



276970  
21 JUL 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 3 de Mayo de 1962, con el Núm. 276.970

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMPAGNIE DES LAMPES, entidad francesa, establecida en 29, rue de Lisbonne, Paris, Francia, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS QUE COMPRENDEN UN CUERPO DE SILICE FUNDIDA"

5 Este invento se refiere a artículos contruidos - de sílice fundida y más particularmente a artículos de sílice fundida que incluyen un elemento químico en relación cooperante con los mismos, el cual reduce la desvitrificación de los artículos a temperaturas elevadas.

Muchos tipos de artículos y de aparatos, por ejemplo lámparas de alta temperatura, funcionan a altas temperaturas o incluyen partes componentes que funcionan a altas temperaturas. En el caso de lámparas de vapor y de ar



co, las temperaturas operantes del orden de 1000°C o más altas son comunes, de modo que la envolvente que encierra la fuente de producción de luz debe ser capaz de resistir condiciones cíclicas de temperaturas severas mientras permanece resistente y transparente.

Uno de los mejores materiales desarrollados hasta la fecha para resistir las condiciones que acaban de mencionarse es la sílice fundida, o más corrientemente denominada cuarzo. Sin embargo, hasta la sílice fundida se hace deficiente cuando hay presentes temperaturas de 1000°C y más altas. La deficiencia principal que se manifiesta es la desvitrificación de la sílice fundida en forma cristalina, lo cual ocurre durante la operación a altas temperaturas y lo cual resulta en que la sílice desvitrificada no tenga virtualmente resistencia cuando se enfría a la temperatura ambiente. Adicionalmente, una vez que ha ocurrido la desvitrificación, aparecen grietas en la sílice, los cuales reducen severamente las propiedades de transmisión de luz de este material.

La desvitrificación de la sílice ocurre a proporciones perceptibles desde aproximadamente 1000°C hasta 1710°C, el punto de fusión de  $\beta$ -cristobalita. La  $\beta$ -cristobalita es el producto de desvitrificación en todas las temperaturas en la gama de desvitrificación. La nucleación de la  $\beta$ -cristobalita está limitada usualmente a la superficie externa de la muestra, aunque la nucleación desde una superficie interna ocurre también bajo condiciones adecuadas.

A menos de que la superficie se trate especialmente, se forman muchos cristales y chocan entre sí para formar una capa delgada, continua, policristalina, por toda la



superficie. La desvitrificación prosigue luego por el espesamiento mas o menos uniforme de esta capa a expensas del material vitreo restante.

5 La  $\beta$ -cristobalita tiene simetría cúbica y es por lo menos ópticamente isotrópica. Así, una muestra de sílice fundida que haya sufrido un gran grado de desvitrificación está todavía transparente a la temperatura de desvitrificación.

10 Sin embargo, según se enfría la muestra, empieza a formarse una red bastante basta de grietas debido a los esfuerzos que resultan de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la sílice fundida y de la cristobalita. La muestra es todavía transparente, sin embargo, hasta que se enfría a aproximadamente 250°, a cuya temperatura la  $\beta$ -cristobalita se transforma rápidamente en la  $\alpha$ -cristobalita tetragonal. Esta masa opaca, blanca de  $\alpha$ -cristobalita es la que se ve ordinariamente cuando se examina una sílice desvitrificada. La  $\alpha$ -cristobalita está usualmente llena de grietas y defectos y el tamaño granular es considerablemente menor que el de la  $\beta$ -cristobalita que se formó originalmente a la temperatura alta. El recalentamiento de la  $\alpha$ -cristobalita hasta por encima de la inversión  $\alpha - \beta$  resulta en la nueva formación de  $\beta$ -cristobalita. Sin embargo, debido a las muchas grietas que se forman durante el enfriamiento, la  $\beta$ -cristobalita permanece sustancialmente opaca. La opacidad disminuye, y la muestra se hace transparente de nuevo después de ser calentada hasta - aproximadamente 1600°C, a cuya temperatura probablemente - desaparecen las grietas por una acción de sinterizado.

