



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

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

• **MIHAIL ELISA, 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;**  
• **CRACIUN DOINA, CALEA FLOREASCA NR. 208A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**TRANSNATIONAL CALL 2012, PROIECT "NEW DOPED BORO-PHOSPHATE VITREOUS MATERIALS, AS NANO-POWDERS AND STRUCTURED THIN FILMS, WITH HIGH OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES, FOR PHOTONICS MAGPHOGLAS, 2016; RO 113137 B1**

(54) **STICLE BORO-FOSFATICE CU PROPRIETĂȚI MAGNETO-OPTICE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**



# RO 132655 B1

1 Prezenta invenție se referă la sticle boro-fosfatice cu proprietăți magneto-optice și la  
un procedeu de obținere a acestora.

3 Cererea de brevet "*Glass for Faraday rotator element*"/**US 3971723 A** se referă la  
o sticlă boro-silicatică, utilizată ca element al unui rotator Faraday, constând în principal din  
5 (% molare): 10...30  $Tb_2O_3$ , 10...30  $Al_2O_3$  și 30...80  $SiO_2 + B_2O_3$ , cu condiția ca  $SiO_2 \geq 15$  și  
 $B_2O_3 \geq 10$ , plus componente opționale 0...5  $ZrO_2$ , 0...1  $Sb_2O_3$ , 0...1  $As_2O_3$ , și 0...2  $AlF_3$ . Sticla  
7 are o constantă Verdet mare și o absorbție redusă a luminii în regiunile cu lungime de undă  
vizibile și infraroșu.

9 Cererea de brevet "*Faraday rotation glasses*"/**US 3935020 A**, se referă la sticle boro-  
silicaticice pentru rotatori Faraday care prezintă o constantă ridicată Verdet și susceptibilitate  
11 joasă și sunt obținute prin introducerea unei cantități ridicate de oxizi de pământuri rare într-o  
sticlă boratică de bază. Sticlele pot fi topite pe scară largă în condiții standard. Sticlele au  
13 următoarea compoziție, în procente gravimetrice: 0...12  $SiO_2$ , 10...42  $B_2O_3$ , 0...1 oxizi alca-  
lino-pământoși, 25...57 un oxid de pământuri rare, 8...24 oxizi alcalini, 1...7  $ZrO_2$ , 0...7  $WO_3$ ,  
15 0...2  $Al_2O_3$  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  $Tb_4O_7$  sau com-  
17 binația de  $Tb_4O_7$  și  $La_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  fiind prezent într-o cantitate de 20...45 procente gravi-  
metrice, iar oxidul de metal alcalin este selectat din grupul constând din  $Na_2O$ ,  $K_2O$  și  
19 combinații ale acestora.

21 Documentul de brevet CN 1342617A "*Faraday-rotation phosphate glass with low  
non-linear refractivity*" se referă la o sticlă fosfatică pentru rotator Faraday cu o refractivitate  
nelineară scăzută și conținut ridicat de  $Tb^{3+}$  care conține 17...26%  $Tb_2O_3$ , 70...80%  $P_2O_5$ ,  
23 0...6%  $Al_2O_3$ , 0...6%  $B_2O_3$ , 0...6%  $SiO_2$ , 0...6%  $Na_2O$  plus  $K_2O$ , 0...6%  $BaO$ , 0,1...0,8%  $Sb_2O_3$ ,  
sau 0,1...0,8%  $As_2O_3$ , sau 0,1...0,8%  $Sb_2O_3$  plus  $As_2O_3$ . Avantajele sunt constanta Verdet  
25 înaltă, refractivitate nelineară scăzută, transparență înaltă în vizibil sau în regiunea infraroșu  
apropiat și stabilitate destul de bună.

