavantaj important este reciclarea acestuia, aceasta fiind un proces ce determină formarea de produși secundari de reacție deosebiți de toxici și volatili, Pb-ul reciclat conține cantități importante de produși secundari. Produsele din Pb se activează în timpul utilizării. Dacă acestea nu sunt din plumb pur, impuritățile se activează mai ușor decât plumbul și devin un impediment în reciclare. Reciclarea se va face conform normelor pentru deșeurile toxice și radioactive. Din aceste motive, în principal fiind toxicitate foarte ridicată, multă vreme s-au căutat noi soluții tehnologice pentru înlocuirea Pb-ului din compozita ecranelor de atenuare de raze X și gama. Uniunea Europeană a reglementat prin DIRECTIVE EU 2011 Nr.65 restricționarea utilizării unor materii prime și materiale în vederea eliminării efectelor toxice asupra mediului și manipulanților. Cea mai des utilizată soluție pentru înlocuirea Pb-ului

din produsele utilizate in domeniu de radioprotecție este W datorita proprietăților absorbante asemănătoare [US 3,536,920/Oct. 27,1970].

Utilizarea W-ului are avantajul de a avea proprietăți de absorbție de raze X si gama foarte bune datorate numărului atomic Z mare, unei densități mari, nu este toxic si este ușor de reciclat, ca dezavantaje are preț ridicat, prelucrare mecanica dificila, punct de topire ridicat, casant. Pentru a elimina dezavantajele datorate dificultății prelucrării mecanice se aliază cu metale cu Z mare si densitate mare. O alta soluție consta in obținerea de compozite cu umpluturi pulverulente pe baza de W sau aliajele acestuia pentru a putea utiliza proprietățile absorbante de raze X si gama.

Initial primele aplicații utilizau blocuri compacte de materiale alcătuite din metale/aliajele cu proprietăți absorbante ridicate. Ulterior cu dezvoltarea industriei compozitelor au început utilizarea compozitelor ceramice de tip beton [US 2,726,339/Dec. 6,1955], [4] urmate de cele polimerice [US 3,536,920/Oct. 27,1970].

Cele mai des folosite matrici pentru materialele compozite utilizate in ecranarea radiațiilor X si gama sunt polimerii [5, 6, 7]. Compozitele polimerice pot fi flexibile sau rigide, in funcție de matricea polimerică utilizata, alegerea se face conform necesității aplicației pe care o deservește. Exista o varietate mare de polimeri utilizați ca matrici pentru ecrane de protecție: epoxi[6, 9], silicon[7], poliimide [8, US022358A1/5Feb2004] rășini poliesterice [5], etc. In funcție de energia radiației gama sau X si tipurile de umpluturi absorbante sunt foarte variate: nano si micro particule de plumb/aliaje, oxizi si derivați, particule nano si micro de wolfram/aliaje, oxizi si derivați [7,9, US022358A1/5Feb2004], particule nano si micro de Bi//oxizi si derivați[10], derivați de Ba [5,6],

Parametri tehnologi cheie in obținere unor compozite polimerice cu umplutura particulară /ranforsat particulat cu proprietăți ecranare necesare utilizații in aplicații din domeniul radioprotecției si in industriei aerospațiale sunt cantitatea, tipul(calitatea - densitate si Z mare), forma si mărimea particulelor.

Sistemele compozite polimere cu umpluturi particulare se comporta diferit in funcție de cantitatea de umplutura si matricea polimerică utilizata. In cazul cantităților mici de umplutura, pulberile nano sau submicronice îmbunătățesc proprietățile mecanice a compozitului, din contră in cazul utilizării unor cantități mari de umplutura se constata o aglomerare a acestora si proprietățile mecanice scad-materialul devine friabil si/sau casant [US 3,075,925/ Jan. 29, 1963],[23]. Compozitele cu cantități mari de umplutura se utilizează preponderent pentru atenuarea radiatiilor gama[23][US022358A1/5Feb2004], in timp ce compozitele cu cantități mici de umpluturi se utilizează pentru atenuarea radiatiilor X [US 3,075,925/ Jan. 29, 1963] neputând satisface necesitățile de atenuare.

In patentul US 3,075,925/ Jan. 29, 1963, este explicit specificat ca sistemul compozit polimeric poate conține umplutura metalica (W) cu rol funcțional absorbant pana in 70% masice, dar este preferabil 15-40% procente masice pentru a satisface necesitățile mecanice (rezistenta la tracțiune, rezistenta la îndoire, rezistenta la abraziune). Este specificat clar ca utilizarea a peste 50% umplutura metalica duce la deteriorarea proprietăților mecanice. Patentul cuprinde o umplutura metalica pulverulenta-W si o matrice polimerică de tip poliuretan care se poate extinde la epoxi si polietilena. Exemplu conține un compozit polimeric poliuretanic cu 30% W si densitate 1.3g/cm³, cu proprietăți de atenuare a radiației X ca 0.125 inch Pb.

Le Chang si coautorii in 2015 [23], publica un studiu experimental cu un sistem compozit 30-80% W-epoxi, in care rezistenta la încovoiere prezinta un maxim pentru 30% W, cu densitate de 1.57g/cm³ si grosimea de înjumătățire pentru Cs137 de 6.65cm. Compozitele cu 80% W prezinta a scadere a rezistentei la rupere cu 15.29% fata de maxim, compozitul cu 30 %W, o densitate de 4.59 g/cm³ si grosimea de înjumătățire pentru Cs137 de 2.53 cm.