30 Un objeto principal de este invento es crear un ar



título de fabricación que incluye un cuerpo de sílice fundida capaz de operación a temperatura de 1000°C y superiores sin desvitrificación perjudicial.

5 Otro objeto de este invento es crear un cuerpo de sílice fundida que tenga un elemento químico dispuesto en relación cooperante con el mismo, cuyo elemento reduce sustancialmente las tendencias de desvitrificación de la sílice a temperaturas elevadas.

10 Un objeto adicional de este invento es crear un artículo de fabricación que incluye un cuerpo de sílice fundida que tiene al menos una superficie aislada de la atmósfera exterior, cuya superficie está protegida contra el exceso de desvitrificación por la presencia de un elemento seleccionado que absorbe oxígeno situado en la atmósfera en contacto con la superficie aislada.

15 Un objeto adicional de este invento es crear una lámpara de alta temperatura que incluye un componente de sílice fundida que está protegido contra la desvitrificación excesiva a temperaturas de 1000°C y superiores.

20 Otros objetos y ventajas de este invento serán en parte evidentes y en parte explicadas con referencia a la adjunta memoria y dibujos.

En los dibujos:

25 La figura 1 es una vista en sección de un artículo de sílice fundida según el presente invento; y

La figura 2 es una ilustración parcialmente esquemática de una lámpara de alta temperatura según este invento.

30 Generalmente, los artículos construidos según el invento comprenden cuerpos de sílice fundida que tienen -



al menos una superficie aislada de la atmósfera exterior y una cantidad de un elemento químico capaz de formar un óxido que tiene una presión de disociación no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  milímetros de mercurio a temperaturas de no menos de aproximadamente 1000°C, situado en la atmósfera en contacto con la superficie aislada de cuerpo de sílice. En otra forma, el cuerpo de sílice está contenido en una cámara que lo aisla completamente de la atmósfera exterior y el elemento químico está situado dentro de la cámara aislante.

Se ha mencionado ya que la sílice fundida se desvitrifica por un procedimiento que implica la nucleación de los cristales de cristobalita sobre las superficies externas de la sílice y el crecimiento subsiguiente de estos cristales dentro del cuerpo de la muestra de sílice. En un esfuerzo para determinar la causa de la nucleación de los cristales de cristobalita sobre las superficies expuestas de cuerpos de sílice fundida, se realizaron muchos ensayos, resultando estos ensayos en la conclusión de que los contaminantes presentes en la superficie fueron responsables al menos de la nucleación inicial. Se llevaron a cabo luego ensayos subsiguientes para determinar los factores que eran importantes en la determinación de la velocidad de crecimiento de los cristales dentro del cuerpo una vez que se había efectuado la nucleación. Se determinó finalmente que el oxígeno era el cuerpo principalmente responsable del crecimiento excesivo de los cristales dentro de los cuerpos de sílice fundida.

La conclusión de que el oxígeno era principalmente responsable de la rapidez de crecimiento de los cristales

