



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00379**

(22) Data de depozit: **30/06/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. **12/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **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;**
• **FILIP ANA VIOLETA, STR. MĂGURA VULTURULUI, NR.64, BL.117A, SC.B, AP.55, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VASILIU ILEANA CRISTINA, STR.DRUMUL TABEREI, NR.55, BL.R5, SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ELIȘA MIHAIL, ALEEA STĂNILĂ, NR.4, BL.H11, SC.1, ET.2, AP.11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IORDACHE ANA MARIA, SAT COȘANI, COMUNA FRÂNCEȘTI, VL, RO**

(54) **COMPOZITE DIN STICLE BORO-PLUMBO-FOSFATICE DOPATE ȘI NANOCARBON ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la compozite din sticle boro - plumbo - fosfatice dopate cu nanocarbon pentru realizarea fibrelor optice sau fibrelor laser și la un procedeu de obținere a acestora. Compozitele conform invenției sunt constituite dintr-un amestec de trei formatori de rețea vitroasă: 0...50% B₂O₃, 10...30% P₂O₅ și 40...70% PbO precum și modificatori de rețea vitroasă: 5...15% Li₂O și 2...20% ZnO, împreună cu oxizi care induc proprietăți optice și magnetice în procente de 3...15% din oxizi ai pământurilor rare introduși singuri sau în perechi: Tb₂O₃, Dy₂O₃, CeO₂, Eu₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, împreună cu 3...20% nanocarbon de tip grafenă, oxid de grafenă sau nanografite, toate exprimate în procente molare. Procedul conform invenției are următoarele etape: cântărirea gravimetrică și dozarea volumetrică a reactivilor utilizați, introducerea acestora într-un vas de omogenizare, omogenizarea la rece cu un omogenizator mecanic, omogenizare cu ultrasunete a materiilor prime lichide și suspensii, adăugarea restului de reactivi sub

formă de pulbere cu omogenizare mecanică continuă, tratare termică la temperaturi de 120...140°C a amestecului de reactivi, turnarea pastei obținute într-un creuzet de topire din alumină, urmat de un tratament termic în etuvă la 140...250°C și pretopirea în cuptor electric cu bare de silită la 150...500°C cu creștere lentă de temperatură, urmată de topirea la temperaturi cuprinse între 500...600°C în cuptor electric cu bare de superkanthal, după care topitura compozită este condiționată în matrițe de grafit spectral pur cu dimensiunile de 50 x 50 x 10 mm și un tratament termic de recoacere a compozitului la temperaturi cuprinse între 400...450°C în cuptor electric cu rezistențe de kanthal, urmată de debitarea eșantioanelor, șlefuirea și lustruirea acestora cu carbură de Si de diferite granulații și în final cu pulbere fină de oxid de Ce, Cerrox.

Revendicări: 2
Figuri: 3

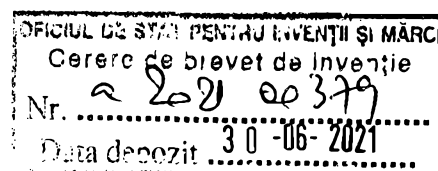


Prezenta invenție se referă la compozite din sticle boro-plumbo-fosfatice dopate și nanocarbon și la un procedeu de obținere a acestora.

Harshit Porwal, Peter Tatarko, Salvatore Grasso, Chunfeng Hu, Aldo R Boccaccini, Ivo Dlouhy, Mike J Reece, în articolul "*Toughened and machinable glass matrix composites reinforced with graphene and graphene-oxide nano platelets*", Sci. Technol. Adv. Mater. 14 (2013) 055007, au optimizat condițiile de procesare pentru prepararea compozitelor silica - nanoplachete de grafenă bine dispersate și a de silica - nanoplachete de oxid de grafenă (GONP) folosind căi de procesare din pulbere și coloidale. Compozitele de silica-GONP complet dense cu până la 2,5% vol au fost sinterizate în plasmă de scânteie. Rezistența la rupere a compozitelor a crescut liniar cu creșterea concentrației de GONP și a atins o valoare de $\pm 0,9 \text{ MPa m}^{1/2}$ pentru 2,5 vol%. GONP a scăzut duritatea și indicele de fragilitate (BI) al compozitelor cu ~ 30 și respectiv $\sim 50\%$. Scăderea BI face ca materialele compozite de silica-GONP să poată fi prelucrate ușor, în comparație cu silica pură. Comparativ cu compozitele din silica - nanotuburi de carbon, compozitele de silica-GONP prezintă o mai bună capacitate de procesare și proprietăți mecanice îmbunătățite.

