



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00724

(22) Data de depozit: 02/12/2021

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• POLOSAN SILVIU PAVEL,
STR.REZERVELEOR 60, BL.2, SC.1, AP.48,
DUDU (CHIAJNA), IF, RO;
• CIOBOTARU CLAUDIU CONSTANTIN,
STR.BARCA, NR.20, BL.M107A, SC.1,
ET.10, AP.51, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(20) din HG nr. 547/2008

(54) MATERIAL FOSFOTELURIC FOLOSIT CA ABSORBER
DE RADIAȚIE 10,6 μM PENTRU LASERUL CU DIOXID
DE CARBON

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material fosfoteluric folosit ca absorber de radiație 10,6 μm pentru laserul cu dioxid de carbon CO₂ datorită stabilității chimice, mecanice și termice superioare sticlelor silicaticice utilizate în prezent și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul fosfoteluric conform invenției are următoarea compoziție 20% TeO₂ + 40% ZnO₂ + 40% P₂O₅ și o densitate superioară sticlelor silicaticice de 3,33 g/cm³ comparativ cu 2,47 g/cm³ în cazul filtrelor Schott NG 1 neutre, prezintă coeficient de adsorbție de 48...50 cm⁻¹ la lungimea de undă de 10,6 μm (945 cm⁻¹), față de filtrele Schott NG 1 neutre care au un coeficient de 10...20 cm⁻¹, materialul fosfoteluric prezentând o difuzivitate termică mai mare de 0,44 W*m⁻¹*K⁻¹ la 27°C și de 0,7 W* m⁻¹*K⁻¹ la 450°C, comparativ cu difuzivitatea termică de 0,28 W*m⁻¹*K⁻¹ ai filtrelor Schott NG 1, prezintă o căldură specifică de 0,455 J*g⁻¹*K⁻¹ la 27°C și de 0,78 J*g⁻¹*K⁻¹ la 450°C comparativ cu 0,7J*g⁻¹*K⁻¹ în cazul filtrelor Schott NG 1 și are un timp scurt de transfer de căldură cuprins între 0,59 μs la temperaturi peste

500...550°C și de 0,64 μs la temperatura de 27°C. Procedeu de obținere conform invenției folosește metoda suprarăcirii topiturii, folosind oxizi de metale cu puritate > 99%, acestea fiind cântărite și introduse într-un creuzet de alumină mai întâi P₂O₅, TeO₂ și la final ZnO₂, astfel încât evaporarea P₂O₅ la 1200°C să fie minimă, creuzetul se acoperă cu un capac tot de alumină și se tratează termic cu o viteză de încălzire de 6°C/min. până la 400°C unde este punctul de tranziție spre starea amorfă și cu 3°C/min. până la 1200°C unde se menține timp de 30 min., după care topitura este turnată într-un creuzet cilindric de grafit încălzit în prealabil la 550...600°C, urmată de răcire naturală până la temperatura camerei și tăierea probei în discuri cu diametrul de 12 mm și grosimi cuprinse între 0,85...1 mm.

Revendicări inițiale: 6
Revendicări amendate: 2
Figuri: 5



MATERIAL FOSFOTELURIC FOLOSIT CA ABSORBER DE RADIATIE 10.6 μm PENTRU LASERUL CU DIOXID DE CARBON

Invenția se refera la utilizarea sticlelor fosfotelurice pentru absorbția radiației de 10.6 μm a laserului cu CO₂ in construcția energimetrelor.

Metoda cunoscută și folosită in prezent se bazează pe utilizarea sticlelor silicatice ca absorbere de volum a radiației laser fixate pe substrat metalic care joacă rolul de radiator de temperatură. Aceste sticle silicatice trebuie să prezintă absorbție mare la lungimea de undă de 10.6 μm , adâncime de penetrare mică, difuzivitate termică și căldura specifică mare pentru dispersarea căldurii întreg volumul absorberului și timp de transfer al căldurii relativ mic pentru a evita expunerea absorberului la radiația laser un timp îndelungat. Variația de temperatură între căldura transmisă de absorber, obținută prin absorbția totală a radiației laser și măsurată la suprafața filmului metalic care joacă rol de radiator, față de un punct rece, permite obținerea puterii și energiei radiației laser. Metoda se numește metoda calorimetrică și permite determinarea puterii laserilor atât in undă continuă cât și in regim pulsant.