27 În documentul de brevet US 20020041750 "*Rare earth element-doped, Bi-Sb-Al-Si  
glass and its use in optical amplifiers*" se prezintă o sticlă dopată cu elemente pământuri  
29 rare, din sistemul  $Bi_2O_3-Sb_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , conținând 1...50% molare de  $Bi_2O_3$ , care este  
mai ușor de încorporat decât fluorul. Sticla poate fi fabricată utilizând tehnica standard de  
31 topire a amestecului de materii prime. Compoziția sticlei este: 1...60% molare  $Sb_2O_3$ ; 0...60%  
molare  $Bi_2O_3$ ; 0...20% molare  $Al_2O_3$ ; 20...90% molare  $SiO_2$ ; și 0...4% molare  $Er_2O_3$ .

33 Cererea de brevet "*Preparation method of bismuth-containing paramagnetic Faraday  
optical rotation glass*", **CN 102627404 A** descrie metoda de preparare a unui rotator  
35 paramagnetic Faraday vitros. Metoda de preparare prevede amestecarea uniformă a  $Er_2O_3$ ,  
 $Bi_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Sb_2O_3$  și  $ZrO_2$  pentru obținerea șarjei, topire la 1200...1400°C, timp  
37 de 3 h, turnarea topiturii într-o matriță de grafit, recoacerea la 550°C, timp de 3 h și răcirea  
la temperatura camerei pentru obținerea rotatorului Faraday. Domeniul de formare a sticlei  
39 este extins și temperatura de topire redusă. Compoziția este în % 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  $Sb_2O_3$  și 0...1  $ZrO_2$ .

41 Cererea de brevet "*Paramagnetic Faraday rotator glass and preparation method  
thereof*"/**CN 103708726 A** prezintă o sticlă pentru rotator paramagnetic Faraday de  
43 compoziție: 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  $P_2O_5$  și metoda de preparare a acesteia. Metoda de preparare  
45 cuprinde următorii pași: amestecarea uniformă a heptoxidului de tetraterbiu, acid boric, oxid  
de aluminiu, fosfat diacid de amoniu, oxid de stibiu, și carbura de siliciu pentru a se obține  
47 amestecul de materii prime, și apoi topirea lui la temperatură înaltă în aer, și în final, turnarea  
topiturii vitroase în matrița de oțel inoxidabil, și recoacere îngrijită, astfel să se obțină sticla

# RO 132655 B1

paramagnetică pentru rotatorul Faraday. Metoda de preparare are avantajul că prin caracteristicile de oxido-reducere ale amestecului de materii prime, valența joasă a ionilor de pământuri rare din sticlă este asigurată, creuzetul de platină asigură protecția la coroziune, și se previne înglobarea ionilor de platină în sticlă. Calitatea optică a sticlei paramagnetice pentru rotatorul Faraday este îmbunătățită iar tehnologia de obținere este îmbunătățită și simplificată. Sticla paramagnetică pentru rotatorul Faraday astfel preparată, are conținut înalt în pământuri rare, valența joasă, constanta Verdet înaltă, transmisie înaltă în domeniul vizibil, tehnologie de preparare simplă și aplicabilă industrial.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de sticle boro-fosfatice care au rezistență mecanică, termică și chimică îmbunătățită precum și proprietăți magneto-optice de înaltă calitate.

Sticlele silicatiche cu proprietăți magneto-optice se topesc la temperaturi înalte și au proprietăți magneto-optice mai scăzute decât cele ale sticlelor fosfatice. Sticlele fosfatice cu proprietăți magneto-optice se topesc la temperaturi mai joase dar au rezistență chimică și mecanică redusă.

Sticlele boro-fosfatice dopate înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, conțin oxizi formatori de rețea vitroasă: 5...20% oxid de bor -  $B_2O_3$  și 14...75% molar oxid de fosfor -  $P_2O_5$ , precum și modificatori de rețea vitroasă: oxid de litiu -  $Li_2O$ , în proporție de 2...15%, stabilizatori chimici, termici și mecanici: oxid de aluminiu -  $Al_2O_3$ , 2...20% și oxid de zinc -  $ZnO$  2...20%, împreună cu oxizi care induc proprietățile magneto-optice, în procente de 3...75%, dintre următorii oxizi, introduși singuri sau în perechi: ai metalelor tranziționale: 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-tranziționale: oxid de staniu,  $Sn_2O_3$ , oxid de stibiu,  $Sb_2O_3$ , oxid de plumb  $PbO$ , oxid de bismut,  $Bi_2O_3$ , ai pământurilor rare:  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , procente molare și prin procedeul de obținere a acestui nou tip de sticle, prin metoda de preparare pe cale umedă a amestecului de materii prime, urmată de pretopire, topire, afinare, condiționare, turnare, recoacere, fasonare a sticlei obținute.