M C Paul, G Sobon, J Sotor, K M Abramski, J Jagiello, R Kozinski, L Lipinska, M Pal, în articolul "*A graphene-based mode-locked nano-engineered zirconia-yttria-aluminosilicate glass-based erbium-doped fiber laser*", Laser Phys. 23 (2013) 035110, au prezentat un laser pe bază de fibre de sticlă simplu, compact și cu costuri reduse, bazat pe sticla de zirconie-ytrie-aluminosilicat dopată cu erbiu (ZYA-EDF) cu modulare pe bază de grafenă. Preforma de fibră într-o sticlă gazdă cuaternară de silica-zirconia-ytria-alumina a fost realizată prin procesul de depunere chimică din vapori modificată (MCVD), urmat de tehnica de dopare din soluție. Sticla de bază este realizată din 0,40 mol% de Al_2O_3 , 3,0 mol% de ZrO_2 și 0,25 mol% de Er_2O_3 , care dau naștere la o absorbție maximă de $30,0 \text{ dB m}^{-1}$ la 978 nm și o durată de viață a fluorescenței de 10,65 ms. O astfel de gazdă dopantă oferă o concentrație ridicată de ioni de erbiu, de 4500 ppm, fără aglomerare. O astfel de fibră activă a fost utilizată ca mediu de câștig pentru un laser de fibra, de femtosecunde, ultra-rapid, modulată de un absorbant saturabil de oxid de grafenă (GO). Laserul a generat impulsuri de soliton cu lățime de bandă de 8,5 nm, frecvență de repetare de 50 MHz și o durată de 400 fs la lungimea de undă centrală de 1561 nm folosind o nouă clasă de EDF.

Ahmed Shalaby, Lubomir Aleksandrov, Reni Iordanova, Anna Staneva, Yanko Dimitriev, în articolul "*Synthesis and characterization of glass doped reduced graphene oxide*", Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 50 (4) (2015) 474-477, prezintă un material compozit pe bază de sticlă în sistemul $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$. Analiza termică diferențială a acestei sticle a arătat că

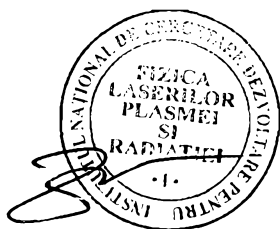


temperatura de tranziție vitroasă (T_g) este situată la aproximativ 415 °C. Sticla sintetizată a fost dopată cu 20% oxid de grafenă redus (RGO) pentru a îmbunătăți o parte din proprietățile ei fizico-chimice și electrice. Un amestec de sticlă cu RGO a fost încălzit la diferite temperaturi, timpuri diferite, luând în considerare temperatura de tranziție a sticlei. Caracterizarea se realizează prin difracție de raze X (XRD), analiza DTA și SEM. S-a constatat conform rezultatelor XRD că grafena a fost păstrată în interiorul matricei de sticlă până la 600 °C.

Nicholas T. Kamar, Mohammad Mynul Hossain, Anton Khomenko, Mahmood Haq, Lawrence T. Drzal, Alfred Loos, în articolul "*Interlaminar reinforcement of glass fiber/epoxy composites with graphene nanoplatelets*", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 70 (2015) 82-92, investighează capacitatea nanoplachetelor de grafenă (GnPs) de a îmbunătăți proprietățile mecanice interlaminare ale compozitelor multistrat armate cu sticlă magnezio-alumino-silicatică ($MgO - 8-12\%$, $Al_2O_3 - 24-26\%$, $SiO_2 - 64-66\%$, $ZrO_2 - 0-1\%$) tip Owens-Corning ShieldStrand S2, cu o greutate specifică de 832 g/m². A fost dezvoltată o metodă nouă pentru includerea GNP-urilor în regiunile interlaminare ale compozitelor din polimer epoxidic armat cu fibră de sticlă / țesătură de sticlă prin turnare cu rășină, în vacuum. Testele au arătat o îmbunătățire cu 29% a rezistenței la îndoire, cu adăugarea de doar 0,25% în greutate GNP. La aceeași concentrație, testul de rezistență la rupere a arătat o îmbunătățire cu 25%.

Dimitrios G. Papageorgiou, Ian A. Kinloch, Robert J. Young, în articolul "*Hybrid multifunctional graphene/glass-fibre polypropylene composites*", Composites Science and Technology, 137 (2016) 44-51, prezintă efectul adăugării simultane, utilizând un procedeu de amestecare prin topire, a fibrelor de sticlă (GF) și a grafenei sub formă de nanoplachete de grafenă (GNP) asupra proprietăților polipropilenei (PP). Proprietățile mecanice ale compozitelor au fost evaluate prin testarea la tracțiune și s-a constatat că modulul Young al materialului hibrid este mai mare decât cel al materialelor individuale, prezentând un efect aditiv. Spectroscopia Raman utilizată simultan cu deformarea compozitelor a arătat că există un transfer de tensiune interfacial între matricea PP și GNP. Conductivitatea termică a materialelor a fost măsurată și s-a constatat că este semnificativ mai mare pentru compozitele care conțin GNP.

Brevetul **US 9.410,246 B2** "*Graphene optic fiber laser*" se refera la un laser cu fibră optică acoperit cu grafenă care include un miez interior dopat cu unul din ionii de pământuri rare selectat dintre erbiu, yterbiu, neodim, disprosiu, praseodim, și tuliu și un miez exterior nedopat care înconjoară miezul interior dopat. Un cilindru sau capsulă de grafenă înconjoară miezul exterior



nedopat, formând astfel un strat de acoperire în jurul miezului exterior nedopat. Cilindrul sau capsula de grafenă este depusă prin procedeul de depunere chimică din vapori (CVD).

