



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 01008**

(22) Data de depozit: **14/12/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. **6/2018**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI (INFLPR), STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MÂGURELE, IF, RO;
- SITEX 45 S.R.L., STR. GHICA TEI NR.114, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatorii:

- 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;
- ELISA MIHAIL, ALEEA STĂNILĂ NR. 4, BL. H11, SC. 1, ET. 2, AP. 11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- ULIERU DUMITRU, BD. GHICA TEI NR.114, BL.40, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- CRACIU DOINA, CALEA FLOREASCĂ NR. 208A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE FABRICAȚIE ȘI PRODUS STICLE BORO-FOSFATICE, CONȚINÂND OXID DE LITU, OXID DE ALUMINIU ȘI OXID DE ZINC, DOPATE CU PĂMÂNTURI RARE ȘI METALE TRANZIȚIONALE ȘI POST-TRANZIȚIONALE, CU PROPRIETĂȚI MAGNETOOPTICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o sticlă boro-fosfatică cu conținut de oxid de litiu, oxid de aluminiu și oxid de zinc, dopată cu pământuri rare, metale tranziționale și post-tranziționale, și la un procedeu de fabricație a acesteia, sticla fiind utilizată pentru obținerea rotatorilor Faraday sau a senzorilor magnetooptici și în alte aplicații ce necesită materiale cu proprietăți magnetooptice. Sticla conform inventiei conține formatori de rețea vitroasă, exprimate în procente molare: 5...20% B_2O_3 , 14...75% P_2O_5 , modificatori de rețea vitroasă: 2...15% Li_2O , stabilizatori chimici, termici și mecanici: 2...20% Al_2O_3 , 2...20% ZnO , împreună cu 3...75% din următorii oxizi ai metalelor tranziționale și post-tranziționale ce induc proprietățile magnetooptice, introduși singuri sau în perechi: CoO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , V_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_3 , MoO_2 , WO_3 , Sn_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , și oxizi 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 și Yb_2O_3 . Procedeul conform inventiei are următoarele etape: prepararea pe

cale umedă a amestecului de materii prime cu amestecare continuă până la 120...150°C, și turnarea acestuia, când este încă fluid, în creuzetul de topire, pretopirea amestecului la temperaturi de 150...900°C, cu creșterea controlată a temperaturii până la topirea amestecului ce are loc la temperaturi de 950...1300°C, afinarea topiturii, omogenizarea și condiționarea acesteia, turnarea topiturii vitroase în mătrițe de grafit spectral pur, preîncălzite până la temperatura de recoacere, recoacerea în cupoare electrice cu rezistențe din sârmă de SiC, urmată de prelucrarea probelor pentru determinarea proprietăților fizico-chimice prin debitare, șlefuire cu carbură de Si de 250, 400 și 600 mesh, și polișare cu ajutorul suspensiilor de oxid de ceriu cu granulație de 800 mesh.

Revendicări: 5

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 132655 A2

Titlul inventiei: Procedeu de fabricatie si produs sticle boro-fosfatice, continand oxid de litiu, oxid de aluminiu si oxid de zinc, dopate cu pamanturi rare si metale tranzitionale si post-tranzitionale, cu proprietati magneto-optice

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

Stadiul tehnicii: Brevetul "Glass for Faraday rotator element" / US 3971723 A/ Jul 27, 1976 se refera la o sticla boro-silicatica, utilizata ca element al unui rotator Faraday, constand în principal din (in % molare): 10-30 Tb₂O₃, 10-30 Al₂O₃ și 30-80 SiO₂ + B₂O₃, cu conditia ca SiO₂ ≥ 15 și B₂O₃ ≥ 10, plus componente optionale 0-5 ZrO₂, 0-1 Sb₂O₃, 0-1 As₂O₃, și 0-2 AlF₃. Sticla are o constantă Verdet mare și o absorbție redusă a luminii în regiunile cu lungime de undă vizibile și infraroșu.

Brevetul "Faraday rotation glasses" / US 3935020 A/ Jan 27, 1976, se refera la sticle boro-silicatice pentru rotatori Faraday care prezintă o constantă ridicată Verdet și susceptibilitate joasă și sunt obtinute prin introducerea unei cantități ridicate de oxizi de pământuri rare într-o sticla boratica de bază. Sticletele pot fi topite pe scară largă în condiții standard. Sticletele au urmatoarea compozitie, în procente gravimetrice: 0-12 SiO₂, 10-42 B₂O₃, 0-1 oxizi alcalino-pamantosi, 25-57 un oxid de pămînturi rare, 8-24 oxizi alcalini, 1-7 ZrO₂, 0-7 WO₃, 0-2 Al₂O₃ și 0-0,5 agent de afinare, unde oxidul alcalino-pământos este selectat dintre CaO, BaO, ZnO, și combinații ale acestora, oxidul de pământuri rare este Tb₄O₇ sau combinația de Tb₄O₇ și La₂O₃, Tb₄O₇ fiind prezent într-o cantitate de 20-45 procente gravimetrice, iar oxidul de metal alcalin este selectat din grupul constând din Na₂O, K₂O și combinații ale acestora.