Operațiile din cadrul procedeului de preparare a amestecului de materii prime pe cale umedă, utilizat pentru obținerea sticlelor boro-fosfatice, conform invenției, 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 (în 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.

Etapă de pretopire se execută între 150°C și 700...900°C, cu creștere lentă de temperatură, pentru eliminarea gazelor din amestecul de materii prime și rezultate în urma reacțiilor chimice fără a se pierde amestecul de materii prime.

Etapă 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 până la temperatura de turnare.

# RO 132655 B1

1 Fasonarea sticlei se execută prin turnarea topiturii vitroase condiționate în matrițe de  
grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, la temperatura de  
3 recoacere, specifică fiecărei compoziții de sticlă. Matrițele conțin cuiburi paralelipipedice cu  
dimensiuni de 50 x 50 x 10 mm, în care se toarnă topitura.

5 Recoacerea se realizează în cuptoare electrice pentru tehnica dentară, prevăzute cu  
rezistențe de kanthal (sârmă de SiC), iar prelucrarea probelor pentru determinarea proprie-  
7 tăților fizico-chimice se execută prin debitarea cu disc diamantat, cu diametru 100 mm.  
Probele debitate la dimensiunile impuse sunt supuse operațiilor de șlefuire și lustruire  
9 (polisare).

11 Sticlele boro-fosfatice conținând oxid de litiu, oxid de aluminiu și oxid de zinc, precum  
și dopanți oxizi ai elementelor tranziționale, post-tranziționale și pământuri rare prezintă  
13 avantajele unor temperaturi de topire mai scăzute și ale unor proprietăți magneto-optice mai  
ridicate decât sticlele silicatică cu proprietăți magneto-optice, iar față de sticlele fosfatice  
15 prezintă avantajele unei stabilități chimice și unor proprietăți mecanice mai bune, în condițiile  
unor proprietăți magneto-optice similare sau mai ridicate. Noutatea invenției constă în faptul  
17 că au fost obținute noi materiale vitroase cu utilizări magneto-optice, îmbinând proprietățile  
sticlelor fosfatice cu avantajele și noutatea introducerii de  $B_2O_3$  și ZnO. Deoarece aplicațiile  
19 sticlelor fosfatice sunt diminuate datorită stabilității chimice reduse, prin adăugarea de ioni  
trivalenti, ca substituție a ionilor alcalini, a fost îmbunătățită rezistența chimică și mecanică.  
21 Stabilizarea sticlelor fosfatice a fost realizată cu  $B_2O_3$  combinat cu ZnO sau/și PbO.  
Dopanții, oxizi ai metalelor tranziționale, post-tranziționale și pământuri rare, asigură  
23 proprietățile magneto-optice ridicate ale acestor sticle, care prezintă avantajele îmbinării  
acestor proprietăți cu stabilitatea chimică și mecanică ridicată.

25 Sticlele boro-fosfatice de volum, conținând oxid de litiu, oxid de aluminiu și oxid de  
zinc, dopate cu unul sau perechi de oxizi ai metalelor tranziționale și post-tranziționale, sau  
cu unul sau perechi de oxizi de pământuri rare, au următoarele caracteristici îmbunătățite:  
27 i) Omogenitate înaltă, în tot volumul sticlei; ii) Lipsa defectelor de tip incluziuni sau pietre; iii)  
Număr redus de incluziuni gazoase și dimensiuni foarte mici ale acestora; iv) Lipsa defectelor  
29 de tip striuri, ațe, vine; v) Lipsa tensiunilor datorate gradientilor termici; vi) Transmisie optică  
în vizibil (funcție de utilizare și în UV apropiat sau IR apropiat) ridicată, de peste 80% în tot  
31 domeniul util; vii) rezistență chimică, mecanică și termică ridicată; viii) Efect magneto-optic,  
de rotire a planului luminii polarizate, comparabil cu nivelul mondial.