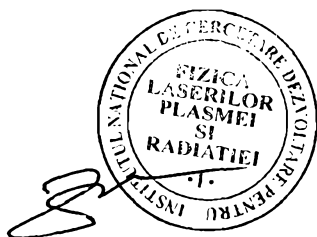
Articolele și brevetul de mai sus se referă la composite pentru fibre optice sau fibre laser, obținute prin diferite metode, CVD, sinterizare, turnare cu rășină, procesare din pulbere și coloidală, amestecare prin topire prin care au obținut fie diferite straturi de grafenă/oxid de grafenă/nanocarbon pe alte materiale, fie composite sinterizate, fie fibre mixte, toate prezentând dezavantajul unei omogenități a compozitelor scăzute, datorită atât metodei utilizate, precum și compozițiilor de sticlă introduse.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de composite sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată – nanocarbon, care au omogenitate chimică crescută, în condițiile păstrării celorlalte proprietăți induse de nanocarbon, și anume proprietăți electrice și mecanice, iar dopanții adaugă proprietăți optice și magnetice noi, amplificate de oxidul de fosfor din matricea vitroasă.

Compozitele din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, conțin trei formatori de rețea vitroasă: 0...50 % molar oxid de bor - B_2O_3 și 10...30 % molar oxid de fosfor – P_2O_5 , 40...70 % molar oxid de pumb – PbO , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de litiu – Li_2O , în proporție de 5...15 % molar, și oxid de zinc – ZnO , 2...20 % molar, împreună cu oxizi care induc proprietăți optice și magnetice, în procente de 3...15 % molar, dintre următorii oxizi, introduși singuri sau în perechi, ai pământurilor rare: Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , împreună cu 3...20 % molar nanocarbon de tip grafenă, oxid de grafenă sau nanografite și prin procedeul de obținere a acestui nou tip de compozit, prin metoda de preparare pe cale umedă a amestecului de materii prime, urmată de adăugarea nano-carbonului, ultrasonare, uscare, tratament termic, pretopire, topire la temperaturi coborâte, omogenizare a topiturii, turnare, recoacere și fasonare a compozitului omogen obținut.

Operațiile din cadrul procedurii de preparare a amestecului de materii prime pe cale umedă, utilizat pentru obținerea compozitelor din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon, conform invenției, sunt următoarele;

- cântărire gravimetrică și dozare volumetrică a reactivilor utilizați;
- introducerea materiilor prime lichide și suspensiilor, în această ordine, în vasul de omogenizare;
- omogenizare cu ultrasunete a materiilor prime lichide și suspensiilor, în nișă;
- omogenizare la rece a materiilor prime lichide și suspensiilor, în nișă, cu omogenizator mecanic;



- adăugare a restului de reactivi, sub formă de pulberi, cu omogenizare continuă mecanică, în nișă

- tratare termică inițială a amestecului de reactivi, cu eliminarea parțială a componentilor volatili (în creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe o plită electrică) cu amestecare continuă, până la temperaturi de 120-140°C, în nișă;

- turnarea pastei obținute, când încă este fluidă, în creuzetul de topire, din alumina;

- etapa a doua de tratament termic, în etuvă, la temperatură de 140...250°C;

- etapa a treia de tratament termic, pretopirea, între 150°C și 500°C, în cuptor electric cu bare de silită (carbură de siliciu), cu creștere lentă de temperatură, pentru eliminarea gazelor din amestecul de reactivi, precum și a celor rezultate în urma reacțiilor chimice, necesară pentru a nu se pierde amestecul de reactivi, prin deversare peste marginea creuzetului;

- etapa a patra de tratament termic, topirea, între 500°C și 600°C, în cuptor electric, cu bare de superkanthal (disiliciură de molibden), care include următoarele operații tehnologice:

- topirea amestecului de reactivi;

- eliminarea incluziunilor gazoase din topitură;

- amestecarea mecanică a topiturii pentru omogenizare termică și chimică;

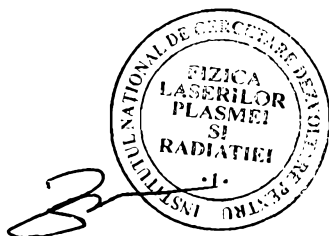
- scăderea temperaturii, cu omogenizare la turație mai mică, până la temperatura de turnare;

- fasonare a compozitului obținut, prin turnarea topiturii condiționate în matrițe de grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, cu rezistențe de sârmă de kanthal (carbură de siliciu) la temperatura de recoacere, specifică fiecărei compoziții de compozit. Matrițele sunt cuiburi paralelipipedice cu dimensiuni de 50x50x10 mm, în care se toarnă compozitul;

- recoacere a compozitului, realizată în cuptorul electric, prevăzut cu rezistențe de kanthal (sârmă de SiC), la temperatura superioară de recoacere, determinată din curba de dilatare termică lineară, cuprinsă între 400 și 450°C;

- debitare a eșantioanelor din compozit, pentru determinarea proprietăților fizico-chimice sau/și pentru utilizare ulterioară în dispozitive pentru optică și laser, prin tăiere cu disc diamantat, cu diametrul de 100 mm;

- șlefuire și lustruire (polisare) a eșantioanelor, succesiv, cu carbură de siliciu de diferite granulații descrescătoare și în final cu pulbere fină de oxid de ceriu, Cerrox.



Compozitele din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon prezintă avantajul unei omogenități chimice superioare, datorate metodei de obținere, în condițiile păstrării și repartizării mai uniforme a proprietăților induse de nanocarbon, electrice și mecanice, iar dopanții adaugă proprietăți optice și magnetice noi, amplificate de oxidul de fosfor și de plumb din matricea vitroasă.

