

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2015-314

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

G21F 1/00

(2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.05.2015**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **28.12.2016**
(Věstník č. 52/2016)

(71) Přihlašovatel:
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Řež, CZ
Ladislav Klíma, Praha 4- Chodov, CZ
Karel Eminger, Praha 6- Ruzyně, CZ
Petr Pilc, Praha 9- Libeň, CZ
Pavel Wenig, Praha 8- Troja, CZ

(72) Původce:
Ladislav Klíma, Praha 4- Chodov, CZ
Karel Eminger, Praha 6- Ruzyně, CZ
Petr Pilc, Praha 9- Libeň, CZ
Pavel Wenig, Praha 8- Troja, CZ
Zbyněk Černý, Praha 8- Kobylisy, CZ
Lubomír Šulc, Praha 1, CZ

(74) Zástupce:
Patent Sky s.r.o., Ing. Petra Kolářová, Dušní 11/8,
110 00 Praha 1

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Anorganický stínící materiál s absorbátory
a moderátory neutronů a způsob jeho
přípravy**

(57) Anotace:
Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů obsahuje 0,5 až 12,5 % hm. grafitu, 7 až 11 % hm. boru, fosfor, přičemž molární poměr boru/fosforu činí 1,1 až 3,4 a anorganickou složku, přičemž materiál má hustotu 1,3 až 1,6 g/cm³, velikost zrna grafitu je do 63 μm a anorganickou složkou je křemelina, mastek, zeolit, živce či jejich jakákoliv směs v libovolném vzájemném poměru. Při způsobu přípravy tohoto materiálu se smíchá 25 až 45 % hm. 85 % kyseliny fosforečné, 1 až 15 % hm. anorganické složky, 40 až 70 % hm. kyseliny borité a 0,5 až 10 % hm. grafitu, směs se zhomogenizuje, převede do formy a vysuší.

CZ 2015 - 314 A3

Anorganický stínící materiál s absorbátory a moderátory neutronů a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká nového nehořlavého anorganického materiálu s obsahem absorbátorů a moderátorů neutronů pro stínění širokého spektra neutronového záření.

Dosavadní stav techniky

Spektrum ionizujícího záření neutronů je složeno z rychlých neutronů o energii 500 keV – 10 MeV, rezonančních neutronů o energii 0,5 eV – 0,1 MeV a tepelných neutronů o energii 0,002 – 0,5 eV, které jsou nejpomalejší. Tepelné neutrony jsou již v termodynamické rovnováze s atomy nebo molekulami prostředí, ve kterém se pohybují a mohou být absorbovány jinými atomy. Aby bylo možné neutrony absorbovat a tedy je odstínit, musí mít právě tuto nízkou energii kolem 0,5 eV, což lze zajistit moderací jejich rychlosti, tedy zpomalením. Zpomalení se děje ve formě pružných srážek neutronů s jádry atomů, tzv. moderátorů. Takto zpomalené neutrony lze již snadno absorbovat jádry atomů, s účinným průřezem, tzv. absorbátorů. Optimální stínící materiál obsahuje moderátory i absorbátory neutronů, rychlé neutrony zpomalí a zpomalené tepelné neutrony odstíní.

Nejběžnějšími moderačními materiály, většinou voda nebo polymerní hmoty, jsou látky s vysokým obsahem lehkých prvků, z nichž nejúčinnějším moderátorem je vodík. Nejúčinnějšími absorbátory neutronového záření jsou atomy lithia, bóru nebo kadmia, z nichž bór je většinou použit ve formě bórové oceli nebo kadmium většinou ve formě plechů. Konstrukce stínící neutronové záření jsou obvykle složeny současně z materiálů s obsahem moderátorů i absorbátorů.