Brevetul CN1342617A /Apr 3, 2002/ "Faraday-rotation phosphorate glass with low non-linear refractivity" se refera la o sticla fosfatica pentru rotator Faraday cu o refractivitate nelineara scazuta si continut ridicat de Tb³⁺ care contine 17-26% Tb₂O₃, 70-80% P₂O₅, 0-6% Al₂O₃, 0-6% B₂O₃, 0-6% SiO₂, 0-6% Na₂O plus K₂O, 0-6% BaO, 0,1-0,8% Sb₂O₃, sau 0,1-0,8% As₂O₃, sau 0,1-0,8% Sb₂O₃ plus As₂O₃. Avantajele sunt constanta Verdet inalta, refractivitate nelineara scazuta, transparenta inalta in vizibil sau in regiunea infrarosu apropiat si stabilitate destul de buna.

Brevetul US20020041750/ Apr 11, 2002/ "Rare earth element-doped, Bi-Sb-Al-Si glass and its use in optical amplifiers" prezinta o sticla dopata cu elemente pamanturi rare, din sistemul Bi₂O₃—Sb₂O₃—Al₂O₃—SiO₂, continand 1-50 % molare de Bi₂O₃, care este mai usor de incorporat decat fluorul. Sticla poate fi fabricata utilizand tehnica standard de topire a

Rabușu

Vlăduț

amestecului de materii prime. Compozitia sticlei este : 1-60 % molare Sb_2O_3 ; -60 % molare Bi_2O_3 ; 0-20 % molare Al_2O_3 ; 20-90 % molare SiO_2 ; si 0-4 % molare Er_2O_3 .

Brevetul "Preparation method of bismuth-containing paramagnetic Faraday optical rotation glass", CN 102627404 A/ Aug 8, 2012 descrie metoda de preparare a unui rotator paramagnetic Faraday vitros. Metoda de preparare prevede amestecarea uniforma a Er_2O_3 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Sb_2O_3 si ZrO_2 pentru obtinerea sariei, topire la 1200-1400 °C, timp de 3 h, turnarea topiturii intr-o matriță de grafit, recoacerea la 550 °C, timp de 3 h si racirea la temperatura camerei pentru obtinerea rotatorului Faraday. Domeniul de formare a sticlei este extins si temperatura de topire redusa. Compozitia este (% molare) 5-35 Er_2O_3 , 10-38 Bi_2O_3 , 5-40 B_2O_3 , 15-45 Al_2O_3 , 0-5 SiO_2 , 0-1 Sb_2O_3 si 0-1 ZrO_2 .

Brevetul "Paramagnetic Faraday rotator glass and preparation method thereof" /CN 103708726 A/ Apr 9, 2014 prezinta o sticla pentru rotator paramagnetic Faraday de componitie: 20-25 % molare SiC , 35-42 % molare Tb_2O_3 , 18-20 % molare Al_2O_3 , 16-21 % molare B_2O_3 , 1-5 % molare P_2O_5 si metoda de preparare a acesteia. Metoda de preparare cuprinde urmatorii pasi: amestecarea uniforma a heptaoxidului de tetraterbiu, acid boric, oxid de aluminiu, fosfat diacid de amoniu, oxid de stibiu, si carbura de siliciu pentru a se obtine amestecul de materii prime, si apoi topirea lui la temperatura inalta in aer, si in final, turnarea topiturii vitroase in matriță de otel inoxidabil, si recoacere ingrijita, astfel sa se obtina sticla paramagnetica pentru rotatorul Faraday. Metoda de preparare are avantajul ca prin caracteristicile de oxido-reducere ale amestecului de materii prime, valenta joasa a ionilor de pamanturi rare din sticla este asigurata, creuzetul de platina asigura protectia la coroziune, si se previne inglobarea ionilor de platina in sticla. Calitatea optica a sticlei paramagnetice pentru rotatorul Faraday este imbunatatita iar tehnologia de obtinere este imbunatatita si simplificata. Sticla paramagnetica pentru rotatorul Faraday astfel preparata, are continut inalt in pamanturi rare, valenta joasa, constanta Verdet inalta, transmisie inalta in domeniul vizibil, tehnologie de preparare simpla si aplicabila industrial.

Prezentarea problemei tehnice: Sticlele silicatice cu proprietati magneto-optice se topesc la temperaturi inalte si au proprietati magneto-optice mai scazute decat cele ale sticlelor fosfatice. Sticlele fosfatice cu proprietati magneto-optice se topesc la temperaturi mai joase dar au rezistenta chimica si mecanica redusa.

Expunerea inventiei: Inventia se refera la un produs nou, sticla boro-fosfatica dopata continand formatori de retea vitroasa: 5-20 %molare oxid de bor - B_2O_3 si 14-75 % molare oxid de fosfor – P_2O_5 , precum si modificatori de retea vitroasa: oxid de litiu – Li_2O , in proportie de 2-15 % molare, stabilizatori chimici, termici si mecanici: oxid de aluminiu – Al_2O_3 , 2-20 % molare si oxid de zinc – ZnO , 2-20 % molare, impreuna cu oxizi care induc proprietatile magneto-optice, in procente de 3-75 % molare, dintre urmatorii oxizi, introdusi singuri sau in perechi: ai metalelor tranzitionale: oxid de cobalt CoO , oxid de fier FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , oxid de vanadiu V_2O_3 , oxid de zirconiu, ZrO_2 , oxid de niobiu, Nb_2O_3 , oxid de molibden, MoO_2 , oxid de wolfram, WO_3 , ai metalelor post-tranzitionale: oxid de staniu, Sn_2O_3 , oxid de stibiu, Sb_2O_3 , oxid de plumb PbO , oxid de bismut, Bi_2O_3 , ai pamanturilor 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 si la procedeul de obtinere a acestui nou tip de sticle, prin metoda de preparare pe cale umeda a amestecului de materii prime, urmata de pretopire, topire, afinare, conditionare, turnare, recoacere, fasonare a sticlei obtinute.