Noutatea invenției constă în faptul că au fost obținute noi compozite cu utilizări optice și laser, îmbinând proprietățile sticlelor plumbo-boractice cu avantajele și noutatea introducerii de oxid de fosfor și nanocarbon direct în topitură. Adăugarea nanocarbonului direct în topitură asigură omogenitatea noilor proprietăți electrice și mecanice introduse de nanocarbon în compozit. Dopanții, oxizi ai pământurilor rare, asigură proprietăți optice și magnetice ridicate acestor compozite, care prezintă avantajele îmbinării acestor proprietăți cu omogenitatea chimică și cu proprietățile electrice și mecanice induse de nanocarbon.

Compozitele din sticlă boro-plumbo-fosfatică de volum, conținând oxid de litiu și de zinc, dopată cu unul sau perechi de oxizi de pământuri rare, și nanocarbon, au următoarele caracteristici îmbunătățite: i) Omogenitate înaltă, în tot volumul compozitului; ii) Lipsa defectelor de tip incluziuni sau pietre; iii) Număr redus de incluziuni gazoase și dimensiuni foarte mici ale acestora; iv) lipsa defectelor de tip striuri, ațe, vine; v) Lipsa tensiunilor datorate gradientilor termici; vi) rezistență chimică și termică ridicate; vii) proprietăți electrice și mecanice superioare; viii) Proprietăți optice și magnetice comparabile cu nivelul mondial.

Prezentarea figurilor:

- fig. 1, flux tehnologic conform procedeului propus în invenție, cuprinzând operațiile tehnologice principale;

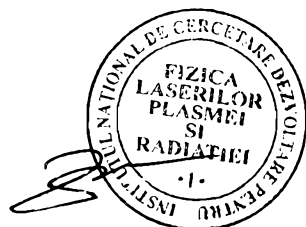
- fig. 2, program de uscare-pretopire-topire-limpezire-omogenizare conform invenției, cuprinzând temperaturile, durata și regimul de amestecare pentru compozitul cod BPPG3Ce;

- fig. 3, program de recoacere pentru compozitul cod BPPG3Ce, cuprinzând temperaturile și duratele etapelor procesului de recoacere a plăcii de compozit turnate;

Se prezintă în continuare moduri de realizare a invenției:

Exemplul 1

Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru exemplul 1 este cea din tabelul 1, pentru compozitul cod BPPG3Ce.



Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru compozitul din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanografite cod BPPG3Ce

Tabelul 1

Compozit	Component	B ₂ O ₃	PbO	P ₂ O ₅	Li ₂ O	ZnO	CeO ₂	GO1	Total
BPPG3Ce	% molare	10	45	23	9	4	6	3	100
BPPG3Ce	% gravimetrice	4,43	63,91	20,77	1,71	2,07	6,57	0,53	100

Fluxul tehnologic pentru procedeul de obținere a compozitului din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon, conform invenției este cel prezentat în fig. 1.

Compoziția reactivilor utilizați pentru obținerea a 100 g compozit din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3Ce este cea din tabelul 2.

Compoziția de materii prime pentru 100 g compozit, pentru compozitul din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3Ce

Tabelul 2

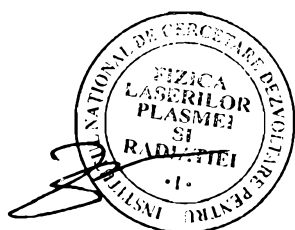
Compozit	Reactiv	B ₂ O ₃	PbO	H ₃ PO ₄ *	Li ₂ CO ₃	ZnO	CeO ₂	GO1
BPPG3Ce	g	4,43	63,91	24,65	4,87	2,07	6,57	0,53

* în cm³

Reactivii utilizați pentru introducerea compuşilor din tabelele 1 și 2 în topitura de sticlă sunt:

- oxid de bor, B₂O₃ p.a., pentru introducerea oxidului de bor;
- oxid de plumb II, litargă, PbO, p.a., pentru introducerea oxidului de plumb.
- acid fosforic, H₃PO₄ p.a., pentru introducerea oxidului de fosfor;
- carbonat de litiu, Li₂CO₃, p.a., pentru introducerea oxidului de litiu;
- oxid de zinc, ZnO, p.a., pentru introducerea oxidului de zinc;
- dioxid de ceriu, CeO₂, p.a., pentru introducerea oxidului de ceriu;
- oxid de grafenă, GO, soluție apoasă sau alcoolică, pentru introducerea nanocarbonului. GO se obține prin metoda Marcano-Tour modificată.

Pentru calculul compoziției amestecului de materii prime se ține cont de un procent de volatilizare a oxidului de fosfor de 25% și a oxidului de litiu de 15%.



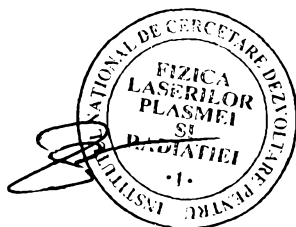
Dozarea materiilor prime se efectuează cu ajutorul balanței tehnice cu precizie de ± 1 g, pentru materiile prime principale și a balanței analitice cu precizie de $\pm 10^{-5}$ g în cazul dopanților.

Pentru dozarea acidului fosforic și a soluției de oxid de grafenă se utilizează pipete gradate cu precizia de $\pm 0,1$ mL.