36970



de cristobalita se dedujo por medio de los siguientes ensayos. Cuerpos de sílice fundida compuestos de sílice de desde aproximadamente 99.97 a 99.98 por cien de sílice, - el resto de impurezas incidentales, se produjeron y colocaron en cápsulas de extremos abiertos. Las cápsulas que-  
5 contenían las muestras de sílice fundida fueron entonces unidas a un sistema de vacío y calcinadas durante varias horas a 800°C bajo un vacío de  $10^{-6}$  milímetros de mercurio. Todo el sistema de vidrio fué flameado completamente desde  
10 el exterior para eliminar el agua absorbida. Después de - aislar las bombas de vacío, y enfriar bajo vacío a la temperatura ambiente, se admitieron oxígeno y vapor de agua a los diferentes sistemas rompiendo la punta de su recipiente contenedor. Habiendollenado las cápsulas de oxígeno y  
15 vapor de agua, fueron entonces obturadas usando una llama de oxi-hidrógeno. Estas muestras adicionales que estuvieron expuestas al aire fueron calentadas a temperaturas de alrededor de 1456°C mantenidas a esta temperatura durante aproximadamente 11- $\frac{1}{2}$  horas, y luego enfriadas. El espesor  
20 de las capas de cristobalita que se formó sobre la superficie de estos cuerpos fué esencialmente el mismo en todos los casos. Muestras adicionales que fueron obturadas de la misma manera que las que se han descrito en relación con - el empleo de oxígeno y vapor de agua fueron sometidas a atmósferas de nitrógeno y argón puro y en cada caso se notó  
25 una cristalización o desvitrificación de la sílice fundida mucho menos severa. Parece ser así que el oxígeno es el catalizador importante y que el vapor de agua se eficaz porque se disocia a alta temperatura para proporcionar oxígeno.  
30 no.



In la alta temperatura en la que ocurre desvitri-  
 ficación, las cantidades de O, O<sub>2</sub> que se forman cuando se  
 disocia el agua son considerables. Incluso una pequeña -  
 cantidad de vapor de agua presente en este sistema con el  
 5 cuerpo de sílice tuvo efectos desastrosos en la velocidad  
 de desvitricación de los cuerpos.

Puesto que, para fines prácticos es imposible qui-  
 tar completamente de los sistemas, el oxígeno, fué neces-  
 ario encontrar alguna manera para eliminar continuamente -  
 10 oxígeno de la presencia de los cuerpos de sílice fundida.  
 Aún si el nivel de oxígeno presente en una atmósfera en -  
 contacto con sílice fundida a alta temperatura se reduce  
 al nivel más bajo posible, la cantidad de difusión de oxí-  
 geno que puede ocurrir a través de la sílice fundida es -  
 15 muy grande de modo que este procedimiento es como máximo  
 de éxito parcialmente satisfactorio para reducir la desvi-  
 trificación.

Ambos el agua y el oxígeno reaccionarán con un --  
 agente reductor fuerte o "getter", por lo tanto la propor-  
 20 ción de desvitricación de los sistemas cerrados que con-  
 tengan vapor de agua o oxígeno debería reducirse grandemen-  
 te por la introducción de getters adecuados. Se ensayaron  
 muchos materiales, y se averiguó que los elementos quími-  
 cos capaces de formar un óxido que tenga una presión de -  
 25 disociación no mayor de aproximadamente 10<sup>-18</sup> milímetros  
 de mercurio a temperaturas de 1000°C o superiores deberían  
 ser adecuados para evitar la desvitricación excesiva de  
 sílice fundida. Específicamente, se averiguó que piezas de  
 grafito, cromo, o silicio, puros, colocados en la atmósfe-  
 30 ra en contacto con las superficies de los cuerpos de síli-



ce fundida absorberían continuamente oxígeno del sistema y reducirían satisfactoriamente la proporción de desvitrificación de los cuerpos de sílice. Adicionalmente, el grafito sedimentado térmicamente sobre las superficies expuestas de los cuerpos de sílice fundida y el silicio en forma de un recubrimiento delgado sobre las superficies de los cuerpos de sílice fundida aislarían también a la sílice del oxígeno y absorberían constantemente oxígeno.