Operațiile din cadrul procedeului de preparare a amestecului de materii prime pe cale umeda, utilizat pentru obtinerea sticlelor boro-fosfatice, conform inventiei, sunt următoarele;

- Dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime;
- Introducerea materiilor prime în vasul de omogenizare în ordinea prestabilită;
- Omogenizarea la rece a materiilor prime, în nișă, cu omogenizator mecanic;
- Uscare parțială amestec de materii prime, cu eliminarea parțială a apei (in creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe plita electrică) cu amestecare continuă, până la temperaturi de 120-150°C;
- Turnarea amestecului, când încă este fluid, în creuzetul de topire.

Etapa de pretopire se executa intre 150°C si 700-900°C, cu crestere lenta de temperatura, pentru eliminarea gazelor din amestecul de materii prime si rezultate in urma reactiilor chimice fara a se pierde amestecul de materii prime.

Etapa de topire, la temperaturi de 950-1300°C cuprinde următoarele operații tehnologice:

- Topirea amestecului de materii prime;
- Afinarea topiturii;
- Omogenizarea topiturii;
- Condiționarea topiturii;
- Scăderea temperaturii pana la temperatura de turnare.

Fasonarea sticlei se executa prin turnarea topiturii vitroase conditioante in matrie de grafit spectral pur, preincalzite in prealabil in cuporul de recoacere, la temperatura de recoacere, specifica fiecarei compozitii de sticla. Matriele contin cuiburi paralelipipedice cu dimensiuni de 50x50x10 mm, in care se toarna topitura.

Recoacerea se realizeaza in cupoare electrice pentru tehnica dentara, prevazute cu rezistente de kanthal (sarma de SiC), iar prelucrarea probelor pentru determinarea proprietatilor fizico-chimice se executa prin debitarea cu disc diamantat, cu diametru 100 mm. Probele debitate la dimensiunile impuse sunt supuse operațiilor de șlefuire și lustruire (polisare).

Prezentarea avantajelor inventiei in raport cu stadiul tehnicii: Sticlele boro-fosfatice continand oxid de litiu, oxid de aluminiu si oxid de zinc, precum si dopanti oxizi ai elementelor tranzitionale, post-tranzitionale si pamanturi rare prezinta avantajele unor temperaturi de topire mai scazute si ale unor proprietati magneto-optice mai ridicate decat sticlele silicatice cu proprietati magneto-optice, iar fata de sticlele fosfatice prezinta avantajele unei stabilitati chimice si unor proprietati mecanice mai bune, in conditiile unor proprietati magneto-optice similare sau mai ridicate. Noutatea inventiei consta in faptul ca au fost obtinute noi materiale vitroase cu utilizari magneto-optice, imbinand proprietatile sticlelor fosfatice cu avantajele si noutatea introducerii de B_2O_3 si ZnO . Deoarece aplicatiile sticlelor fosfatice sunt diminuate datorita stabilitatii chimice reduse, prin adaugarea de ioni trivalenti, ca substituție a ionilor alcalini, a fost imbunatatita rezistența chimică si mecanica. Stabilizarea sticlelor fosfatice a fost realizata cu B_2O_3 combinat cu ZnO sau/si PbO . Dopantii, oxizi ai metalelor tranzitionale, post-tranzitionale si pamanturi rare, asigura proprietatile magneto-optice ridicate ale acestor sticle, care prezinta avantajele imbinarii acestor proprietati cu stabilitatea chimica si mecanica ridicata.

Sticlele boro-fosfatice de volum, continand oxid de litiu, oxid de aluminiu si oxid de zinc, dopate cu unul sau perechi de oxizi ai metalelor tranzitionale si post-tranzitionale, sau cu unul sau perechi de oxizi de pamanturi rare, au urmatoarele caracteristici imbunatatite: i) Omogenitate inalta, in tot volumul sticlei; ii) Lipsa defectelor de tip inclusiuni sau pietre; iii) Numar redus de inclusiuni gazoase si dimensiuni foarte mici ale acestora; iv) lipsa defectelor de tip striuri, ate, vine; v) Lipsa tensiunilor datorate gradientilor termici; vi) Transmisie optica in vizibil (functie de utilizare si in UV apropiat sau IR apropiat) ridicata, de peste 80% in tot domeniul util; vii) rezistenta chimica, mecanica si termica ridicata; viii) Efect magneto-optic, de rotire a planului luminii polarizate, comparabil cu nivelul mondial.

Prezentarea figurilor din desene: Fig. 1. Flux tehnologic conform proceadeului propus in inventie, cuprinzand operatiile tehnologice principale.