Pentru a înlătura dezavantajul aglomerării pulberilor in timpul procesului de obținere a compozitelor polimere cu umpluturi particulare/ranforsați particulați in unele patente si articole se specifica ca particulele nu trebuie sa fie monodisperse, in timp ce mărimea particulelor utilizate sa nu

trebuie sa fie foarte mica [US022358A1/5Feb2004, US 3,075,925/ Jan. 29, 1963]. In acest sens un exemplu este patentul US 3,075,925/ Jan. 29, 1963, care specifica un interval orientativ intre 30-100 microni.

Invenția utilizează o pulbere de W comercial cu dimensiune medie, respectiv cu dimensiune mai mari de 1.5microni polidispersa, ceea ce duce la înlăturarea dezavantajelor produse de aglomerarea particulelor de W in timpul incorporării in matricea polimerică, si duce la o compactitate mai mare, respectiv, o densitate mai mare a compozitului obținut [US 3,075,925/ Jan. 29, 1963]

Invenția US022358A1/5.Feb.2004 utilizează o pulbere de W comerciala cu dimensiune optima intre 2...3 microni pentru o matrice de poliimida. Sistemul particulat este optimizat in funcție de procesul de producție (amestecare-etalară, presare la cald, extrudare etc.), dar si de tipul materialului polimeric.

In literatura de specialitate sistemele particulate polidisperse sunt considerate superioare celor monodisperse datorate gradului de compactitate obținut de acestea.

O caracteristica de material importanta pentru selectarea materialelor utilizate pentru atenuarea radiației gama este grosimea de înjumătățire. In general acestea se compara cu grosimea de înjumătățire pentru anumite etaloane. Etaloanele pot fi: Pb, W, U, Al, Cu, Fe, Ni. In Tabelul 1. sunt prezentate câteva valori estimative din literatura de specialitate [12].

Trendul actual in producerea de materiale pentru atenuare a radiațiilor gama si X cu aplicații în domeniul radioprotecției și în industriile aerospațiale este utilizarea materialelor compozite ecologice, reciclabile si cu preț rezonabil. Se caută eliminarea Pb-ului si derivaților acestuia din motive ecologice, aceștia fiind toxici pentru mediu si personale care produc/manipulează/utilizează materiale finale.

Tabel. 1. Variația grosimii de înjumătățire pentru diferite tipuri de materiale.[12].

| Sursa-tip | Grosimea de înjumătățire [cm] | | | |
|-----------|-------------------------------|-------|------|-----|
| | GAMA (MeV) | BETON | OTEL | Pb |
| Cs137 | 0.66 | 4.8 | 1.6 | 0.7 |

B. Buyuk si coautorii, în 2013 [22], au publicat un articol cu rezultate experimentale in care prezinta următorii coeficienți experimentali de atenuare(μ), pentru energia de 661.7KeV-cs137: $\mu=1.7043 \pm 0.0139$ si grosimea de înjumătățire de 0.407cm pentru W, de $\mu=1.0507 \pm 0.0180$, grosimea de înjumătățire de 0.66 cm pentru Pb, de $\mu=1.0627 \pm 0.0187$ grosimea de înjumătățire de 0.652 cm pentru un compozit 15%Co WC cu densitate de 12.65g/cm³.

Invenția se refera la un material compozit reciclabil, ecologic, multicomponent cu matrice polimerică funcționalizată cu oxid de grafena (GO) si umplutura de tungsten, cu proprietăți mecanice îmbunătățite, cu coeficient liniar de atenuare de 0.4913 \pm 0.006 cm⁻¹, respectiv coeficient masic de atenuare de 0.08846 \pm 0.001, grosimea de înjumătățire de 1.41 cm pentru 661.7keV-Cs137, reprezentând 97.88 % coeficientul masic al Pb(aliaj 17SnPb) pentru atenuarea radiațiilor gama cu aplicații în domeniul radioprotecției și în industriile aerospațiale.

Un material pentru a putea fii utilizat ca ecran de radiatii trebuie sa îndeplinească doua funcții: unul de atenuarea a radiatiilor si un rol mecanic. Aplicațiile de radioprotecție necesita in principal ca materialul sa aibă proprietăți de absorbție/ecranare/atenuare a radiatiilor cu energii in spectrul de utilizare al ecranelor de protecție. Rezistenta mecanica a materialului este specifica aplicațiilor, astfel: (1) pentru sorturi de protecție acestea trebuie sa fie flexibile, (2) pentru ecrane protectoare fără rol structural (de susținere) acestea trebuie sa aibă proprietăți mecanice medii, astfel încât sa își susțină propria greutate, ținând cont ca aceste materiale au densități mari,(3) pentru ecrane protectoare cu rol structural cum sunt in industria aerospațiala acestea trebuie sa fie ușoare si sa prezinte proprietăți mecanice ridicate, (4) pentru ecrane protectoare cu rol structural cum sunt in industria reactoarelor acestea trebuie sa prezinte proprietăți mecanice ridicate la temperaturi ridicate, temperatura fiind funcție de aplicație.