33 Prezentarea figurilor:

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

37 - fig. 2, program de pretopire-topire-afinare-omogenizare-condiționare conform  
invenției, cuprinzând temperaturile, durată, regimul de amestecare, pentru sticla BPM2;

39 - fig. 3, program de recoacere pentru sticla BPM2 dopată conform procedurii propus  
în invenție, cuprinzând temperaturile și duratele etapelor procesului de recoacere a plăcii de  
sticlă turnată;

41 - fig. 4, transmisia optică a uneia dintre sticlele boro-fosfatice dopate conform  
invenției, sticla cod BPM2;

43 Se prezintă în continuare cel puțin un mod de realizare a invenției:

## Exemplul 1

45 Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru exemplul 1 este cea din tabelul 1,  
pentru sticla cod BPM2, dopată cu ioni de Bi și Pb.

# RO 132655 B1

## Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru sticla boro-fosfatică dopată cod BPM2

Tabelul 1

| Sticla | Oxid           | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Li <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PbO  | Total |
|--------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-------|
| BPM2   | % molare       | 20                            | 50                            | 10                | 9                              | 5    | 3                              | 3    | 100   |
| BPM2   | % gravimetrică | 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, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, oxid de aluminiu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxid de zinc ZnO, acid fosforic, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, oxid de plumb, PbO, oxid de bismut, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fluxul tehnologic pentru procedeul de obținere a sticlei boro-fosfatice dopate, conform invenției este cel prezentat în fig. 1.

Compoziția amestecului de materii prime pentru obținerea a 100 g sticla boro-fosfatică dopată cod BPM2 este cea din tabelul 2.

## Compoziția de materii prime pentru 100 g sticlă, pentru sticla boro-fosfatică dopată cod BPM2

Tabelul 2

| Sticla | Materie primă | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 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, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> p.a., pentru introducerea oxidului de fosfor;
- carbonat de litiu, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, p.a., pentru introducerea oxidului de litiu;
- oxid de aluminiu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de puritate p.a., pentru introducerea oxidului de aluminiu;
- oxid de zinc, ZnO, p.a., pentru introducerea oxidului de zinc;
- oxid de bismut III, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p.a., pentru introducerea oxidului de bismut;
- oxid de plumb II, litargă, PbO, p.a., pentru introducerea oxidului de plumb.

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

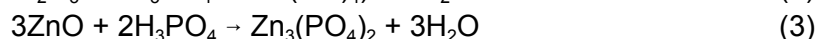
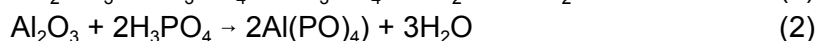
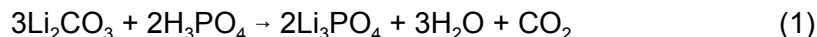
Dozarea materiilor prime se efectuează cu ajutorul balanței tehnice cu precizie de ± 1 g, pentru materiile prime principale și a balanței analitice cu precizie de ± 10<sup>-5</sup> g în cazul dopanților.

Pentru dozarea acidului fosforic se utilizează pipete gradate cu precizia de ± 0,1 mL.

Operațiile tehnologice din cadrul procedeului de preparare a amestecului de materii prime pe cale umedă, 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 min; uscare parțială amestec de materii prime, cu eliminarea parțială a apei (în creuzete de cuarț prevăzute cu agitator electric cu ax flexibil, pe plita electrică) cu amestecare continuă, până la temperatura de 150°C; turnarea amestecului, când încă este fluid, în creuzetul de topire, din alumină.