Operațiile tehnologice inițiale din cadrul procedului de preparare a compozitului cod BPPG3 sunt următoarele: dozarea gravimetrică și volumetrică a reactivilor utilizați; introducerea acidului fosforic și a soluției de GO, în această ordine, în vasul de omogenizare; omogenizarea la rece a acidului fosforic și a soluției de GO, în nișă, cu un omogenizator mecanic, timp de 30 min; omogenizare cu ultrasunete a materiilor prime lichide și suspensii, în nișă, timp de 60 min; adăugarea restului de reactivi, sub formă de pulberi, cu omogenizare continuă mecanică, în nișă; tratare termică inițială a amestecului de reactivi, cu eliminarea parțială a componentilor volatili (în creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe o plită electrică) cu amestecare continuă, până la temperatura de 120°C , în nișă, timp de 60 min; turnarea pastei obținute, când încă este fluidă, în creuzetul de topire, din alumina.

Acest procedeu de obținere pe cale umedă a amestecului de reactivi pentru obținerea compozitului BPPG3 oferă avantajele unei omogenizări bune a materiilor prime în faza de preparare a amestecului de reactivi și de asemenea asigură inițierea formării fosfaților din faza de omogenizare a reactivilor și a metafosfaților și boraților din faza de tratament termic de pretopire. Acest procedeu conduce la durate ale proceselor de topire, limpezire și formare mai mici și ajută la obținerea unei omogenități optice și magnetice ridicate pentru sticlele fosfatice realizate.

Operațiile următoare din cadrul procedului de preparare a compozitului cod BPPG3 sunt următoarele: tratament termic, în etuvă, până la temperatura de 240°C , timp de 3 ore; tratament termic de pretopire, între 240°C și 500°C , în cuptor electric cu bare de silită (carbură de siliciu), timp de 3 ore, cu creștere lentă de temperatură, pentru eliminarea gazelor din amestecul de reactivi, precum și a celor rezultate în urma reacțiilor chimice; tratament termic de topire, între 500°C și 575°C , în cuptor electric, cu bare de superkanthal (disiliciură de molibden), timp de 2 ore, care include topirea amestecului de reactive, eliminarea incluziunilor gazoase din topitură, amestecarea mecanică a topiturii pentru omogenizare termică și chimică cu turație de 125 rotații pe minut (RPM), scăderea temperaturii, cu omogenizare la turație mai mica, de 75 RPM, până la temperatura de turnare, de 575°C ; turnarea topiturii condiționate în matrițe de grafit spectral pur cu dimensiuni de $50 \times 50 \times 10$ mm, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, cu rezistențe de sârmă de kanthal (carbură de siliciu) la temperatura de recoacere de 400°C ; recoacere a compozitului,

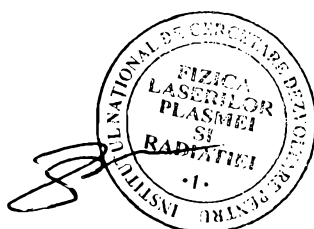


realizată în cuptorul electric, prevăzut cu rezistențe de kanthal (sârmă de SiC), la temperatura superioară de recoacere, de 400°C; debitare a eşantioanelor din compozit, pentru determinarea proprietăților fizico-chimice sau/și pentru utilizare ulterioară în dispozitive pentru optică și laser, prin tăiere cu disc diamantat, cu diametrul de 100 mm; șlefuire și lustruire (polisare) a eşantioanelor, succesiv, cu carbură de siliciu de granulații de 150, 400 și 600 mesh și în final cu pulbere de Cerox de 1200 mesh. Programul de tratament termic, incluzând topirea, pentru compozitul BPPG3Ce este prezentat în fig. 2 și tabelul 3. Pentru omogenizarea topiturii de sticlă se utilizează un agitator acționat mecanic, prevăzut cu un corp de agitare din alumina sinterizată de puritate înaltă, peste 99%. Recoacerea se realizează la temperatura de 400 °C, timp de 2 ore. Programul de recoacere este prezentat în fig. 3.

Programul de tratament termic, inclusiv topire și omogenizare mecanică a topiturii, pentru compozitul BPPG3Ce

Tabelul 3

Timp [h]	Temperatura [°C]	Viteza agitare [rot/min]
0	20	
0,5	70	
1	120	
2	170	
3	200	
4	240	
4,5	280	
5	320	
5,5	365	
6	410	
6,5	455	
7	500	
7,5	550	
8	575	125
8,5	575	125
9	570	75



Exemplul 2.

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

Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru exemplul 2 este cea din tabelul 4, pentru compozitul cod BPPG3RE.

Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru compozitul din sticla boro-plumbo-fosfatică dopată și nanografită cod BPPG3RE

Tabelul 4

Compozit	Component	B ₂ O ₃	PbO	P ₂ O ₅	Li ₂ O	ZnO	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	GO1	Total
BPPG3RE	% molare	10	45	23	9	4	3	3	3	100
BPPG3RE	% gravimetrice	4,12	59,44	19,31	1,59	1,93	6,62	6,50	0,50	100

Compoziția reactivilor utilizați pentru obținerea a 100 g compozit din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3RE este cea din tabelul 5.