Materialele silicatice folosite ca absorbere se obțin prin metoda suprarăcirii topiturilor de materiale oxidice, in care componenta principală este pulberea de dioxid de siliciu, la care se adaugă o serie de alți oxizi care să permită absorbția de radiație laser. Spre exemplu, filtrele Schott neutre folosite la absorbție radiației laserului, conțin pe lângă pulberea de SiO₂, in proporție de 50-70% și oxizi ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase de tip K₂O, Na₂O și PbO.

Dezavantajele sticlelor silicatice sunt:

1. Punct ridicat de topire a acestor sticle-peste 1700 C.
2. Coeficient de absorbție relativ scăzut 10-20 cm⁻¹
3. Adâncime de penetrare relativ mică-10 μm la temperatura camerei
4. Căldura specifică medie -0.78 J*g⁻¹*K⁻¹
5. Difuzie termica relativ mică-0.28 W*m⁻¹*K⁻¹

Materialul fosfoteluric cu compoziția 20%TeO₂+40%ZnO₂+40%P₂O₅ se obține prin metoda suprarăcirii topiturii, folosind oxizi ai metalelor de puritate mare (peste 99 %) achiziționați de la companiile Merk și Alpha Aesar. Pentaoxidul de fosfor este puternic higroscopic și de aceea, a fost tratat termic la 100 C timp de 1 oră înainte de cântărire. După cântărire, cantitățile de oxizi proporționale cu raportul lor molar, au fost transferate in creuzetul de alumina, mai întâi pentaoxidul de fosfor, oxidul de telur și, la final oxidul de zinc, astfel încât la temperaturile de topire de 1200 C, evaporarea pentaoxidului de fosfor să fie minimă, fiind substanța cu punctul de topire cel mai scăzut. Creuzetul a fost acoperit cu un capac de alumina pentru a evita evaporarea in cuptorul de tratament și implicit, impurificarea acestuia. Tratamentul termic s-a realizat cu o viteză de încălzire de 6 C/min. până la 400 C unde este punctul de tranziție spre starea amorfă și cu 3 C/min până la 1200 C pentru a evita evaporarea materialelor. Topitura se obține la temperaturi peste 1000 C in cazul acesta, topirea făcându-se la 1200 C și se menține la 1200 C timp de 30 de

minute. După aceste 30 min, topitura este turnată într-un creuzet cilindric de grafit, încălzit în prealabil la 550-600 C. Răcirea s-a realizat natural până la temperatura camerei. Proba obținută prin turnare a fost tăiată în discuri cu diametrul de 12 mm și grosimi de 0.85-1 mm.

Materialul fosfoteluric prezintă următoarele avantaje:

1. Stabilitate chimică ridicată- nu este higroscopic în aer
2. Stabilitate mecanică bună- densitate relativ mare de 3.33 g/cm³, comparativ cu 2.47 g/cm³ densitatea filtrelor silicatiche Schott NG1 neutre.
3. Stabilitate termică bună- materialul a fost testat între 27 C și 450 C.

În continuare, materialul fosfoteluric obținut conform invenției este prezentat pe larg împreună cu parametrii specifici definiți mai jos ai absorberelor și în legătură cu figurile care definesc acești parametrii:

Parametrii de interes ai materialelor fosfotelurice folosite ca elemente absorbante (absorbere) sunt:

- a) Coeficientul de absorbție la lungimea de undă a laserului- măsoară energia laserului absorbită în volumul elementului absorbant
- b) Timpul necesar τ pentru măsurarea transferului de căldură

$$\tau = \frac{\rho * c_p}{2 * \alpha^2 * K} \quad (1)$$

care este dependent de:

1. K-este coeficientul de conductivitate termică al elementului absorbant (W/m*K)
 2. Căldura specifică c_p (J*g⁻¹*K⁻¹)
 3. Coeficientul de absorbție α la lungimea de undă de 10.6 μ m
 4. Densitatea materialului ρ (g/cm³)
- c) Stabilitatea termică a absorberului
 - d) Densitatea materialului
 - e) Difuzivitatea termică

Rezultatele sunt comparate cu absorberele obținute din sticle silicatiche (filtre Schott neutre).

FIG.1 Coeficienții de absorbție ai sticlei fosfotelurice și al filtrului Schott neutru.

FIG.2. Schema instalației de măsurare a proprietăților termice ale materialelor fosfotelurice.