V současné praxi se ke stínění rychlých neutronů používá polyethylenových nebo polyuretanových tvarovek nebo tvarovek z uvedených polymerů s obsahem absorbátorů tepelných neutronů, nejčastěji s obsahem 3 až 5 % hmotn. bóru. Koncentrace vodíku v těchto tvarovkách je vysoká a jejich povrch lze snadno dekontaminovat. Jako optimální řešení se často kombinují oba typy materiálů, tj. tvarovky z polyethylenu s tvarovkami s obsahem bóru. Nevýhodou výše uvedeného řešení je negativní účinek sekundárního záření, které se uvolňuje při zachytu neutronu bórem, které negativně působí na životnost organické polymerní matrice, neboť dochází k radiační degradaci organického materiálu. Zásadní nevýhodou uvedeného řešení je však hořlavost organického polymeru, a proto je toto řešení v některých případech z hlediska bezpečnostního zcela nevyhovující.

Jiná řešení pro stínění tepelných neutronů, například použití keramiky na bázi bóru, tj. nitridy nebo karbidy bóru, jsou extrémně drahá. Použití skel, resp. soustav $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, přináší technické problémy při přípravě skel s vyšším obsahem B_2O_3 , a například skelné systémy s obsahem B_2O_3 10 % hmotn. obsahují v přepočtu pouze 1,5 % hmotn. bóru.

Anorganický materiál s absorbátory neutronů podle patentu CZ 304030 je nehořlavý, odolný vůči sekundárnímu záření, avšak jeho hlavní nevýhodou jsou omezené možnosti použitelnosti pro stínění ionizujícího záření, jelikož odstíní pouze ionizující záření tepelných neutronů, které je v rozmezí 0,002 – 0,5 eV.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky výše uvedených řešení lze výrazně omezit tím, že se k moderaci neutronů a ke stínění pomalých neutronů použije anorganická matrice s obsahem moderátorů současně s vysokým obsahem absorbátorů. Tento materiál je v porovnání s organickou matricí zároveň odolnější k radiační degradaci a je ze své podstaty anorganického materiálu nehořlavý a tepelně resistantní do teplot 1000 °C. Což je z hlediska bezpečnosti obzvláště významné, také pro stínění vysokoenergetického neutronového záření bez potřeby organických materiálů. Tím se významně rozšiřuje použitelnost anorganických materiálů v oblasti ochrany před ionizujícím zářením.

Byl vytvořen nový stínicí materiál, který se sestává z grafitu, anorganické složky a matrice na bázi fosforu a také bylo zjištěno, za jakých podmínek lze tyto komponenty skloubit a jaké musí být jejich vstupní vlastnosti. Vytvořený stínicí materiál má hustotu 1,3, až 1,6 g/cm³, molární poměr bóru/fosforu 1,1 až 2,9, přičemž výhodných fyzikálních vlastností je dosaženo v rozmezí 1,6 až 2,1. V novém stínicím materiálu obsah bóru činí 7 až 11 % a obsah grafitu činí 0,5 až 12,5 %. Vzájemný poměr bóru a grafitu je upravován dle typu neutronového záření, které je třeba stínit. Účinnost stínicího materiálu byla testována a bylo zjištěno, že nový stínicí materiál je o 25 - 40 % účinnější než stínění z PE s 5% obsahem bóru.

Celkové složení materiálu je navrženo pro výrobu kompaktní, dokonale homogenní směsi. Pro výrobu je používán rafinovaný grafit o čistotě 99,4 % o velikosti zrna do 5 μm, s výhodou 0 až 4 μm, což zajišťuje vysokou mechanickou pevnost.

Nový stínicí anorganický materiál s obsahem moderátorů a absorbátorů neutronů se připraví z 25 až 45 % hmotn. kyseliny fosforečné (85 %), s výhodou 30 až 40 % hmotn., z 1 až 15 % hmotn. anorganické složky, s výhodou 2 až 10 % hmotn., z 40 až 70 % kyseliny borité,

s výhodou 50 až 66 % hmotn., a z 0,5 až 10 % grafitu, přičemž anorganickou složkou je křemelina, mastek, živec nebo zeolit či jejich jakákoli směs v libovolném vzájemném poměru. Výše uvedené složky se míchají po dobu 2-3 minut při okolní teplotě, do vytvoření homogenní suspenze, která se převede do forem a suší se při teplotě 80 – 145°C po dobu 0,5-2 hodin do zatvrdnutí, poté se materiál dosuší při stejných teplotách.