In literatura de specialitate exista articole/cereri de patente/patente cu materiale compozite cu umplutura funcționala pe baza de tungsten, atât cu matrice de epoxi [9] cat si cu matrice flexibila de silicon [7]. Nu sunt publicate articole/cereri de patente/patente cu materiale a căror matrice este funcționalizată

cu oxid de grafene și umplutura funcțională constând în particule polidisperse de tungsten cu conținut masic ridicat 55-95%. Din acest punct de vedere soluția noastră constând în îmbunătățirea proprietăților mecanice a compozitului prin funcționalizarea matricei epoxi cu oxid de grafenă și umplutura polidispersă de particule metalice de W cu conținut masic ridicat 55-95% față de rășină totală, cu densitatea de 2.9-10.62g/cm³, constituie o noutate pe plan național și internațional din următoarele motive:

1- funcționalizarea cu GO duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice, respectiv la creșterea rezistenței la încovoiere în trei puncte cu 69% față de compozitul fără grafenă-EpW, respectiv la creșterea valorii pentru E-modul la încovoiere în trei puncte cu 69% față de compozitul fără grafenă EpW,

2- soluția tehnică/procedeul de obținere/rețeta permite înglobarea în matricea funcționalizată cu GO a unor cantități mari de W de 55-95% ce determină obținerea de compozite cu proprietăți absorbante de radiații gama apropiate de cele ale Pb-ului cu coeficient liniar de atenuare de $0.4913 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$, cu grosimea de înjumătățire de 1.41 cm, pentru energii de 661.7 keV reprezentând linia spectrală Cs137, pentru compozitul cu raportul masic de 85% W.

Oxidul de grafenă este obținut prin metoda Hummer modificată conform referatului [16, 13, 20] inspirat în literatura de specialitate [14-20].

Dezavantaje cunoscute pentru metodele clasice de utilizare a materialelor pe baza de Pb ca absorbant de radiații X și gama sunt enumerate mai jos

-Cel mai important dezavantaj al produselor pe baza de plumb este marea lui toxicitate. În cazul utilizării ca material absorbant de radiații a materialelor pe baza de Pb (blocuri compacte, table sau pulberi/bile încorporate în diverse matrici) s-a constatat că în timpul utilizării, din cauza reactivității crescute formează filme subțiri de oxid de plumb și carbonați de plumb la suprafață. Compușii astfel formați sunt ușor solvabili în apă și eliberați în mediu înconjurător. Compușii plumbului fiind cunoscuți ca fiind extrem de toxici pentru mediu și personale ce manipulează produse pe baza de Pb. [US 3,536,920/Oct. 27,1970].

-Unul din dezavantajele utilizării ca umplutura absorbantă de radiații a pulberilor de Pb este reactivitatea, constând în aceea că în timpul obținerii de materiale compozite polimerice, în general, și polimerice flexibile cu matrice elastomerică, în principal, are loc o promovare a reticulării matricei polimerice în absența catalizatorului/întăritorului declanșată de procesul de cataliză determinat de oxidul de plumb pe particulele de plumb [US 3,536,920/Oct. 27,1970]. Pentru a elimina acest dezavantaj se fac câteva modificări: descreșterea cantității de sulf din compoziția elastomerului, se pasivează pulberile de plumb prin diverse metode, se înlocuiesc cu compuși ai Pb (de exemplu: PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), aliaje cu Sb, Cd, Bi, Ba, Ag, care au, în general, proprietăți absorbante inferioare, sau se înlocuiesc cu pulberi metalice de metale absorbante cu caracteristici asemănătoare Pb-ului și nereactive. [US 3,536,920/Oct. 27,1970].

-Un alt dezavantaj al utilizării materialelor absorbante pe baza de Pb constă în reciclarea dificilă a Pb-ului, aceasta fiind un proces ce determină formarea de produși secundari de reacție deosebiți de toxici și volatili. Pb-ul reciclat conține cantități importante de produși secundari [US 3,536,920/Oct., x].

-Pb/aliajele sale în contrast cu avantajul de a fi ușor de preparat și prelucrat fiind un metal ușor deformabil cu temperatura de topire mică, au ca dezavantaj major proprietăți mecanice slabe, rezistența la temperatura mică-temperatura de lucru mică.

Dezavantaje cunoscute pentru metodele clasice de utilizare a materialelor pe baza de W ca absorbant de radiații X și gama sunt enumerate mai jos

-W-ul, în forma metalică este greu de prelucrat, fiind un metal dur, casant, nemaleabil și cu temperatura ridicată de topire. Toate acestea duc la prelucra dificilă a acestui metal în blocuri, bare sau table. Pentru a elimina acest dezavantaj se utilizează aliaje sau compozite cu umpluturi pe baza de W sau aliajele acestuia.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la realizarea unui material și procedeu de obținere pentru un material compozit reciclabil, ecologic, multicomponent cu matrice polimerică

funcționalizată cu GO în procente masice de 0.05...5%. și umplutura de W pentru atenuarea radiațiilor gama cu aplicații în domeniul radioprotecției și în industriile aerospațiale, **și consta în** îmbunătățirea proprietăților mecanice prin funcționalizarea matricei polimerice cu GO, respectiv rezistența la încovoiere cu valori de până la 68 %, respectiv 69%, respectiv modulul lui Young, pentru aceleași proprietăți de atenuare a radiației gama la energia de 661.7 KeV-Cs137.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

-înlocuirea pulberilor toxici și reactive de Pb cu pulberi metalice de W nereactiv (inerte din punct de vedere chimic) duce la obținerea de materiale compozite lipsite de toxicitate, ecologice.