Fig. 2. Program de pretopire-topire-afinare-omogenizare-conditionare conform inventiei, cuprinzand temperaturile, durata, regimul de amestecare, pentru sticla BPM2.

Fig. 3. Program de recoacere pentru sticla BPM2 dopata conform proceadeului propus in inventie, cuprinzand temperaturile si duratele etapelor procesului de recoacere a placii de sticla turnata.

Fig. 4. Transmisia optica a uneia dintre sticlele boro-fosfatice dopate conform inventiei, sticla cod BPM2.

Fig. 5. Program de recoacere pentru sticla BPM6 dopata conform proceadeului propus in inventie, cuprinzand temperaturile si duratele etapelor procesului de recoacere a placii de sticla turnata.

Prezentarea in detaliu a cel putin unui mod de realizare a inventiei revendicate:

Exemplul 1. Compoziția oxidica molara si gravimetrica pentru exemplul 1 este cea din tabelul 1, pentru sticla cod BPM2, dopata cu ioni de Bi și Pb.

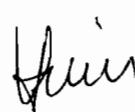
Tabelul 1. Compoziția oxidica molara si gravimetrica pentru sticla boro-fosfatice dopata cod BPM2

Sticla	Oxid	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	Bi ₂ O ₃	PbO	Total
BPM2	% molare	20	50	10	9	5	3	3	100
BPM2	% gravimetrice	11.43	58.27	2.45	7.53	3.34	11.48	5.50	100

Materiile prime utilizate sunt de puritate analitică: carbonat de litiu, Li₂CO₃, oxid de aluminiu, Al₂O₃, oxid de zinc ZnO, acid fosforic, H₃PO₄, oxid de plumb, PbO, oxid de bismut, Bi₂O₃.

Fluxul tehnologic pentru proceadeul de obtinere a sticlei boro-fosfatice dopate, conform inventiei este cel prezentat în Fig. 1.

Compoziția amestecului de materii prime pentru obtinerea a 100 g sticla boro-fosfatice dopata cod BPM2 este cea din tabelul 2.

Tabelul 2. Compoziția de materii prime pentru 100 g sticla, pentru sticla boro-fosfatica dopata cod BPM2

Sticla	Materie primă	B ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	Bi ₂ O ₃	PbO
BPM2	g	8.57	75.43	5.24	5.65	2.51	8.61	4.12

Materiile prime utilizate pentru introducerea oxizilor din tabelele 1 și 2 în topitura de sticlă sunt:

- Acid fosforic, H₃PO₄ p.a., pentru introducerea oxidului de fosfor;
- Carbonat de litiu, Li₂CO₃, p.a., pentru introducerea oxidului de litiu;
- Oxid de aluminiu, Al₂O₃, de puritate p.a., pentru introducerea oxidului de aluminiu;
- Oxid de zinc, ZnO, p.a., pentru introducerea oxidului de zinc;
- Oxid de bismut III, Bi₂O₃, p.a., pentru introducerea oxidului de bismut;
- Oxid de plumb II, litargă, PbO, p.a., pentru introducerea oxidului de plumb;

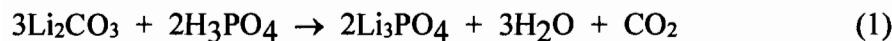
Pentru calculul compozitiei amestecului de materii prime se tine cont de procentul de volatilizare a oxidului de fosfor, de 25% și a oxidului de litiu, de 15%.

Dozarea materiilor prime se efectueaza 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 se utilizeaza pipete gradate cu precizia de $\pm 0,1$ mL.

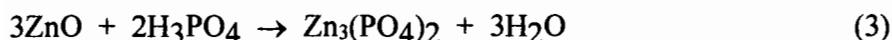
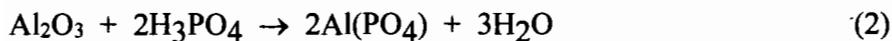
Operațiile tehnologice din cadrul procedeului de preparare a amestecului de materii prime pe cale umeda, utilizat pentru obținerea sticlelor BPM2, sunt următoarele: dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime; introducerea materiilor prime în vasul de omogenizare în ordinea prestabilită; omogenizarea la rece a materiilor prime, în nișă, cu omogenizator mecanic, timp de 15 minute; uscare parțială amestec de materii prime, cu eliminarea parțială a apei (în creuzete de cuart prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe plita electrică) cu amestecare continuă, până la temperatură de 150°C; turnarea amestecului, când încă este fluid, în creuzetul de topire, din alumina.

Reacțiile chimice importante care au loc în timpul pregătirii amestecului de materii prime sunt:



Romu

Umar



Acet procedeu, de obținere pe cale umeda a amestecului de materii prime pentru obtinerea sticlei BPM2 oferă avantajele unei omogenizări bune a materiilor prime in faza de preparare a amestecului de materii prime și de asemenea asigură inițierea formării fosfaților din faza de omogenizare a materiilor prime și a metafosfaților din faza de tratament termic de pretopire. Acet procedeu conduce la durate ale proceselor de topire, afinare și condiționare mai mici și ajută la obținerea unei omogenități optice și magnetice ridicate pentru sticlele fosfatice realizate.