Stínicí materiál je tvořen vysušenou homogenní směsí všech výše uvedených složek, která během sušení ztrácí 20 až 30 % původní hmotnosti. Hustota připravených nových materiálů se pohybuje v rozmezí 1,3 – 1,6 g/cm³ v závislosti na obsahu bóru, materiál je nasákavý, typicky 8-10 % hmotn., molární poměr bóru/fosforu činí 1,1 až 3,4, s výhodou nejvhodnějších fyzikálních vlastností 1,6 – 2,2, obsah bóru je pro materiál sušený při teplotách 90 - 95°C v rozmezí 7 - 11 % hmotn.

Materiál.

Získaný anorganický stínicí materiál je vhodný pro stínění širokého spektra neutronového záření, s vysokým obsahem absorbátorů neutronů, až 11 % hm. bóru. Materiály jsou připravovány ve formě vodných suspenzí a lijí se za normální teploty do forem s tvarem vhodným pro konstrukce stínících sestav. Suspenze se následně suší za vzniku samonosných stínících prvků vhodných do konstrukcí stínících ionizační neutronové záření. Připravený materiál převyšuje kvality nyní používaného stínicího materiálu z polyetylenu s 5 % obsahem bóru. Jeho účinnost stínění je o 25 - 40 % vyšší, materiál je stálý, nehořlavý, odolný vysokým teplotám.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ve 576 g 85 % hmotn. kyseliny fosforečné (45,8 % hmotnosti výchozí suspenze) bylo postupně suspendováno 137 g křemeliny (11 %), 495 g kyseliny borité (39,3 %) a 52 g grafitu (4,1 %) a suspenze byla homogenizována mícháním při laboratorní teplotě místnosti 23 °C po dobu 5 minut. Suspenze byla převedena do formy a sušena při 90 °C do zatvrdnutí materiálu a úbytku hmotnosti 25 % hmotn. Vyjmutím z formy byla získána stínicí deska o rozměrech 150 x 75 mm a tloušťce 14,8 mm.

Pro stanovení účinnosti stínění připraveného materiálu byly stejným postupem připraveny další dvě stínicí desky s rozměry 150 x 75 mm a tloušťkami 21,4 mm a 32,4 mm.

Výsledkem byl stínící materiál s obsahem 9,16 % hmotn. elementárního bóru a 5,5 % grafitu, stanoveno na sušinu materiálu při 95°C, hustotou 1,45 g/cm³. Účinnost stínění byla v závislosti na tloušťce jednotlivých desek 76,8 až 84 %.

Příklad 2

Ve 1037 g 85% kyseliny fosforečné (40,4 % hmotnosti výchozí suspenze) bylo postupně suspendováno 275 g zeolitu (10,7 %), 1224 g kyseliny borité (47,7 %) a 28,8 g grafitu (1,1 %). Suspenze byla míchána v homogenizátoru při okolní teplotě po dobu 5 minut a následně byla převedena do formy a sušena při 95 °C po dobu 10 hod., do zatvrdnutí materiálu. Vyjmutím z formy byla získána stínící deska o rozměrech 150 x 75 mm a tloušťce 13,8 mm. Pro stanovení účinnosti stínění připraveného materiálu byly stejným postupem připraveny další stínící desky s rozměry 150 x 75 mm a tloušťkami 22,5 mm a 32,4 mm. Výsledné materiály obsahovaly 10,4 % hmotn. elementárního bóru a 1,4 % grafitu, stanoveno na hmotnostní úbytek 20 % při 95 °C, hustotou 1,4 g/cm³. Účinnost stínění byla v závislosti na tloušťce jednotlivých desek 78 až 84 %.

Příklad 3

Pro stanovení stínící účinnosti výše připravených materiálů byla použita standardní aparatura sestávající z detektoru teplených neutronů SNM11, analyzátoru DA310 spřaženého s PC (notebook). Měření byla provedena v režimu MCS (Multi-Channel Scaler) – čítače se vzorkováním 10 s.