-înlocuirea pulberilor reactive de Pb/oxid de Pb cu pulberi metalice de W duce la eliminarea reticularii matricei polimerice în absența catalizatorului/întăritorului, W-ul fiind un metal nereactiv din punct de vedere chimic - [US 3,536,920/Oct. 27,1970].

-înlocuirea pulberilor de Pb toxici și reactive cu pulberi metalice de W duce la obținerea unor produse ecologice datorită faptului că particulele de W din compozite se pot recicla ușor, fiind transformate în produse utile din punct de vedere industrial, cu preț de cost cu valoare adăugată mare.

- înlocuirea pulberilor de Pb/ aliaje de Pb cu punct de topire/împuiere mic ($P_{T_{Pb}}=327.4\text{ }^{\circ}\text{C}$) cu pulberi metalice de W/alimente de W determină obținerea unor produse rezistente la temperatură. Temperatura de lucru fiind mai mare se datorează faptului că W este un metal cu temperatura de topire ridicată ($P_{T_{W}}=3407\text{ }^{\circ}\text{C}$), temperatura de lucru fiind astfel determinată doar de comportamentul matricei cu temperatura.

-înlocuirea pulberilor de Pb/alimente de Pb cu pulberi metalice de W/alimente de W ce determină obținerea unor produse rezistente la uzură, cu duritate crescută prin introducerea în matricea unui compozitului a unor particule cu duritate ridicată. O parte din proprietățile umpluturii/ranforsatului sunt astfel transferate matricei.

-înlocuirea pulberilor de Pb cu densitate de 11.34 g/cm^3 cu pulberi metalice de W cu densitate de 19.3 g/cm^3 duce la obținerea unor produse mai dense, cu densitate mai mare. Un exemplu este un compozit cu 85% Pb care are densitatea teoretică de 4.85 față de 5.55 g/cm^3 .

-utilizarea pulberilor de tungsten sub forma de compozite în locul W metalic/alimente acestea se elimină dezavantajul prelucrării dificile a W metalic/alimente acestea, acestea fiind dure, casante, cu temperatura ridicată de topire cu prelucrarea dificilă în blocuri, bare, forme complexe etc; compozitele polimerice cu pulberi de tungsten se pot face în forme și dimensiuni complexe.

- avantajul materialului compozit și procedurii de obținere conform invenției, constă în obținerea unui compozit cu umplutura metalică pe baza de particule metalice de tungsten polidispers, cu densități mari, apropiate de densitatea teoretică, de exemplu pentru sistemul Eplox cu 85% W densitatea reală este 5.55 g/cm^3 / densitatea teoretică este 5.58 g/cm^3 . Densitatea, împreună cu numărul atomic Z efectiv sunt parametrii cheie pentru construirea ecranelor de radiații X și gama.

-avantajul materialului compozit și procedurii de obținere conform invenției, constă în obținerea unor compozite pe baza de particule polidisperse de tungsten în raport masic ridicat de 55...95%, cu proprietăți mecanice îmbunătățite prin funcționalizarea matricei cu oxid de grafenă în raport masic de 0.05...5%, confirmate prin valorile obținute la funcționalizarea 0.5%GO astfel rezistența la încovoiere în trei puncte de $17.87...26.09\text{ Mpa}$ pentru, reprezentând o creștere de 68% față de compozitul fără grafenă-EpW (85%W), modulul Young la încovoiere în trei puncte de $0.66...1.49\text{ GPa}$, reprezentând o creștere de 69% față de compozitul fără grafenă EpW(85%W).

-avantajul materialului compozit și procedurii de obținere conform invenției, constă în obținerea a unor compozite cu umplutura pe baza de particule polidisperse de tungsten cu un raport masic ridicat de 55...95%, cu proprietăți mecanice îmbunătățite și proprietăți de atenuare a radiației gama cu coeficient liniar de atenuare de $0.4913\pm 0.006\text{ cm}^{-1}$, pentru 85% W respectiv coeficient masic de atenuare de 0.08846 ± 0.001 , grosime de înjumătățire de 1.41 cm, reprezentând 97.88 % din coeficientul masic al $\text{Pb}_{(\text{aliaj } 17\text{SnPb})}$ energii până la 661.7keV-Cs137, cu aplicații în domeniul medical și în industriile aerospațiale.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere conform invenție, constând in obținerea a unor compozite pe baza de particule polidisperse de tungsten in raport masic ridicat de 55...95%, cu proprietăți mecanice îmbunătățite si proprietăți de atenuare a radiației gama cu grosime de înjumătățire de 1.41cm pentru o densitate de 5.5 g/cm^3 , pentru 85% W, mai mica decât grosimea de înjumătățire a otelului de 1,6 cm cu o densitate minima de 7.7 g/cm^3 , la energii de 661.7keV-Cs137conform referinței biografice [12,22,23].