Compoziția de materii prime pentru 100 g compozit, pentru compozitul din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3RE

Tabelul 5

Compozit	Reactiv	B ₂ O ₃	PbO	H ₃ PO ₄ *	Li ₂ CO ₃	ZnO	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	GO1
BPPG3RE	g	4,12	59,44	22,93	4,53	1,93	6,62	6,50	0,50

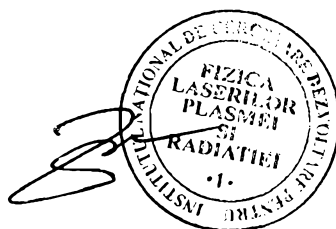
* în cm³

Reactivii utilizați pentru introducerea Dy₂O₃ și Tb₂O₃ în topitura compozită sunt oxidul de disprosiu, Dy₂O₃ și oxidul de terbiu, Tb₂O₃, ambii de puritate analitică. Temperatura de topire este crescută cu 15 °C, la 590°C.

Programul de recoacere pentru compozitul BPPG3RE este similar cu cel pentru sticla BPPG3Ce, din exemplul 1, temperatura de recoacere fiind însă de 415°C.

Exemplul 3

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



Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru exemplul 3 este cea din tabelul 6, pentru compozitul cod BPPG3RE5.

Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru compozitul din sticla boro-plumbo-fosfatică dopată și nanograft cod BPPG3RE5

Tabelul 6

Compozit	Component	B ₂ O ₃	PbO	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	GO1	Total
BPPG3RE5	% molare	10	45	23	9	5	5	3	100
BPPG3RE5	% gravimetrice	3,85	55,65	18,08	1,49	10,33	10,13	0,47	100

Compoziția reactivilor utilizați pentru obținerea a 100 g compozit din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3RE5 este cea din tabelul 7.

Compoziția de materii prime pentru 100 g compozit, pentru compozitul din sticlă boro-plumbo-fosfatică dopată și nanocarbon cod BPPG3RE

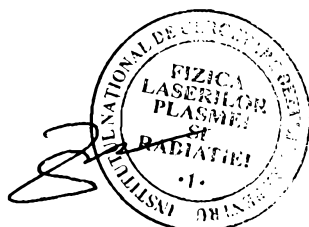
Tabelul 7

Compozit	Reactiv	B ₂ O ₃	PbO	H ₃ PO ₄ *	Li ₂ CO ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	GO1
BPPG3RE5	g	3,85	55,65	21,47	4,23	10,33	10,13	0,47

* în cm³

Temperatura de topire este crescută cu 25 °C, la 600°C.

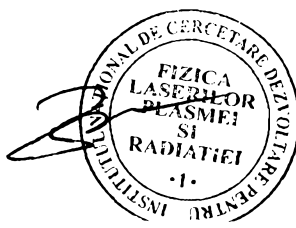
Programul de recoacere pentru compozitul BPPG3RE5 este similar cu cel pentru sticla BPPG3Ce, din exemplul 1, temperatura de recoacere fiind însă de 420°C.



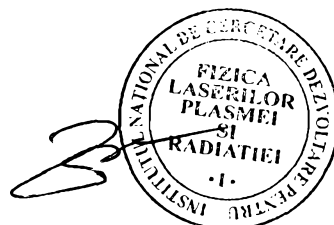
Revendicări

1. Compozitele din sticle boro-plumbo-fosfatice dopate și nanocarbon, **caracterizate prin aceea că**, constau dintr-un amestec de trei formatori de rețea vitroasă: 0...50 % oxid de bor - B_2O_3 și 10...30 % oxid de fosfor - P_2O_5 , 40...70 % oxid de pumb - PbO , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de litiu - Li_2O , în proporție de 5...15 %, și oxid de zinc - ZnO , 2...20 %, împreună cu oxizi care induc proprietăți optice și magnetice, în procente de 3...15 %, dintre următorii oxizi, introduși singuri sau în perechi, ai pământurilor rare: Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , împreună cu 3...20 % nanocarbon de tip grafenă, oxid de grafenă sau nanograft, procente molare.

2. Procedeu de obținere a Compozitelor din sticle boro-plumbo-fosfatice dopate și nanocarbon conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: cântărire gravimetrică și dozare volumetrică a reactivilor utilizați, introducerea materiilor prime lichide și suspensii, în această ordine, în vasul de omogenizare, omogenizare la rece a materiilor prime lichide și suspensii, în nișă, cu omogenizator mecanic, omogenizare cu ultrasunete a materiilor prime lichide și suspensii, în nișă, adăugare a restului de reactivi, sub formă de pulberi, cu omogenizare continuă mecanică, în nișă, tratare termică inițială a amestecului de reactivi, cu eliminarea parțială a componentelor volatili (în creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe o plită electrică) cu amestecare continuă, până la temperaturi de 120-140°C, în nișă, turnarea pastei obținute, când încă este fluidă, în creuzetul de topire, din alumina, etapa a doua de tratament termic, în etuvă, la temperatură de 140...250°C, etapa a treia de tratament termic, pretopirea, între 150°C și 500°C, în cuptor electric cu bare de silită (carbură de siliciu), cu creștere lentă de temperatură, pentru eliminarea gazelor din amestecul de reactivi, precum și a celor rezultate în urma reacțiilor chimice, necesară pentru a nu se pierde amestecul de reactivi, prin deversare peste marginea creuzetului, etapa a patra de tratament termic, topirea, între 500°C și 600°C, în cuptor electric, cu bare de superkanthal (disiliciură de molibden), care include următoarele operații tehnologice: topirea amestecului de reactivi, eliminarea incluziunilor gazoase din topitură, amestecarea mecanică a topiturii pentru omogenizare termică și chimică, scăderea temperaturii, cu omogenizare la turație mai mică, până la temperatura de turnare, fasonare a compozitului obținut, prin turnarea topiturii condiționate în matrițe de grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, cu rezistențe de sârmă de kanthal (carbură de siliciu) la temperatura de recoacere, specifică fiecărei compoziții de compozit, matrițele fiind cuiburi paralelipipedice cu dimensiuni de 50x50x10 mm, în care se toarnă compozitul, recoacere a