Jak zdroj neutronového záření byl použit AmBe umístěný v přepravním kontejneru, kterým byl parafinový sud. Celkem bylo provedeno 9 měření. Nejprve bylo změřeno pozadí laboratoře bez zdroje (neutronů), následně počet impulsů se zdrojem neutronů v kontejneru a na konec byla proměřena postupně účinnost stínění všech připravených stínících desek. Pro kontrolu bylo opakováno měření opět s AmBe zdrojem v kontejneru bez stínících desek. Výsledky jsou uvedeny v TAB. 1

TAB. 1 Výsledky měření

1 vzorek=10s	Pozadí laboratoře	AmBe Před měřením	Materiál připravený podle Příkladu 1			Materiál připravený podle Příkladu 2			AmBe Po měření
Tloušťka [mm]			13,8	22,5	32,4	14,8	21,4	32,4	
počet měření	164	437	270	183	399	159	516	348	171
Prům. hodnota	28,01	930,44	215,47	172,86	150,05	206,72	176,19	149,47	921,94
sm odch.	5,70	30,44	14,24	13,09	12,12	15,71	12,97	12,70	31,38

Pozadí laboratoře bylo při porovnání zanedbáno, protože bylo způsobeno pouze zdrojem AmBe umístěném v přepravním kontejneru. Hodnoty AmBe (nestíněného zdroje) jsou pro další výpočet průměrem hodnot před měřením a na jeho konci.

Výsledné koeficienty zeslabení pro jednotlivé materiály připravené podle výše uvedených příkladů jsou uvedeny v TAB. 2, kde jsou srovnány se standardem. Jako standard byla použita polyethylenová stínící deska s rozměry 200 x 82 mm s tloušťkou 20 mm a s obsahem 5 % hm. elementárního boru. Standard je v TAB. 2 označen jako PE+B5%.

TAB. 2 Výsledné srovnání materiálů se standardem

AmBe vztažná hodnota	Materiál připravený podle Příkladu 1			Materiál připravený podle Příkladu 2			PE+B5%
926,19							
TL.[mm]	13,8	22,5	32,4	14,8	21,4	32,4	20,0
koef. zeslabení	4,30	5,36	6,17	4,48	5,26	6,20	3,47

Průmyslová využitelnost

Výsledný materiál je vhodný pro přípravu prvků pro výstavbu konstrukcí stínících ionizující neutronové záření nebo pro přípravu prvků, které jsou součástí kombinovaných stínících konstrukcí

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů, vyznačující se tím, že obsahuje 0,5 až 12,5 % hm. grafitu, 7 až 11 % hm. boru, fosfor, přičemž molární poměr bóru/fosforu činí 1,1 až 3,4, a anorganickou složku, přičemž materiál má hustotu 1,3, až 1,6 g/cm³, velikost zrna grafitu je do 63 μm a anorganickou složkou je křemelina, mastek, zeolit, živec či jejich jakákoli směs v libovolném vzájemném poměru.
2. Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů podle nároku 1, vyznačující se tím, že molární poměr bóru/fosforu činí 1,6 až 2,2.
3. Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů podle nároku 1, vyznačující se tím, že bor pochází z kyseliny borité a fosfor z kyseliny fosforečné.
4. Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsah grafitu činí 1 % až 5 %.
5. Anorganický stínící materiál s moderátory a absorbátory neutronů podle nároku 1, vyznačující se tím, že grafitem je rafinovaný grafit o čistotě 99,4 %, o velikosti zrna větší než 0 a menší než 5 μm.
6. Způsob přípravy anorganického stínícího materiálu podle nároku 1, vyznačující se tím, že se smíchá 25 až 45 % hm. 85% kyseliny fosforečné, 1 až 15 % hm. anorganické složky, 40 až 70 % hm. kyseliny borité a 0,5 až 10 % hm. grafitu, směs se zhomogenizuje, převede do formy a vysuší.
7. Způsob přípravy anorganického stínícího materiálu podle nároku 6, vyznačující se tím, že sušení se provede při teplotách 80°C až 145°C do konstantní hmotnosti.