FIG.3. Conductivitatea termică în funcție de temperatura probei

FIG.4. Căldura specifică în funcție de temperatura probei.

FIG.5. Timpul necesar τ pentru măsurarea transferului de căldură.

Materialul fosfoteluric cu compoziția 20%TeO₂+40%ZnO₂+40%P₂O₅ necesită un coeficient de absorbție mare, pentru reducerea timpului de transfer termic și implicit expunerea

mare a energimetrului bazat pe materiale fosfotelurice ca absorbere de radiații pentru radiația de 10.6 μm ai laserului cu CO₂.

Măsurarea coeficientului de absorbție

Proba de grosime 0.86 mm și cu diametrul de 12 mm a fost utilizată pentru măsurarea absorbției optice în comparație cu absorbția unui filtru Schott neutru de grosime 1 mm. Am ales grosimile cele mai mici deoarece absorbanta este foarte mare în zona de interes a radiației laser de 10.6 μm (**Figura 1**). Coeficientul de absorbție se determină din absorbanta măsurată pe scala Oy împărțită la grosimea probei măsurate. După cum se poate observa, sticla fosfotelurică are o absorbantă de 48-50 cm⁻¹ în comparație cu cea a filtrului Schott de 10-20 cm⁻¹. Acest fapt va reduce semnificativ timpul necesar măsurării transferului de căldură între absorberul fosfoteluric și radiatorul format din filmul de platină.

Măsurători termice de difuzivitate

Au fost realizate cu ajutorul unui echipament Netzch LFA 457 utilizând metoda flash de încălzire a probei. Tehnica laser flash este o metoda rapidă, nedistructivă și fără contact care permite determinarea difuzivității termice și a căldurii specific. Schema instalației de măsură este prezentată în **Figura 2**.

Principial, proba este încălzită în intervalul de temperatură în care este stabilă termic, aparatul permițând încălziri între temperatura camerei și 1100 C. Încălzirea probei se face cu un laser cu mediu solid, bazat pe emisia neodimului la lungimea de undă de 1045 nm, la o energie de 18 J/puls și un timp de descărcare de 0.3 ms. Detectorul este format din Hg-Cd-Te cu o sensibilitate mare. Unda laser încălzește suprafața frontală a probei plan-paralele cu ajutorul unui puls scurt de radiației. Temperatura pe suprafața dinspre detector se măsoară cu un senzor de infraroșu. Cunoscând densitatea probei, conductivitatea probei se calculează cu formula:

$$\lambda(T) = a(T) * c_p(T) * \rho(T) \quad (2)$$

unde λ -conductivitatea termică [W/(m*K)], difuzivitatea termică [mm²/s], c_p -capacitatea specifică [J/(g*K)] și ρ -densitatea materialului [g/cm³].

Măsurarea densității probei se face pe baza principiului lui Arhimede, măsurând greutatea probei în aer și în apă. În cazul sticlei fosfotelurice cu grosimea de 0.86 mm și diametrul de 12 mm, densitatea măsurată este $\rho=3.339$ g/cm³.

Conductivitatea termică se definește ca fiind:

$$K = \frac{Q * L}{A * \Delta T} \quad (3)$$

unde Q-este cantitatea de căldură absorbită de probă, L-grosimea probei și A-aria suprafeței iradiate cu laserul. Conductivitatea termică se măsoară în [W/(m*K)].

Măsurarea conductivității termice

Dependenta de temperatură a conductivității termice este dată în **Figura 3**. Conductivitatea termică a materialului fosfoteluric cu grosime de 0.86 mm a fost măsurată în intervalul de temperatură 27 C și 450 C și variază între 0.44 și 0.69 W/m*K.

Măsurarea căldurii specifice

A doua mărime importantă care se poate măsura cu ajutorul metodei flash este căldura specifică, a cărei dependență de temperatură este prezentată în **Figura 4**. Căldura specifică se definește ca fiind variația căldurii absorbite în funcție de temperatură raportată la masa probei:

$$c_p = \frac{c}{M} = \frac{1}{M} * \frac{dQ}{dT} \quad (5)$$

și se măsoară în (J*g⁻¹*K⁻¹). Variația căldurii specifice în funcție de temperatura probei se situează între 0.45 J*g⁻¹*K⁻¹ la 27 C (300 K) și 0.77 J*g⁻¹*K⁻¹ la 450 C (723 K).