La figura 1 de los dibujos ilustra una forma del dispositivo producida según el presente invento. El número 10 indica un cuerpo de sílice fundida que está completamente obturado de modo que la superficie interior 11 está completamente aislada de la atmósfera exterior que está en contacto con la superficie exterior expuesta 12. La cámara 13 que está definida por el cuerpo 10 puede ser evacuada antes del uso o llenada con alguna otra atmósfera deseable. Sin embargo, si el cuerpo ha de ser usado en una situación donde esté expuesto a la atmósfera exterior es posible que el oxígeno se difunda a través de las paredes del cuerpo y origine la nucleación y crecimiento de cristobalita desde el interior hacia las paredes exteriores. Para resolver este problema, una cantidad de un elemento químico que tenga una presión de disociación de óxido no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  milímetros de mercurio a temperaturas de 1000°C y superiores es colocado dentro de la cámara 13 en relación cooperante con respecto a la pared o superficie 11 para absorber continuamente oxígeno desde la atmósfera dentro de la cámara. Los materiales adecuados para su uso en esta situación son cromo, carbono puro, y silicio. En el caso de que un cuerpo tal como el 15 no se desee, entonces la pared



interior puede ser recubierta con carbono o silicio depositado térmicamente. Siendo esta disposición tan eficaz como el cuerpo puesto que se efectúa todavía la absorción -- continua.

5           En la figura 2 de los dibujos, se muestra una lámpara de alta temperatura que hace uso de una envolvente de sílice fundida 20 que define una cámara de electrodos obturada 21. El cuerpo de sílice fundida está entonces contenido dentro de medios, que aquí se muestran como una envolvente de vidrio 25, que definen una cámara que aísla la envolvente de sílice fundida de la atmósfera exterior. En este caso, el elemento absorbedor está colocado dentro de la cámara segunda o aislante, es decir, la cámara entre el --

10 cuerpo de sílice fundida y la envolvente de vidrio 25, de modo que está en contacto con la atmósfera que rodea el --

15 cuerpo de sílice 20. El material absorbedor se indica aquí por el número 26. Los medios de electrodos espaciados 30 y 31 están montados en la cámara de electrodos para su conexión por ejemplo, por medio de los hilos 32 a una fuente de

20 electricidad para generar luz. En algunas aplicaciones, la cámara de electrodos 21 contendrá también una cantidad de un material tal como sodio o mercurio para la producción de luz por medio de los electrodos 30 y 31.

25           Los artículos contruidos en la manera descrita y como se ilustran en las figuras 1 a 2 de los dibujos son capaces de ser operados a temperaturas de 1000°C y superiores y sometidos a ciclos térmicos durante largos periodos de tiempo sin que ocurra desvitrificación excesiva de las partes de sílice fundida de los artículos. Se apreciará que

30 pueden hacerse modificaciones de los artículos descritos en

21



la memoria, todos dentro del espíritu y alcance del inven-  
to.

La presente solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América, el 25 de Mayo de --  
5 1961, con el número 112.708, se acoge a los beneficios del  
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
15 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artí-  
culos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según --  
las cuales dicho cuerpo tiene al menos una superficie ais-  
20 lada de la atmósfera exterior y un elemento que forma un --  
óxido, que tiene una presión de disociación no mayor de --  
aproximadamente  $10^{-18}$  mm. de mercurio a temperatura de no  
menos de aproximadamente 1000° C, estando situado dicho ele-  
mento para absorber continuamente oxígeno de la atmósfera  
25 que hace contacto con la superficie aislante de dicho cuer-  
po de sílice.

2.- Mejoras introducidas en la fabricación de artí-  
culos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según las  
cuales dicho cuerpo tiene al menos una superficie aislada  
30 de la atmósfera exterior, un elemento que forma un óxido,

276970



21

que tiene una presión de disociación no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  mm. de mercurio, a temperaturas de no menos de aproximadamente 1000°C, estando situado dicho elemento para absorber continuamente oxígeno desde la atmósfera que hace contacto con la superficie aislada de dicho cuerpo de sílice y un elemento seleccionado del grupo que consiste en cromo, carbono y silicio, situado para absorber continuamente oxígeno desde la atmósfera que hace contacto con la superficie aislada de dicho cuerpo de sílice.