Tratamentul termic preliminar, de pretopire - condiționare termică a amestecului de materii prime se realizeaza într-un cuptor electric cu bare de silita (SiC), amestecul de materii prime fiind deja introdus în creuzetul de alumină în care are loc topirea. Caracteristicile cupotorului sunt: temperatura maxima de lucru: 1400°C; elemente de încălzire: bare de silita; dimensiuni incinta de lucru: 400x300x200 mm; control automat al temperaturii în cuptor. Programul de tratament termic pentru sticla BPM2 este prezentat, împreună cu programul de topire, în Fig. 2 și tabelul 3.

Topirea are loc în cuporul de topire prevăzut cu elemente de încălzire din superkanthal (MoSi_2), cu următoarele caracteristici: temperatura maxima de lucru: 1600°C; elemente de încălzire: elemente de superkanthal; dimensiuni incinta de lucru: 280x150x150 mm; control automat al temperaturii în cupor. Programul de topire al sticlei BPM2 este prezentat, împreună cu programul de tratament termic preliminar, în Fig. 2 și tabelul 3.

Etapa de topire cuprinde următoarele operații tehnologice: topirea amestecului de materii prime; afinarea topiturii; omogenizarea topiturii; condiționarea topiturii; scăderea temperaturii pana la temperatura de turnare.

Tabelul 3. Programul de pretopire – topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM2

Timp [h]	Temperatura [°C]	Viteza agitare [rot/min]
0	20	
0,5	70	
1	120	




1.5	170	
2	200	
2.25	200	
2.5	220	
2.75	240	
3	260	
3.25	260	
3.5	280	
3.75	295	
4	310	
4.25	310	
4.5	310	
4.75	310	
5	310	
5.25	330	
5.5	350	
5.75	375	
6	400	
6.5	450	
7	525	
7.5	600	
8	700	
9	1000	
10	1250	
10.5	1250	200
11	1250	200
12	1250	200
12.5	1200	150
13	1200	150
13.5	1200	-

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 %. Programele de omogenizare se stabilesc în funcție de vâscozitatea topiturii, în acest exemplu vitezele de rotație fiind de 200 și 150 rot/min.

Fasonarea sticlei BPM2 se executa prin turnarea topiturii vitroase condiționate în matrițe de grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, la temperatura de recoacere, specifică fiecărei compozиii de sticlă, în exemplul acesta, pentru sticla BPM2, fiind de 500°C. Matrițele conțin cuburi paralelipipedice cu dimensiuni de 50x50x10 mm, în care se




toarnă topitura. Turnarea se efectuează cu viteza, în porțiunea din matriță apropiata direcției de turnare, pana la apariția sticlei mai vâscoase de la fundul creuzetului, când se oprește turnarea și se reintroduce creuzetul în cuptor, unde se răcește împreună cu acesta, cu viteze de cca 200°C/h.

Operația de recoacere are drept scop eliminarea tensiunilor datorate gradienților termici apărăți în cursul proceselor de turnare și de răcire a sticlei turnate în matriță. Recoacerea se realizează într-un cuptor electric prevăzut cu rezistente de kanthal (sarma de SiC), cu următoarele caracteristici: temperatura maxima de lucru: 1300°C; elemente de încălzire: rezistente din sarma de kanthal; dimensiuni incinta: 300x250x150 mm; control automat al temperaturii în cuptor.

Programul de recoacere realizat pentru sticla BPM2, în conformitate cu datele privind temperaturile caracteristice și coeficientul de dilatare termica al acesteia, este prezentat în Fig. 3.

Prelucrarea probelor pentru determinarea proprietăților fizico-chimice se executa prin debitarea cu disc diamantat, cu diametru 100 mm, la dimensiunile impuse de metodele de analize fizico-chimice și de posibilele utilizări ulterioare.

Probele debitate la dimensiunile impuse sunt supuse operațiilor de șlefuire și lustruire (polisare). Acestea se executa pe mașini de șlefuire, pe discuri metalice acoperite cu pâslă, utilizându-se drept agent de șlefuire suspensii de carbura de siliciu de trei granulații din ce în ce mai fine, 250, 400 și 600 mesh și în final cu ajutorul suspensiilor de oxid de ceriu, de granulație minim 800 mesh, utilizate drept agenți de polisare.

Transmisia optica pentru sticla BPM2 este prezentata in figura 4.

Exemplul 2.

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

Compoziția sticlei boro-fosfatice din exemplul 2, dopata cu oxid de disporiu, Dy_2O_3 și oxid de terbiu, Tb_2O_3 este cea prezentata in tabelul 4.

Tabelul 4. Compoziția oxidica molara si gravimetrica pentru sticla boro-fosfatica dopata cod BPM6

Sticla	Oxid	B_2O_3	P_2O_5	Li_2O	Al_2O_3	ZnO	Dy_2O_3	Tb_2O_3	Total
BPM6	% molare	20	50	10	9	5	3	3	100
BPM6	% gravimetrice	11.29	57.57	2.42	7.44	3.30	9.08	8.90	100




Materiile prime pentru introducerea oxizilor de disprosiu si terbiu sunt oxid de disprosiu, Dy_2O_3 și oxid de terbiu, Tb_2O_3 de puritate analitica. Programele de pretopire sunt efectuate cu un palier intermediar la $300^{\circ}C$. Temperatura de topire este crescută cu $50^{\circ}C$, la $1300^{\circ}C$. Turația agitatorului refractar este mai mare, de 250 și respectiv 200 rpm și acesta este poziționat mai aproape de fundul creuzetului. Pentru sticla BPM6, programul de topire - condiționare - omogenizare este cel prezentat în tabelul 5.