Determinarea timpului necesar τ pentru măsurarea transferului de căldură

Valorile obținute pentru căldura specifică și conductivitatea termică ambele în funcție de temperatură, permit determinarea timpului necesar τ pentru măsurarea transferului de căldură reprezentat în **Figura 5**.

După cum se observă, timpul necesar transferului de căldură prin absorberul de sticlă fosfotelurică, este cuprins între 64.5 nanosecunde la 27 C și 59-60 nanosecunde la 450 C, ceea ce este un rezultat bun care permite măsurarea rapidă a energiei laserului, foarte util în construcția energimetrelor.

REVENDICĂRI

1. **Materialul fosfoteluric** cu compoziția $20\%TeO_2+40\%ZnO_2+40\%P_2O_5$, obținut prin metoda suprarăcirii topiturii este utilizat ca **absorber de radiație** pentru radiația $10.6 \mu m$ al laserului cu CO_2 datorită stabilității chimice, mecanice și termice superioare sticlelor silicatică utilizate în prezent.
2. **Materialul fosfoteluric** conform revendicării 1, prezintă densitate superioară sticlelor silicatică de $3.33 g/cm^3$ comparativ cu $2.47 g/cm^3$ în cazul filtrelor Schott NG 1 neutre.
3. **Materialul fosfoteluric** conform revendicării 1, prezintă coeficient de absorbție de $48-50 cm^{-1}$ la lungimea de undă de $10.6 \mu m$ ($945 cm^{-1}$), față de filtrele Schott NG 1 neutre care au un coeficient $10-20 cm^{-1}$, depinzând de adaosul de oxizi alcalini și alcalino-pământosi.
4. **Materialul fosfoteluric** conform revendicării 1, prezintă difuzivitate termică mai mare de $0.44 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ la $27 C$ și de $0.7 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ la $450 C$, comparativ cu difuzivitate termică de $0.28 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ai filtrelor Schott NG 1.
5. **Materialul fosfoteluric** conform revendicării 1, prezintă căldură specifică de $0.455 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ la $27 C$ și de $0.78 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ la $450 C$ comparativ cu $0.7 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ în cazul filtrelor Schott NG 1.
6. **Materialul fosfoteluric** conform revendicării 1, prezintă timp scurt de transfer de căldură, cuprins între $0.59 \mu s$ la temperaturi peste $500-550 C$ și de $0.64 \mu s$ la temperatura de $27 C$ ceea ce permite folosirea acestui material ca absorber atât pentru laserii în undă continuă cât și la laserii în regim pulsant.

Figura 1.

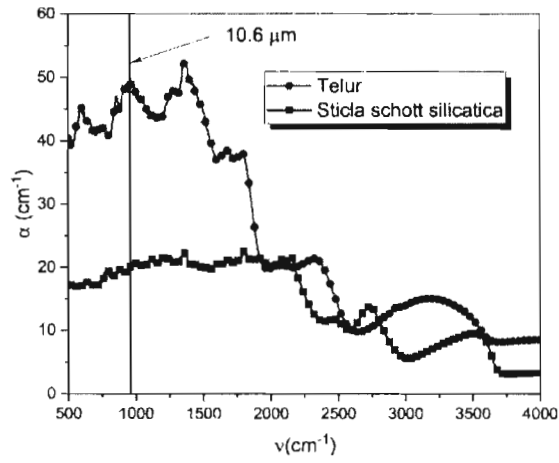


Figura 2.

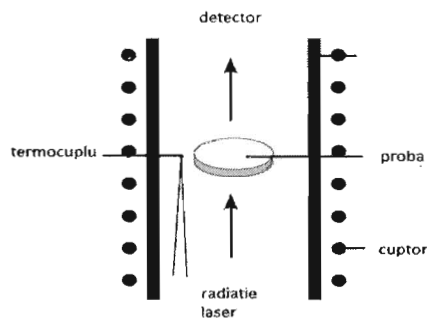


Figura 3.

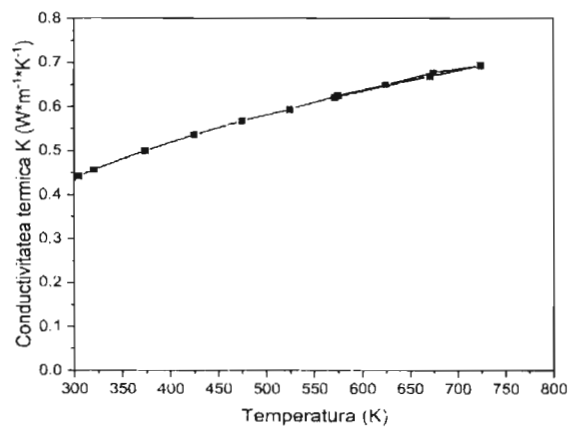


Figura 4.