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según las cuales dicho cuerpo tiene al menos una superficie aislada de la atmósfera exterior y un cuerpo de getter de un elemento, el cual forma un óxido, que tiene una presión de disociación no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  mm. de mercurio a temperatura de no menos de aproximadamente 1000°C, estando dicho cuerpo separado físicamente de la superficie aislada de dicho cuerpo de sílice y situado en la atmósfera que hace contacto con dicha superficie para absorber continuamente oxígeno de ella.

4.- Mejoras según el punto 3, según las cuales dicho cuerpo de getter está compuesto de un elemento seleccionado del grupo que consiste en carbono, cromo y silicio.

5.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según las cuales dicho cuerpo tiene al menos una superficie aislada de la atmósfera exterior y un recubrimiento fino de un elemento seleccionado del grupo que consiste en carbono y silicio aplicado y recubriendo al menos una parte de dicha superficie aislada para absorber continuamente oxígeno

270970



de la atmósfera en contacto con él.

6.- Mejoras según el punto 5, según las cuales dicho recubrimiento recubre sustancialmente toda dicha superficie aislada.

5  
7.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según las cuales dicho cuerpo incluye superficies interior y exterior, medios que definen una cámara estanca al gas, que aísla dicho cuerpo de sílice fundida de la atmósfera exterior, y -  
10 un elemento que forma un óxido, que tiene una presión de disociación no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  mm. de mercurio a temperaturas de no menos de aproximadamente 1000° C, estando situado dicho elemento dentro de dicha cámara estanca al gas en la atmósfera que hace contacto con dicho cuerpo de sílice para absorber continuamente oxígeno de ella.  
15

8.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden un cuerpo de sílice fundida, según las cuales dicho cuerpo incluye superficies interior y exterior, medios que definen una cámara que aísla dicho cuerpo de sílice fundida de la atmósfera exterior, y un elemento seleccionado del grupo que consiste en carbono, cromo y silicio situado dentro de dicha cámara estanca al gas en la atmósfera que hace contacto con dicho cuerpo de sílice para absorber continuamente oxígeno de ella.  
20

25 9.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden una envolvente de sílice fundida, según las cuales la envolvente define una cámara aislada de la atmósfera exterior y que incluye una superficie exterior en contacto con la atmósfera exterior y una superficie interior en contacto con la atmósfera y una superficie inte-  
30



21

rior en contacto con la atmósfera en dicha cámara, y un elemento que forma un óxido, que tiene una presión de disociación no mayor de aproximadamente  $10^{-18}$  mm. de mercurio a temperaturas de no menos de aproximadamente  $1000^{\circ}$  C, estando situado dicho elemento dentro de dicha cámara en la atmósfera que hace contacto con dicha superficie interior para absorber continuamente oxígeno de ella.

10.- Mejoras según el punto 9, según las cuales dicho elemento se selecciona del grupo que consiste en carbono, cromo y silicio.

11.- Mejoras según el punto 9, según las cuales dicho elemento está presente como una película fina sobre dicha superficie interior de dicha envolvente de sílice.

12.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden una envolvente de sílice fundida, según las cuales la envolvente define una primera cámara cerrada herméticamente, medios que definen una segunda cámara que aísla dicha envolvente de sílice fundida de la atmósfera exterior, y un elemento que forma un óxido, que tiene una presión de disociación no mayor de  $10^{-18}$  mm. de mercurio a temperaturas de no menos de aproximadamente  $1000^{\circ}$  C, estando situado dicho elemento dentro de dicha segunda cámara en la atmósfera que hace contacto con dicha envolvente de sílice para absorber continuamente oxígeno de ella.