Tabelul 5. Programul de pretopire – topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM6

Tim [h]	Temperatura [$^{\circ}C$]	Viteza agitare [rot/min]
0	20	
0.5	70	
1	120	
1.5	170	
2	220	
2.25	240	
2.5	260	
2.75	280	
3	300	
3.25	300	
3.5	300	
3.75	300	
4	300	
4.25	320	
4.5	340	
4.75	360	
5	380	
5.25	400	
5.5	425	
5.75	450	
6	475	
6.5	550	
7	700	
7.5	850	
8	1000	
9	1300	
9.5	1300	240
10	1300	240
11	1300	240

Verificat

T. Dumitru

11.5	1200	200
12	1200	200

Programul de recoacere pentru sticla BPM6 este similar cu cel pentru sticla BPM2 din exemplul 1, temperatura de recoacere fiind insa de 480°C.

Exemplul 3.

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

Compozitia sticlei boro-fosfatice din exemplul 3, dopata cu oxid de plumb PbO si oxid de bismut, Bi₂O₃ este cea prezentata in tabelul 6.

Tabelul 6. Compoziția oxidica molara si gravimetrica pentru sticla boro-fosfatica dopata cod BPM8

Sticla	Oxid	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	Bi ₂ O ₃	PbO	Total
BPM8	% molare	5	14	2	2	2	15	60	100
BPM8	% gravimetrice								100

Programele de pretopire sunt efectuate cu viteza mai mica și paliere intermediare pentru temperaturile de 175°C și 275°C. Temperatura de topire este scazută cu 250°C, la 1000°C. Turația agitatorului refractar este de 175 si 125 rpm și acesta este poziționat mai sus fata de fundul creuzetului. Pentru sticla BPM8, programul de topire - condiționare - omogenizare este cel prezentat în tabelul 7.

Tabelul 7. Programul de pretopire – topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM8

Timp [h]	Temperatura [°C]	Viteza agitare [rot/min]
0	20	
0,5	70	
1	120	
1.5	175	
2	175	
2.25	175	
2.5	175	
2.75	200	
3	220	
3.25	240	
3.5	260	

Thurula

Heller

3.75	275	
4	275	
4.25	275	
4.5	275	
4.75	275	
5	275	
5.25	300	
5.5	325	
5.75	350	
6	375	
6.5	425	
7	500	
7.5	600	
8	700	
9	1000	
10	1000	175
10.5	1000	175
11	1000	175
12	975	125
12.5	950	125
13	950	125
13.5	950	125
14	950	-

Programul de recoacere pentru sticla BPM8 este similar cu cel din exemplul 1, dar temperatura de recoacere este de 400°C.

Indicarea modului in care inventia este susceptibila a fi aplicata industrial: Inventia poate fi aplicata industrial la obtinerea sticlelor pentru rotatori Faraday sau senzori magneto-optici de calitate inalta, precum si la orice aplicatii care necesita materiale cu proprietati magneto-optice, produsul conform inventiei fiind obtinut cu un consum energetic si pret redus, precum si rezistenta mecanica, termica si chimica imbunatatita fata de sticlele fosfatice clasice.




REVENDICARI

1. Produs sticla boro-fosfatica dopata continand formatori de retea vitroasa: 5-20 % molare oxid de bor - B_2O_3 si 14-75 % molare oxid de fosfor – P_2O_5 , precum si modificatori de retea vitroasa: oxid de litiu – Li_2O , in proportie de 2-15 % molare, stabilizatori chimici, termici si mecanici: oxid de aluminiu – Al_2O_3 , 2-20 % molare si oxid de zinc – ZnO , 2-20 % molare, impreuna cu oxizi care induc proprietatile magneto-optice, in procente de 3-75 % molare, dintre urmatorii oxizi, introdusi singuri sau in perechi: ai metalelor tranzitionale: oxid de cobalt CoO , oxid de fier FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , oxid de vanadiu V_2O_3 , oxid de zirconiu, ZrO_2 , oxid de niobiu, Nb_2O_3 , oxid de molibden, MoO_2 , oxid de wolfram, WO_3 , ai metalelor post-tranzitionale: oxid de staniu, Sn_2O_3 , oxid de stibiu, Sb_2O_3 , oxid de plumb PbO , oxid de bismut, Bi_2O_3 , ai pamanturilor 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 .
2. Procedeu de obtinere a produsului conform revendicarii 1, care cuprinde prepararea pe cale umeda a amestecului de materii prime, urmata de pretopire, topire, afinare, conditionare, turnare, recoacere, fasonare a sticlei obtinute.
3. Procedeu conform revendicarii 2, in care operațiile din cadrul procedeului de preparare a amestecului de materii prime pe cale umeda, utilizat pentru obținerea sticlelor boro-fosfatice, conform inventiei, sunt următoarele: dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime; Introducerea materiilor prime în vasul de omogenizare în ordinea prestabilită; Omogenizarea la rece a materiilor prime, în nișă, cu omogenizator mecanic; Uscare parțială amestec de materii prime, cu eliminarea parțială a apei (in creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe plita electrica) cu amestecare continuă, până la temperaturi de 120-150°C; Turnarea amestecului, când încă este fluid, în creuzetul de topire.
4. Procedeu conform revendicarii 3 in care etapa de pretopire se executa intre 150°C si 700-900°C, cu crestere lenta controlata de temperatura, iar etapa de topire, la temperaturi de 950-1300°C cuprinde următoarele operații tehnologice: topirea amestecului de materii prime; afinarea topiturii; omogenizarea topiturii; condiționarea topiturii; scăderea temperaturii pana la temperatura de turnare.