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere conform invenție, consta in posibilitatea varieri tipului matricei polimerice compozite de la un sistem epoxidic de tip bisfenol A la unul multicomponent comercial, la rețete proprii prin amestecarea a mai multor tipuri de rășini bisfenol A, S, F, Novolac, la sisteme epoxidice îmbunătățite cu solvenți, plasticizanți, agenți de compatibilizare, adausuri de elastomeri, substanțe rezistente la foc. etc. Astfel încât matricea polimerică sa îndeplinească cu succes necesitățile aplicațiilor.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere conform invenție, consta in posibilitatea utilizării unei game variate de matrici polimerice de la rășini dermatrope la polimeri termoplastici, ca de exemplu: polietilena, polipropilena, EVA, PVC, polivinil, silicon, cauciuc sintetic si natural, teflon, poliester, poliamide, polimide.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii materialului prin turnare/etalare si reticulare la temperatura camerei si fără degazare in vid, acestea permite utilizare procesului pentru obținerea de semifabricate mari de tip placi, mortare si gleturi, utilizarea pentru placarea încăperilor ce trebuie ecranate prin formarea de straturi protectoare pentru aparate, pardoseala si pereți.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii materialului prin turnare reticulare la temperatura joasa între 30-180 °C, cu si fără degazare in vid, acestea permite utilizare procesului pentru obținerea de semifabricate mici, limitate la gabaritul etuvei dar cu proprietăți mecanice îmbunătățite datorate reticularii la cald.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii materialului prin presare la cald sau nu, acestea permite utilizare procesului pentru obținerea de semifabricate mici, limitate la gabaritul etuvei dar cu proprietăți mecanice îmbunătățite.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii materialului prin extrudare, injectare, acestea permite obținerea de semifabricate cu proprietăți mecanice îmbunătățite dar cu cantități mici de umplutura.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii materialului prin turnare/etalare utilizate pentru ecranarea încăperilor pentru terapii medicale specifice tratării cancerului.

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere flexibil conform invenție, consta in posibilitatea obținerii unui material compozit cu coeficient de atenuare liniara in jurul valorilor obtinute pentru diferite tipuri de Inox[12], cu avantajul de a avea densitate mai mica $5.5 \text{ vs } 7.5 \text{ g/cm}^3$

-avantajul materialului compozit si procedeului de obținere conform invenție, consta in posibilitatea utilizării unei game variate de umpluturi metalice funcționale, ca de exemplu: cu coeficienți liniari de atenuare descrescători in ordinea W, Ta, Mo, Bi, urmați de diverșii compuși ai acestora.

Lista cu figuri si tabele

Fig.1. Formula chimica pentru bisfenol A [21].

Fig.2. Spectru UV-Vis si Raman pentru GO.

Fig.3. Graficul variației E-Modulus cu variația % masice de GO.

Fig.4. Coeficienții de atenuarea masică pentru Pb(aliaj 17%SnPb), Cu, Al si EpGOW la energia de 661.7KeV a radiației gama reprezentând linia de emisie a Ce-137.

Tabel 1. Variația grosimii de înjumătățire pentru diferite tipuri de materiale si energii

Tabel 2. Proprietăți fizice si funcționale ale compozitului EpW vs EpGOW cu GO între 0.5%.

Tabel 3. Proprietăți fizice ale compozitelor epoxi cu matrice funcționalizată cu GO între 0.06...1%.

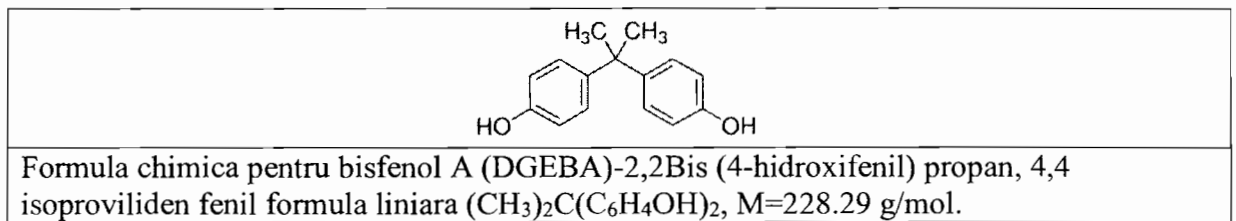


Fig.1. Formula chimica pentru bisfenol A [21].

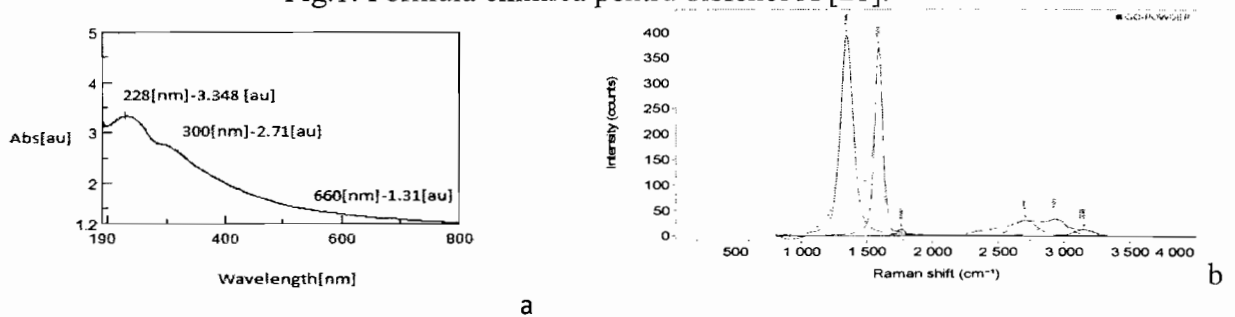


Fig. 2. Spectru UV-Vis(a) si Raman(b) pentru GO.

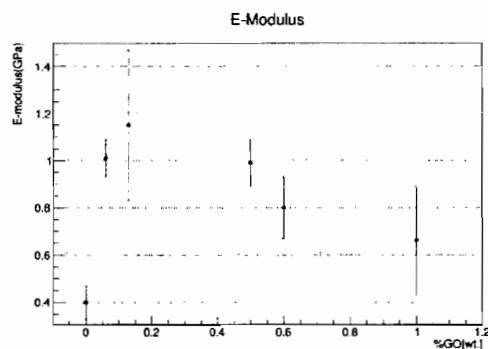


Fig. 3. Graficul variației E-Modulus cu variația % masice de GO.