compozitului, realizată în cuptorul electric, prevăzut cu rezistențe de kanthal (sârmă de SiC), la temperatura superioară de recoacere, determinată din curba de dilatare termică lineară, cuprinsă între 400 și 450°C, debitare a eșantioanelor din compozit, pentru determinarea proprietăților fizico-chimice sau/și pentru utilizare ulterioară în dispozitive pentru optică și laser, prin tăiere cu disc diamantat, cu diametrul de 100 mm, șlefuire și lustruire (polisare) a eșantioanelor, succesiv, cu carbură de siliciu de diferite granulații descrescătoare și în final cu pulbere fină de oxid de ceriu, Cerox.



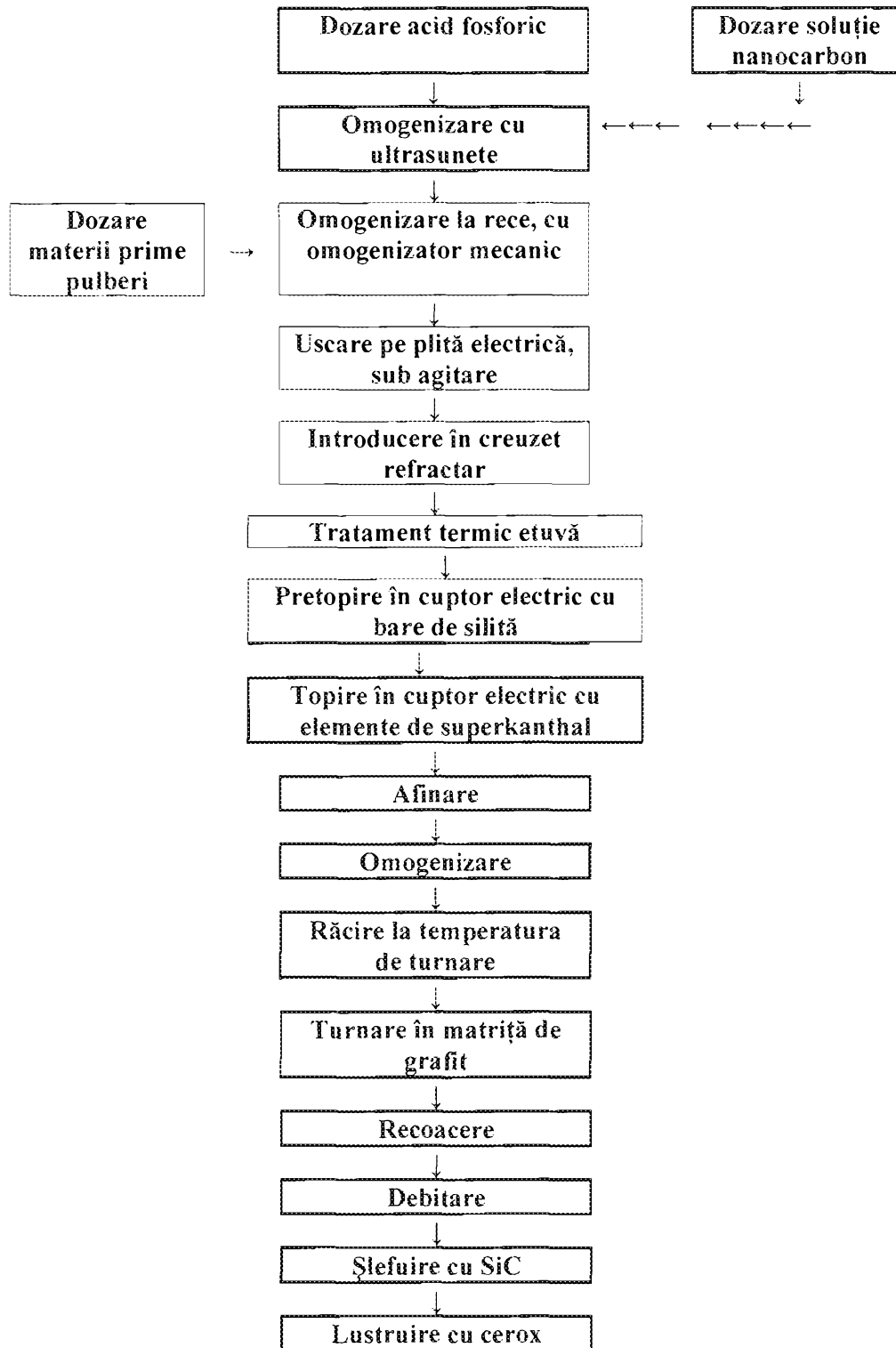
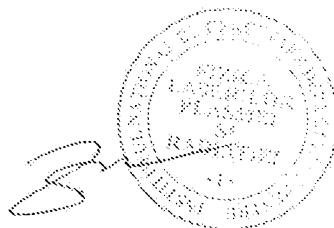