# RO 132655 B1

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



7 Acest procedeu, de obținere pe cale umedă a amestecului de materii prime pentru  
obținerea sticlei BPM2 oferă avantajele unei omogenizări bune a materiilor prime în faza de  
preparare a amestecului de materii prime și de asemenea asigură inițierea formării fosfaților  
9 din faza de omogenizare a materiilor prime și a metafosfaților din faza de tratament termic  
de pretopire. Acest procedeu conduce la durate ale proceselor de topire, afinare și condițio-  
11 nare mai mici și ajută la obținerea unei omogenități optice și magnetice ridicate pentru  
sticlele fosfatice realizate.

13 Tratamentul termic preliminar, de pretopire - condiționare termică a amestecului de  
materii prime se realizează într-un cuptor electric cu bare de silită (SiC), amestecul de materii  
15 prime fiind deja introdus în creuzetul de alumină în care are loc topirea. Caracteristicile  
cuptorului sunt: temperatura maximă de lucru: 1400°C; elemente de încălzire: bare de silită;  
17 dimensiuni incintă de lucru: 400 x 300 x 200 mm; control automat al temperaturii în cuptor.  
Programul de tratament termic pentru sticla BPM2 este prezentat, împreună cu programul  
19 de topire, în fig. 2 și tabelul 3.

21 Topirea are loc în cuptorul de topire prevăzut cu elemente de încălzire din  
superkanthal (MoSi<sub>2</sub>), cu următoarele caracteristici: temperatura maximă de lucru: 1600°C;  
23 elemente de încălzire: elemente de superkanthal; dimensiuni incintă de lucru: 280 x 150 x  
150 mm; control automat al temperaturii în cuptor. Programul de topire al sticlei BPM2 este  
prezentat, împreună cu programul de tratament termic preliminar, în fig. 2 și tabelul 3.

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

## 29 *Programul de pretopire - topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM2*

31 *Tabelul 3*

| 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              |                          |
| 5        | 260              |                          |
| 3,25     | 260              |                          |
| 3.5      | 280              |                          |

Tabelul 3 (continuare)

| Timp [h] | Temperatura [°C] | Viteza agitare [rot/min] |
|----------|------------------|--------------------------|
| 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 execută prin turnarea topiturii vitroase condiționate în matrițe de grafit spectral pur, preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, la temperatura de recoacere, specifică fiecărei compoziții de sticlă, în exemplul acesta, pentru sticla BPM2, fiind de 500°C. Matrițele conțin cuiburi paralelipipedice cu dimensiuni de 50 x 50 x 10 mm, în care se toarnă topitura. Turnarea se efectuează cu viteză, în porțiunea din matriță apropiată direcției de turnare, până 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 circa 200°C/h.

Operația de recoacere are drept scop eliminarea tensiunilor datorate gradientilor termici apăruiți în cursul proceselor de turnare și de răcire a sticlei turnate în matriță. Recoacerea se realizează într-un cuptor electric prevăzut cu rezistențe de kanthal (sârmă de SiC), cu următoarele caracteristici: temperatura maximă de lucru: 1300°C; elemente de încălzire: rezistențe din sârmă de kanthal; dimensiuni incintă: 300 x 250 x 150 mm; control automat al temperaturii în cuptor.

# RO 132655 B1

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

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

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

11 Transmisia optică pentru sticla BPM2 este prezentată în fig. 4.

## 13 Exemplul 2

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

15 Compoziția sticlei boro-fosfatice din exemplul 2, dopată cu oxid de disprosiu,  $Dy_2O_3$   
16 și oxid de terbiu,  $Tb_2O_3$  este cea prezentată în tabelul 4.

17 *Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru sticla*  
18 *boro-fosfatică dopată cod BPM6*

Tabelul 4

| Sticla | Oxid                   | $B_2O_3$ | $P_2O_5$ | $Li_2O$ | $Al_2O_3$ | ZnO  | $Dy_2O_3$ | $Tb_2O_3$ | Total |
|--------|------------------------|----------|----------|---------|-----------|------|-----------|-----------|-------|
| BPM6   | %<br>molare            | 20       | 50       | 10      | 9         | 5    | 3         | 3         | 100   |
| BPM6   | %<br>gravi-<br>metrică | 11,29    | 57,57    | 2,42    | 7,44      | 3,30 | 9,08      | 0,90      | 100   |