Coeficienții de atenuare masică la energia de 661.7 KeV a radiatiei gama reprezentând linia de emisie a Cs137

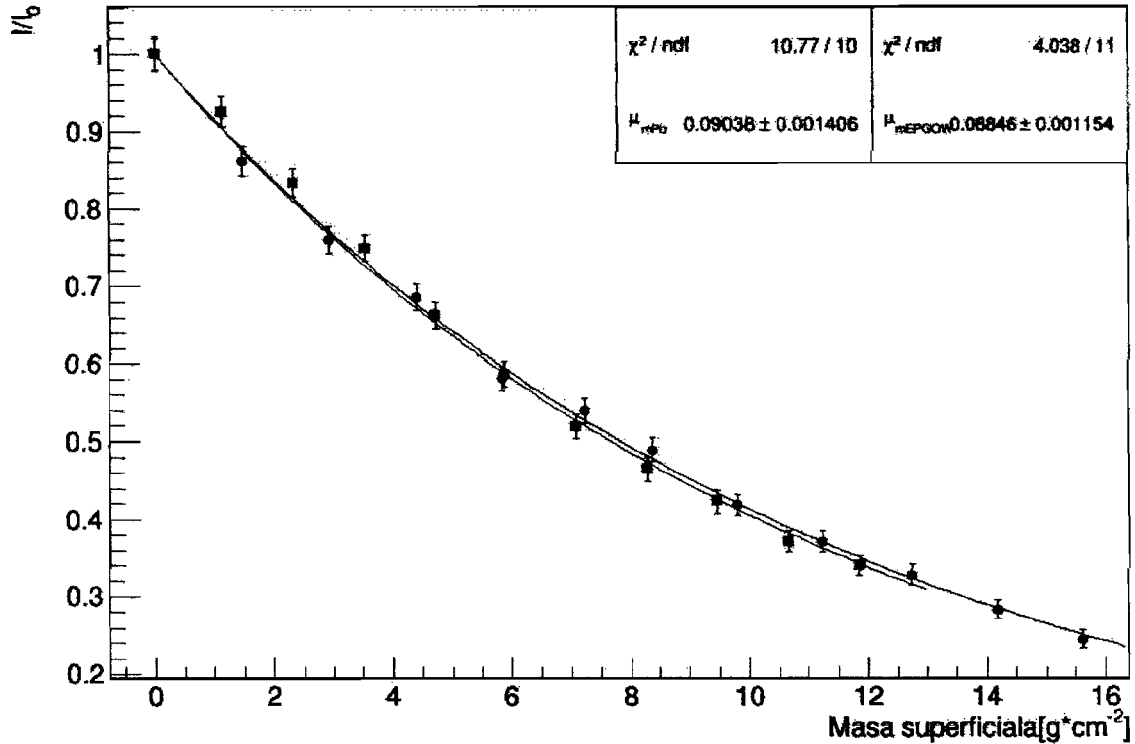


Fig. 4. Coeficienții de atenuarea masică pentru Pb(aliaj 17%SnPb), Cu, Al si EpGOW la energia de 661.7KeV a radiației gama reprezentând linia de emisie a Ce-137.

Tabel 1. Variația grosimii de înjumătățire pentru diferite tipuri de materiale. [12].

| Sursa-tip | Grosimea de înjumătățire [cm] | | | |
|-----------|-------------------------------|-------|------|-----|
| | GAMA (MeV) | BETON | OTEL | Pb |
| Cesiu 137 | 0.66 | 4.8 | 1.6 | 0.7 |

Tabel 2. Proprietăți fizice si funcționale ale compozitelor EpW si EpGOW.

| Codificarea specimenului | Proprietăți mecanice | | Proprietăți fizice | Coeficient liniar de atenuarea la 661.7 KeV-Cs137 μ [cm-1] |
|--|------------------------------|---------------------------|--|--|
| | Rm[MPa]* | E-Modulul [GPa] | Densitate hidrostatica ρ_h [g/cm ³] | |
| EpW** | 15.07...16.08 15.57±0.71* | 0.35...0.45 0.4±0.007* | 5,29...5.66 5.48* | - |
| EpGOW*** | 17.72...32.65 26.09±7.63* | 0.88...1.08 1.49±0.73* | 5,49...5.57 5.55* / $\rho_t=5.554$ | 0.4913±0.006 |
| Efectul ficționalizării matricei cu GO | 68% crestere | 69% crestere | 1.28% crestere | |

* valoarea medie calculata, Rm-rezistenta la încovoiere, **15%W, ***0.5% GO.