13.- Mejoras introducidas en la fabricación de lámparas de alta temperatura, según las cuales dichas lámparas comprenden en combinación una envolvente de sílice fundida, que define una cámara de electrodos cerrada herméticamente, medios que definen una cámara que aísla dicha envolvente de sílice fundida de la atmósfera exterior, un elemento selec

276970



5 cionado del grupo que consiste en silicio y cromo, situado dentro de dicha cámara aislante en la atmósfera que hace - contacto con dicha envolvente de sílice para absorber continuamente oxígeno de ella y medios electródicos espacia-- dos montados en dicha cámara de electrodos para conexión a una fuente de electricidad para generar luz.

14.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden un cuerpo de sílice fundida.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUL 1952

P.A.

Alberto de Elzaburt  
Per Fodet

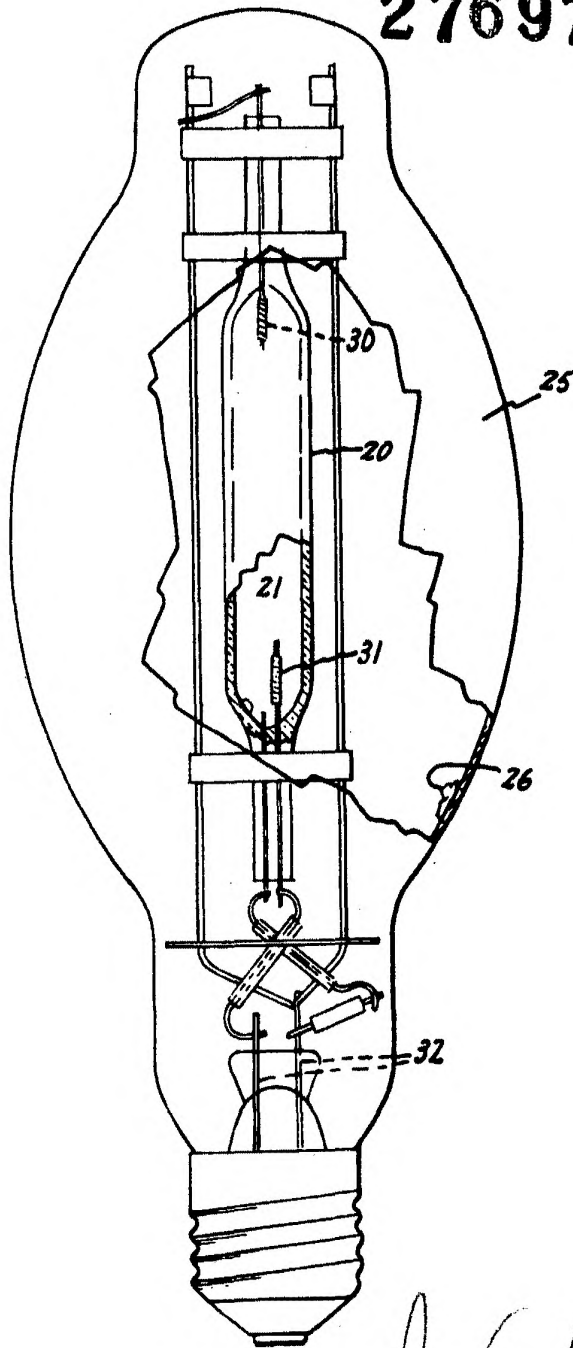
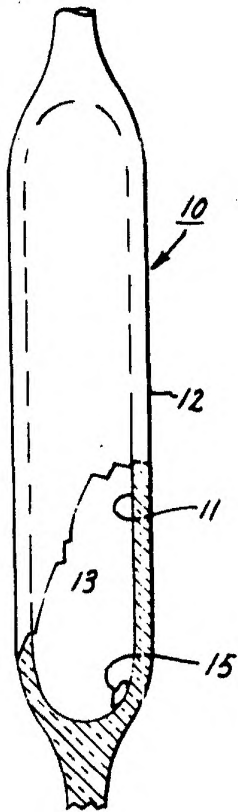
276970



Fig.2.

276970

Fig.1.



Alberto de Elizaguirre  
Por Foma