5. Procedeu conform revendicarii 4 in care fasonarea sticlei se executa prin turnarea topiturii vitroase condiționate în mătrițe de grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, la temperatura de recoacere, și recoacerea se realizeaza în cuptoare electrice pentru tehnica dentara, prevăzute cu rezistente de kanthal (sarma de SiC), și prelucrarea probelor pentru determinarea proprietăților fizico-chimice se executa prin debitarea cu disc diamantat, urmata de șlefuire și polisare, cu carbura de siliciu de 250, 400 și 600 mesh și în final cu ajutorul suspensiilor de oxid de ceriu, de granulație minim 800 mesh, utilizate drept agenți de polisare.



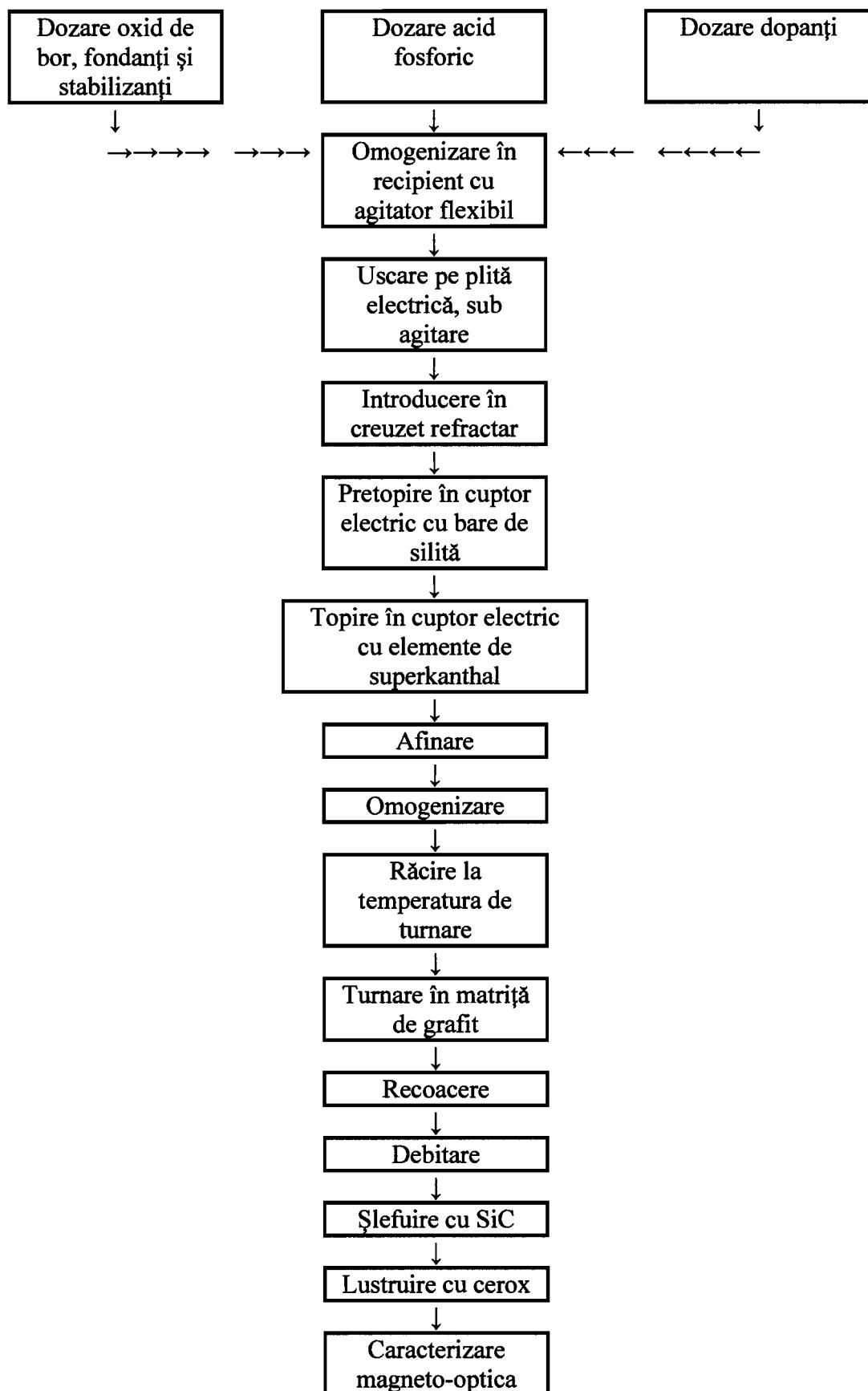