Tabel 3. Proprietăți fizice ale compozitelor epoxi cu matrice funcționalizată îmbunătățite mecanic cu GO între 0.06...1%.

| Codificarea specimenului | | Proprietăți mecanice | | Observații |
|--------------------------|------|----------------------|------------------|---|
| EpGOW | % GO | Rm*[MPa] | E-Modulus *[GPa] | |
| | 0 | 15.57±0.71 | 0.4±0.007 | Compoziția optima este 0.5% GO, in conformitate cu proprietățile mecanice |
| | 0.06 | 18.93±1.74 | 1.01±0.12 | |
| | 0.13 | 17.87±2.93 | 1.15±0.32 | |
| | 0.5 | 26.09±7.63 | 1.49±0.73 | |
| | 0.6 | 19.98±5.6 | 0.8±0.17 | |
| | 1 | 19.35±2.96 | 0.66±0.23 | |

* valoarea medie calculata, Rm-rezistenta la încovoiere

Tabel 4. Coeficienții de atenuarea radiației gamma de 661.7 KeV-Cs137 obținuți cu ajutorul codurilor de simulare MC FLUKA și GEANT4 comparativ cu datele experimentale.

| Material | ρ (g/cm ³) | μ liniar (cm ⁻¹) | | | μ masic (cm ² /g) | HVL [cm] |
|----------|-----------------------------|----------------------------------|-------|--------|----------------------------------|----------|
| | | GEANT4 | FLUKA | Exp. | Exp | |
| Pb | 11.350 | 1.198 | 1.110 | 1.025 | 0.09038 | 0.68 |
| EpGOW | 5.554 | 0.506 | 0.472 | 0.4913 | 0.08846 | 1.41 |

Unde: HVL-grosimea de înjumătățire, TVL-, Mfp-drumul liber mediu

Nota:

-Densitatea aparenta a pulberilor a fost determinata conform ASRO SR EN ISO 23145-2/SEPTEMBRIE 2016.

-Densitatea relativa sau densitatea hidrostatica a fost determinata conform ASTM NR. D792-07/MARTIE 2016

* valoarea medie calculata, Rm-rezistenta la încovoiere, **15%W, ***0.5% GO.

-Rezistenta la încovoiere prin metoda in 3 puncte a fost determinata conform ASTM D 7264/D7264-15 Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials, where for the short-beam strength evaluated by Test Method D2344/D2344M.

-Măsurătorile pentru coeficienții de atenuarea masică si liniara pentru Pb, Cu, Al si EpGOW la energia de 661.7KeV a radiației gama reprezentând linia de emisie a Ce137 au fost efectuate in Laboratorul de Dozimetrie Standard Secundar la Energii Inalte - STARDOOR din cadrul INCD INFLPR.

In obținerea specimenelor de material/epruvetelor a fost utilizata rășina epoxidică cu denumirea comerciala rășină epoxidică Epilox A19-00, comercializată si produsă de firma Leuna Harse. Rășină epoxidică de tip bisfenol A, fără solvent, cu vâscozitate medie între 9000-13000 mPa.s, echivalent epoxidic 182-192 g, conform fisei tehnice de producător [21], formula chimica prezentata in Fig.1.

In realizarea specimenelor de material/epruvetelor au fost utilizata o pulbere polidispersă de W, de puritate 99.95%, marca comercială, comercializata de Global Tungsten Cehia, cu dimensiune de particule mai mici de 1.5 microni, densitate aparenta (ρ_a) de 3.715...3.845, fără fluiditate.

Se prezinta in continuare trei exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1 conform invenției, prezintă modul de obținere a speciimenelor, epruvetelor de rășină epoxi, codificate Ep:

-Rășina epoxidică de tip bisfenol este amestecata gentil cu întăritor in raport masic de 20...60 % (% masice raportate la masa de rășină), timp de lucru de 20 minute. Dupa omogenizare se toarnă in matrițe pentru reticulare la temperatura camerei, timp de reticulare 24 h la temperatura camerei.

In realizarea speciimenelor de material din rășină epoxidică (reticulată) se pot utilizata rășini epoxi de tip bisfenol A sau o rășini multicomponent comerciale sau obținute prin rețeta proprie prin amestecarea a mai multor tipuri de rășini bisfenol A, S, F, Novolac, sau sistem epoxidic îmbunătățit cu solvenți, plasticizanți, antioxidanți, agenți de compatibilizare, adausuri de elastomeri, substanțe rezistente la foc. etc. Rășina astfel obținuta constituie matricea compozitelor polimerice din exemplu 2 si 3. Modul de obținere poate cuprinde o gama variata de polimeri de la polimeri termotropi la polimeri termoplastici [polietilena, polipropilena, EVA, PVC, polivinil, silicon, cauciuc sintetic si natural, teflon).

Exemplu 2 conform invenției, prezinta modul de realizarea a compozitelor metal-epoxi, codificat EpW:

Obținerea compozitelor metal-epoxi se face conform exemplului 1, cu adăugare de pulbere metalică polidispersa de W, Bi, Ta, Mo, in raport masic de 55-95% față de rășină totală, cu densitate de 2.17...10.61 g/cm³ si coeficienți de atenuare liniara obținut prin simulare pentru W de 0.506, pentru Ta de 0.486, pentru Bi de 0.467 si pentru Mo de 0.342.

Epruvete obtinute conform invenției, conform exemplului 2, pentru raportul masic de 85% W pulberea polidispersa de W, cu puritate de 99...99.9%, cu dimensiune de particule 30...1.5 microni, densitate aparenta (ρ_a) de 3.715...3.845, fără fluiditate, prezinta rezistenta la încovoiere de 0.35...0.45 GPa, modulul de elasticitate de 15.07...16.08 MPa, valori obtinute prin determinarea rezistentei mecanice la încovoierea in trei puncte, densitate hidrostática (ρ_h) de 5.29...5.66 g/cm³.