21 Materiile prime pentru introducerea oxizilor de disprosiu și terbiu sunt oxid de  
22 disprosiu,  $Dy_2O_3$  și oxid de terbiu,  $Tb_2O_3$  de puritate analitică. Programele de pretopire sunt  
23 efectuate cu un palier intermediar la 300°C. Temperatura de topire este crescută cu 50°C,  
24 la 1300°C. Turația agitatorului refractar este mai mare, de 250 și respectiv 200 rpm și acesta  
25 este poziționat mai aproape de fundul creuzetului. Pentru sticla BPM6, programul de topire -  
26 condiționare - omogenizare este cel prezentat în tabelul 5.

27 *Programul de pretopire - topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM6*

Tabelul 5

| Timp [h] | Temperatura [°C] | Viteza [rot/min] agitare |
|----------|------------------|--------------------------|
| 0        | 20               |                          |
| 0,5      | 70               |                          |
| 1        | 120              |                          |
| 1,5      | 170              |                          |
| 2        | 1220             |                          |



# RO 132655 B1

Tabelul 5 (continuare)

| Timp [h] | Temperatura [°C] | Viteza [rot/min] agitare |
|----------|------------------|--------------------------|
| 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                      |
| 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 însă de 480°C.

### Exemplul 3

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

Compoziția sticlei boro-fosfatice din exemplul 3, dopată cu oxid de plumb PbO și oxid de bismut, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este cea prezentată în tabelul 6.

# RO 132655 B1

Compoziția oxidică molară și gravimetrică pentru sticla boro-fosfatică dopată cod BPM8

Tabelul 6

| Sticla | Oxid           | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Li <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PbO | Total |
|--------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-------|
| BPM8   | % molare       | 5                             | 14                            | 2                 | 2                              | 2   | 15                             | 60  | 100   |
| BPM8   | % gravimetrice |                               |                               |                   |                                |     |                                |     | 100   |

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

Programul de pretopire - topire - omogenizare mecanică pentru sticla BPM8

Tabelul 7

| Timp [h] | Temperatura [°C] | Viteza agitare [rot/min] |
|----------|------------------|--------------------------|
| 0        | 20               |                          |
| 0,5      | 70               |                          |
| 1        | 120              |                          |
| 1,5      | 175              |                          |
| 2        | 1751             |                          |
| 2,25     | 175              |                          |
| 2,5      | 175              |                          |
| 2,75     | 200              |                          |
| 3        | 220              |                          |
| 3,25     | 240              |                          |
| 3,5      | 260              |                          |
| 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              |                          |

Tabelul 7 (continuare)

| Timp [h] | Temperatura [°C] | Viteza agitare [rot/min] |
|----------|------------------|--------------------------|
| 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 în care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial. Invenția poate fi aplicată industrial la obținerea sticlelor pentru rotatori Faraday sau senzori magneto-optici de calitate înaltă, precum și la orice aplicații care necesită materiale cu proprietăți magneto-optice, produsul conform invenției fiind obținut cu un consum energetic și preț redus, precum și rezistență mecanică, termică și chimică îmbunătățită față de sticlele fosfatice clasice.

# RO 132655 B1

## Revendicări

1

3

1. Sticle boro-fosfatice cu conținut de oxid de litiu, oxid de aluminiu și oxid de zinc, dopate cu pământuri rare, metale tranzitionale și post-tranzitionale, **caracterizate prin aceea**

5 **că**, constau dintr-un amestec de 5...20%  $B_2O_3$  și 14...75 %  $P_2O_5$ , precum și modificatori de

7 rețea vitroasă 2...15%  $Li_2O$ , stabilizatori chimici, termici și mecanici 2...20%  $Al_2O_3$  și 2...20%

9  $ZnO$ , 3...75% oxizi ai metalelor tranzitionale:  $CoO$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $V_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_3$ ,  
 $MoO_2$ ,  $WO_3$ , oxizi ai metalelor tranzitionale:  $Sn_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ , și oxizi ai pământurilor

11 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  $Yb_2O_3$ ,  
procente molare.