Fig. 1. Flux tehnologic de obținere a sticlelor boro-fosfatice dopate BPM

Tabular

Florin

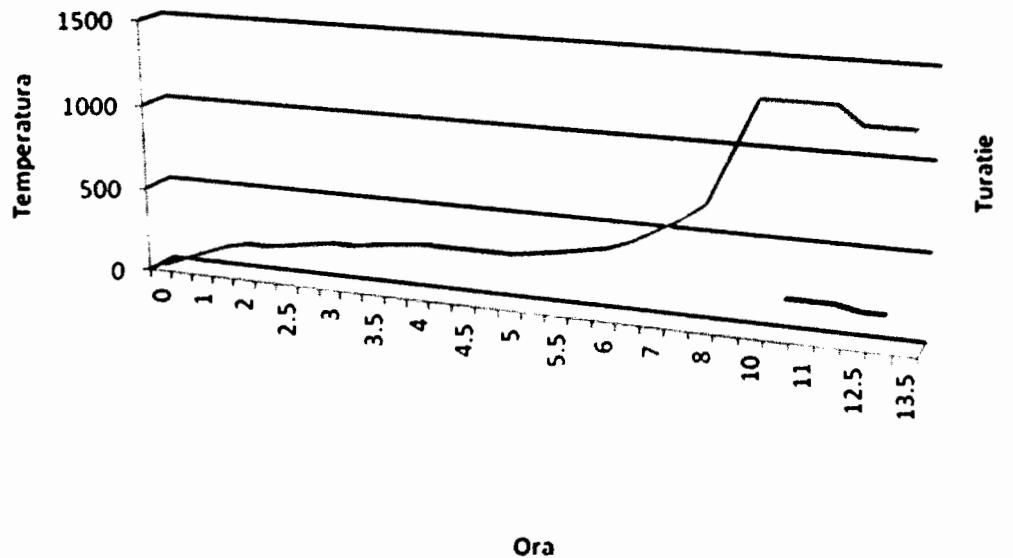


Fig. 2. Program de pretopire-topire-afinare-omogenizare-conditionare conform inventiei, cuprinzand temperaturile, durata, regimul de amestecare, pentru sticla BPM2.

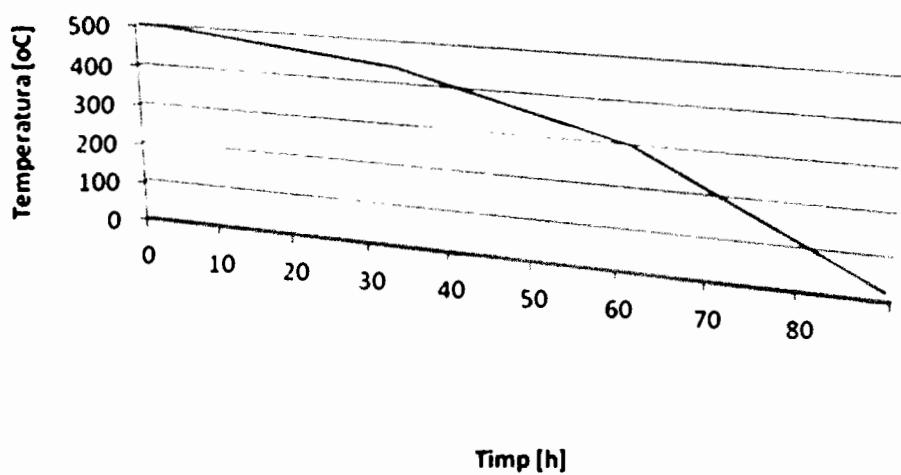


Fig. 3. Program de recoacere pentru sticla BPM2 dopata conform procedeului propus in inventie, cuprinzand temperaturile si duratele etapelor procesului de recoacere a placii de sticla turnata.

Vlăduț

Adina

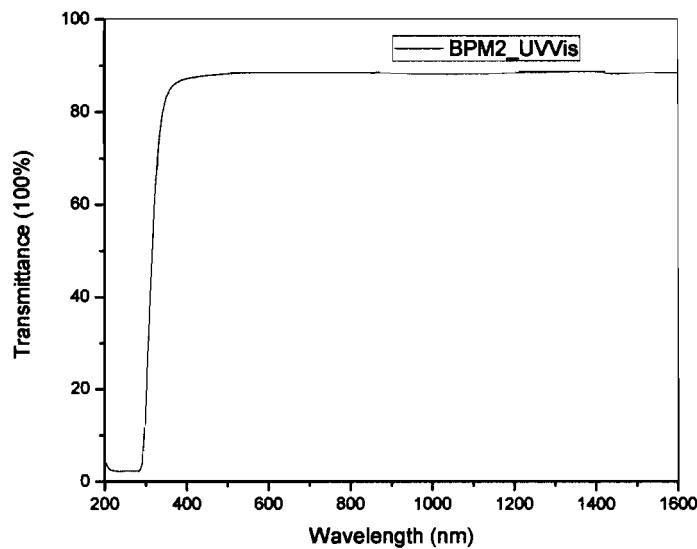


Fig. 4. Transmisia optica a uneia dintre sticlele boro-fosfatice dopate obtinute conform inventiei, sticla cod BPM2.

Marina

Florin