Exemplul 3 conform invenției, prezinta modul de realizare a compozitelor metal-epoxi funcționalizat cu oxid de grafena(GO), codificate EpGOW:

-Funcționalizarea rășinii de tip epoxi are loc prin adăugarea de GO in procente masice cuprinse intre 0.05...5%. Rășina astfel funcționalizată se amesteca conform exemplului 2 si constituie matricea polimerică a compozitului.

-In realizarea compozitelor metal-epoxi funcționalizată cu GO a fost utilizata GO sintetizat prin metoda Hummer modificata caracterizat prin aceea ca prezinta un conținut ridicat C in valoare de 60...70 % at., determinat prin metoda XPS, densitate aparenta (ρ_a) de 0.3...0.4 g/cm³ si parametrii spectrali UV-VIS reprezentati de plasmonul de rezonanta specific a GO -Abs max ($\lambda_{max}[nm]/I_{max}[au]$) 228 nm/23.348[au] pentru o soluție cu concentrația de 1mg/ml apa distilata, prezentat in Fig. 2. Împreuna cu spectrul specific Raman. GO a fost sintetizat conform referatului biografic [13] inspirat din metoda Hummer modificata [16].

-Epruvetele obtinute conform invenției, conform exemplului 3, pentru raportul masic de 85% W prezinta rezistenta la încovoiere de 17.87...26.09 Mpa, modulul Young de 0.66...1.49 GPa, valori obtinute prin determinarea rezistentei mecanice la încovoierea in trei puncte, densitate hidrostática (ρ_h) de 5,49...5.57 g/cm³, cu coeficient liniar de atenuare de $0.4913 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$, respectiv coeficient masic de atenuare de 0.08846 ± 0.001 , HVL de 1.41 cm pentru 661.7 KeV-Cs137, 1 cm de compozit cu raportul masic de 85% W are aceeași atenuare cu 0.48 cm de Pb_(aliaj 17%SnPb) la energia de 661.7 KeV-Cs137. Datele tehnice obtinute in urma caracterizările sunt prezentate in Tabel 2-4 si Fig.2-4.

Revendicări

1. Material compozit **conform invenției** reciclabil, ecologic cu matrice polimerică multicomponent funcționalizată cu GO cu conținut atomic ridicat de C de 60-70% at., cu procente masice cuprinse între 0.05...5%, raportate la rășina totală, ce determina proprietăți mecanice îmbunătățite, cu umplutura metalică polidispers de W, Bi, Ta, Mo cu raport masic de 55-95% față de rășină totală, cu rol funcțional în atenuarea radiației gama, **caracterizat prin aceea ca** prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite și coeficient de atenuare masic apropiat de cel al plumbului pentru energii de 661.7 keV-Cs13, necesare aplicațiilor de radioprotecție și în industriile aerospațiale.
2. Material compozit reciclabil, ecologic cu matrice polimerică multicomponent de tip epoxi funcționalizat cu GO ce determina proprietăți mecanice îmbunătățite, cu umplutura funcțională metalică de W cu rol funcțional în atenuarea radiației gama **conform invenției** este alcătuit dintr-o pulbere polidispersă de W cu puritate de 99...99.95%, preferabil 85%, cu densitatea aparentă de 3.715...3.845 g/cm³, particule cu diametru 30...1.5microni, matrice polimerică epoxidică de tip bisfenol A funcționalizată cu GO conținut atomic ridicat de C de 60-70% at, în procente masice cuprinse între 0.05...5%, cu densitate aparentă de 0.3...0.4 g/cm³ **caracterizat prin aceea ca** prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite respectiv rezistența la încovoiere în trei puncte de 17.87...26.09 MPa, reprezentând o creștere de 68% față de compozitul fără grafene-EpW, E-modulus la încovoiere în trei puncte de 0.66...1.49 GPa, reprezentând o creștere de 69% față de compozitul fără grafene EpW, densitatea hidrostică de 5.49...5.57, coeficient liniar de atenuare de 0.4913±0.006 cm⁻¹, respectiv coeficient masic de atenuare de 0.08846±0.001, grosimea de înjumătățire de 1.41 cm pentru compozitul cu raportul masic de 85% W, pentru energii de 661.7 keV reprezentând linia spectrală Cs137.
3. Procedeu de obținere a unui material compozit ecologic, reciclabil constând într-o matrice polimerică multicomponent de tip epoxidic funcționalizată cu GO cu proprietăți mecanice îmbunătățite, cu umplutura funcțională pe baza de pulbere polidispersă de W cu rol în atenuarea radiației gama cu aplicații în domeniul radioprotecției și în industriile aerospațiale **conform revendicării 2, caracterizat prin aceea ca**, compozitul pe baza de W-epoxi funcționalizat cu GO cu proprietăți mecanice îmbunătățite se realizează prin amestecarea gentila timp de 20 minute a rășinii epoxidice de tip bisfenol A cu GO în procente masice de 0.05...5%, cu pulbere polidispersă de W în procent masic de 55...95%, preferabil 85%, cu întăritor în raport masic de 20...60 % raportat la rășină, se toarnă în matrițe și se lasă la reticulare 24h la temperatura camerei, cu posibilitatea extinderii matricei polimerice la o gama variată de polimeri de la rășini epoxidice complexe, olefine, PVC, vinil, silicon, cauciuc, teflon, PEEK, îmbunătățiți cu solvenți, plasticizanți, antioxidanți, agenți de compatibilizare, adausuri de elastomeri, substanțe rezistente la foc.