11

13

15

17

19

21

23

2. Procedeu de obținere a sticlelor boro-fosfatice conform revendicării 1, **caracterizat**

13 **prin aceea că**, are următoarele etape: prepararea pe cale umedă a amestecului de materii

15 prime, dozarea gravimetrică și volumetrică a materiilor prime, introducerea materiilor prime

17 în vasul de omogenizare în ordinea prestabilită, omogenizarea la rece a materiilor prime, prin

19 omogenizare mecanică, uscare parțială cu eliminarea parțială a apei sub agitare și cu

21 amestecare continuă, până la temperaturi de 120...150°C, turnarea amestecului când încă

23 este fluid, în creuzetul de topire, pretopirea la temperaturi între 150...900°C cu creștere lentă

controlată de temperatură, topirea, la temperaturi de 950...1300°C, topirea amestecului de

materii prime, afinarea topiturii, omogenizarea topiturii, condiționarea topiturii, și apoi

fasonarea sticlei prin turnarea topiturii vitroase condiționate în matrițe de grafit spectral pur,

preîncălzite în prealabil în cuptorul de recoacere, la temperatura de recoacere, debitarea cu

disc diamantat, șlefuirea și polisarea cu carbură de siliciu de 250, 400 și 600 mesh și în final

cu ajutorul suspensiilor de oxid de ceriu, de granulație minim 800 mesh.

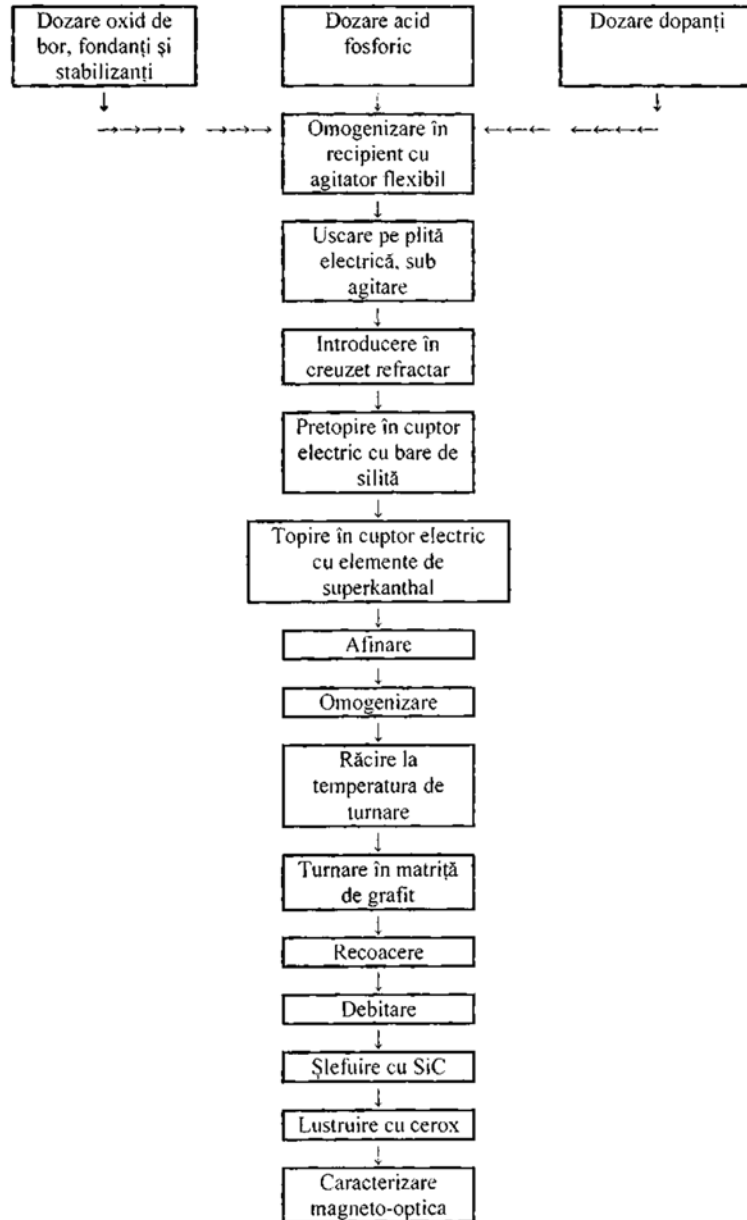


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C03C 3/14 (2006.01);