Fig. 1. Flux tehnologic de obținere a compozitelor din sticlă boro-plumbo-fosfatică și nanocarbon



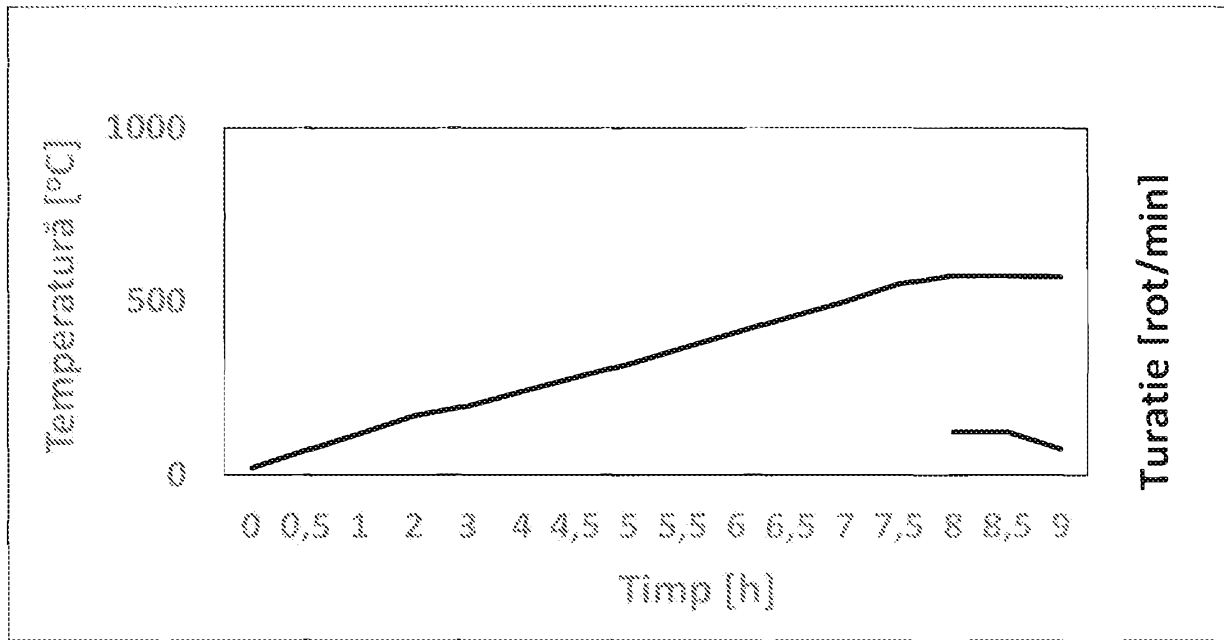


Fig. 2. Program de pretopire-topire-afinare-omogenizare conform inventiei, cuprinzand temperaturile, durata, regimul de amestecare, pentru compozitul BPPG3Ce.

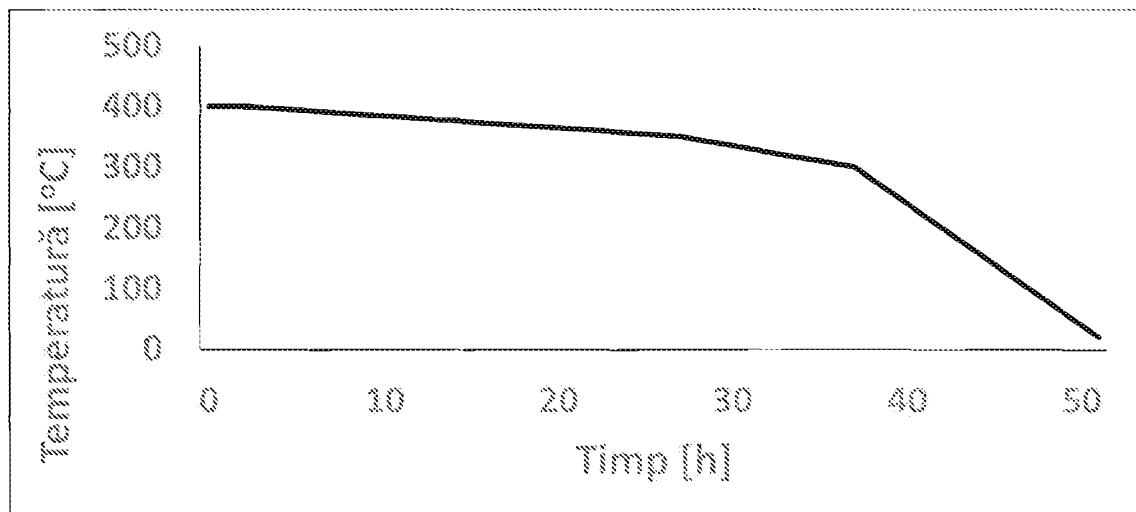


Fig. 3. Program de recoacere pentru compozitul BPPG3Ce conform procedeului propus in inventie, cuprinzand temperaturile si duratele etapelor procesului de recoacere