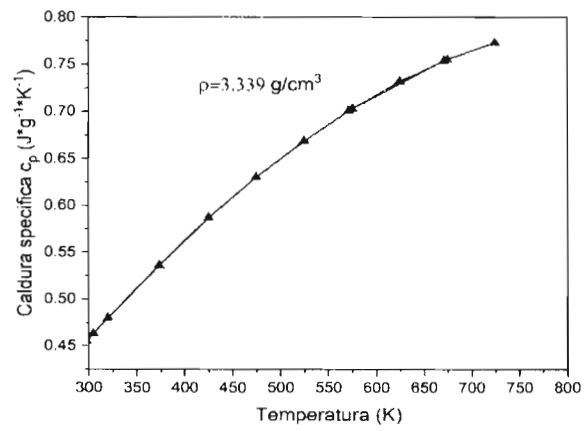
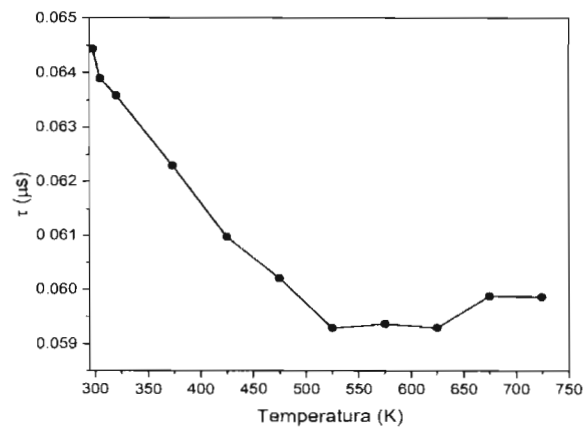


Figura 5.



REVENDICĂRI

1. **Materialul fosfoteluric** caracterizat prin aceea că are următoarea compoziție $20\% \text{TeO}_2 + 40\% \text{ZnO}_2 + 40\% \text{P}_2\text{O}_5$ și o densitate superioară sticlelor silicatiche de 3.33 g/cm^3 comparativ cu 2.47 g/cm^3 în cazul filtrelor Schott NG 1 neutre, prezintă coeficient de absorbție care are un coeficient de $48..50 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unde de $10.6 \mu\text{m}$ (945 cm^{-1}), față de filtrelor Schott NG 1 neutre care au un coeficient de $10..20 \text{ cm}^{-1}$, materialul fosfoteluric prezentând o difuzivitate termică mai mare de $0.44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la 27°C și de $0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la 450°C , comparativ cu difuzivitatea termică de $0.28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ale filtrelor Schott NG 1, prezintă o căldură specifică de $0.455 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la 27°C și de $0.78 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la 450°C comparativ cu $0.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ în cazul filtrelor Schott NG 1 și are un timp scurt de transfer de căldură cuprins între $0.59 \mu\text{s}$ la temperaturi peste $500..550^\circ\text{C}$ și de $0.64 \mu\text{s}$ la temperatura de 27°C .

2. **Procedeul de obținere**, caracterizat prin aceea că folosește metoda suprarăcirii, din oxizi de metale cu puritate $> 99\%$, acestea fiind cântărite și introduse într-un creuzet de alumina, mai întâi P_2O_5 , TeO_2 și la final ZnO , astfel încât evaporarea P_2O_5 la 1200°C să fie minimă, creuzetul se acoperă cu un capac de alumina și se tratează termic cu o viteză de încălzire de $60^\circ\text{C}/\text{min}$. până la 400°C unde este punctul de tranziție spre starea amorfă și cu $3^\circ\text{C}/\text{min}$. până la 1200°C unde se menține timp de 30 min., după care topitura este turnată într-un creuzet cilindric de grafit încălzit la $550-600^\circ\text{C}$, urmată de răcire naturală până la temperatura camerei și tăierea probei în discuri cu diametrul de 12 mm și grosimi cuprinse între $0.85..1 \text{ mm}$.