C03C 3/15 (2006.01)

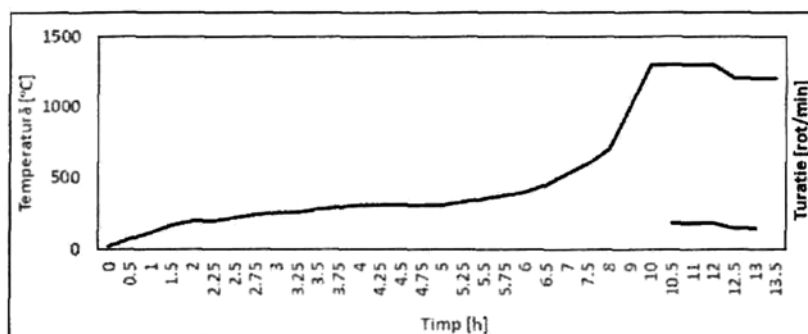


Fig. 2

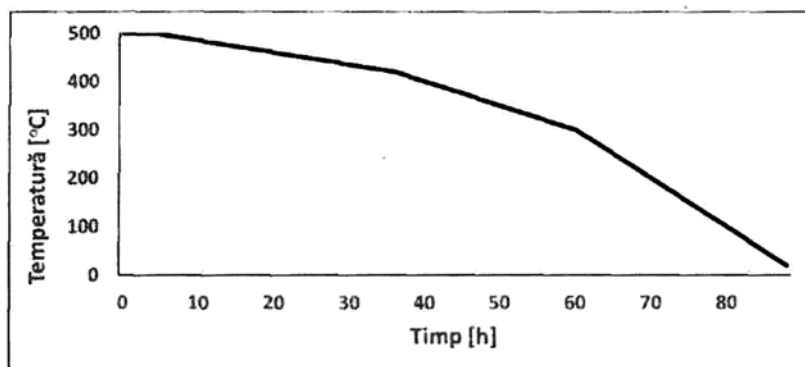


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C03C 3/14 (2006.01);

C03C 3/15 (2006.01)

1

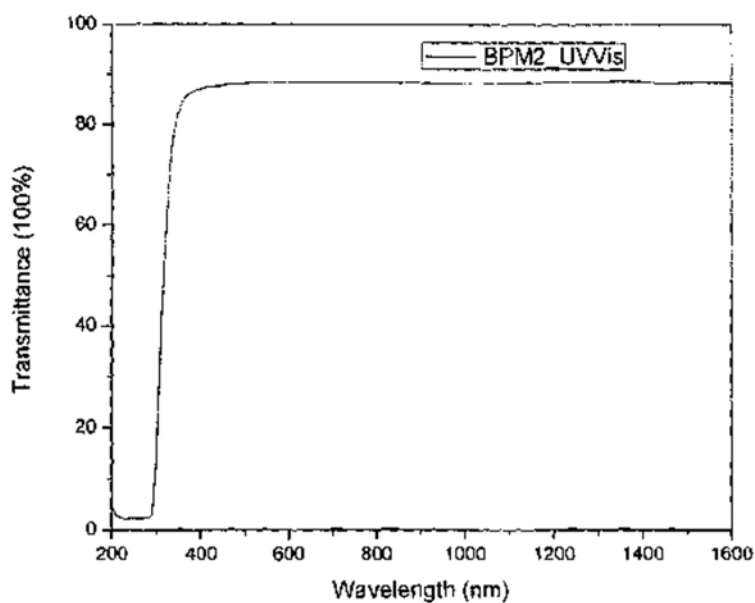


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 364/2021