



427944

CO3B

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION EN  
ESPAÑA POR: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE CRISTALES  
POR CARGAS", A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A., CON DO-  
MICILIO EN MADRID, CALLE DE RAMIREZ DE PRADO Nº 5.

-----

Este invento se refiere a la preparación de cristales partiendo de materiales por cargas o lotes y, más en particular, a la preparación de los cristales de un alto grado de pureza, como son los cristales con pequeñas pérdidas ópticas que se necesitan en la fabricación de fibras ópticas y en los cristales de soporte en la fabricación de equipos laser.

10 Cuando se preparan los cristales del modo ordinario, por calentamiento en un horno eléctrico o de llama, quedan sometidos a tres orígenes de contaminación; el del recubrimiento refractario del horno, el del elemento de calefacción o de la llama y el del crisol que contiene el material de fusión. Dos de los factores por los que la contaminación pue



de ser mayor o menor son la temperatura y la duración del proceso; de ahí que la contaminación que tiene lugar durante el calentamiento inicial que se requiere para que las materias de la carga se fusionen es normalmente menor que la que existe durante el calentamiento, de más duración y con temperatura más alta, que se necesita para el refinado y homogeneización del cristal.

De acuerdo con el presente invento se provee un método para la preparación de los cristales partiendo de materiales por cargas en un crisol con el que, al menos el calentamiento requerido para el refinado y homogeneización del cristal, se obtiene por calentamiento del material fundido por radiofrecuencia (r.f.). Este método permite que el crisol se mantenga a una temperatura baja.

A la temperatura ambiente, la conductividad de la mayoría de los cristales, así como la de los constituyentes de las cargas empleadas para su preparación, es tan baja que a la temperatura ambiente ha de desecharse el calentamiento inductivo por r.f., usándose en su lugar un método alternativo para el calentamiento de la carga a una temperatura con la que ésta se acople con efectividad con el campo de aplicación. Con algunos cristales aún estando fundidos, la conductividad, es tan baja que es preferible el uso del calentamiento dieléctrico por r.f., utilizando las pérdidas dieléctricas. La elección de la frecuencia apropiada, que lo más general es que esté entre uno y varios miles de MHz, dependerá de las propiedades eléctricas de cada composición de cristal que se prepare. Así se tiene que el modo de aplicación de la energía de r.f. dependerá de los valores absolutos y del ritmo de cambio con la temperatura, tanto de la conductividad para la c.a.



3-4

como de las pérdidas dieléctricas, parámetros que principal-  
mente dependen de la temperatura y de la frecuencia. Así te-  
nemos que, por ejemplo, un cristal típico de cal y óxido de  
sodio se puede acoplar con un campo de 2 a 5 MHz a unos 1000°  
5 C; en este caso el acoplamiento es principalmente inductivo,  
siendo atribuída la relativamente alta conductividad de este  
cristal a la movilidad del ion de sodio. En contraste con esto,  
un cristal exclusivamente compuesto de sílice y óxido de plomo  
que, aún fundido, tiene una baja conductividad, requerirá un  
10 calentamiento dieléctrico con una frecuencia mucho más alta,  
típicamente del orden de varios miles de MHz. Las combinacio-  
nes de inducción y placa de condensador (para el calentamiento  
de otros materiales) que pudieran ser adecuadas para este fin,  
se describen en la literatura que existe sobre esta materia.  
15 Cuando se usa el calentamiento inductivo, el material  
de fusión puede estar contenido en un crisol frío, refrigerado,  
de paredes huecas y eléctricamente conductor, del tipo que  
es diseñado para que puedan circular por el mismo las corrien-  
tes inducidas. Este tipo de crisol forma una especie de trans-  
20 formador en el que el material de fusión (la carga) se acopla  
con la bobina a la que se suministra la energía de calentamien-  
to por inducción. De modo alternativo, el material de fusión  
puede estar contenido en un crisol eléctricamente aislado,  
en cuyo caso la energía es directamente acoplada desde la bo-  
25 bina con el material de fusión. Entre los materiales adecuados  
para la fabricación de los crisoles aislantes se encuentran  
la sílice, la alúmina y el cincornio; es de observar que cuan-  
do se empleen crisoles nominalmente aislantes la energía se  
deberá acoplar preferentemente con el material de fusión y no  
30 con el crisol, por lo que éste deberá poseer mejores propieda



des dieléctricas que el material, sobre todo a las temperaturas más altas.

5 Durante la etapa de refino y homogeneización de la preparación del cristal la contaminación del material de fusión es relativamente pequeña, dado que la fuente de calor es no contaminante, la contaminación debida al crisol puede reducirse al mínimo por la refrigeración (haciendo que permanezca a una temperatura inferior a la del material) y el crisol y el material contenido pueden estar en una atmósfera limpia.

10 Si para que el campo de r.f. pueda acoplarse con el material de fusión se necesita tener una etapa de precalentamiento, es preferible el empleo de una fuente de calor no contaminante, así como refrigerar el crisol. Ninguna de estas dos condiciones son, no obstante, esenciales normalmente, dadas las bajas temperaturas con que se opera. Así, por ejemplo, 15 en muchas aplicaciones, la contaminación se mantiene dentro de unos límites aceptables cuando el precalentamiento tiene efecto por calor radiado y conducido desde un suscepto, típicamente de grafito, situado debajo, encima, rodeando o no el interior de los materiales que constituyen la carga. La 20 contaminación por el grafito se puede eliminar con un encapsulado, p.e. con silicio, sílice o carburo de silicio. El silicio puede ser usado también como material suscepto.

25 A continuación se describen unas realizaciones del invento haciendo referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

- la Fig. 1 muestra un aparato para la preparación del cristal partiendo de materiales procesados por cargas, con calentamiento inductivo por r.f. y usando un suscepto de grafito para 30 el precalentamiento, y



- la Fig. 2 muestra el aparato de la Fig. 1 modificado de modo que la carga de los materiales pueda ser precalentada por medio de un plasma de r.f.

Refiriéndonos a la Fig. 1 vemos que la bobina 10,  
 5 refrigerada por agua, de un calentador por inducción con a. f., que trabaja con frecuencias entre 2 y 6 MHz y que es capaz de suministrarle a la carga una potencia de 25 KW de r.f., rodea a una camisa de sílice 11 por cuyo interior circula nitrógeno filtrado que es suministrado con un caudal de unos  
 10 20 l/min. En el interior de la camisa 11 hay un crisol de sílice 12 que contiene el material de fusión 13 y que descansa sobre un soporte de alúmina 14 situado en una ranura de un susceptor de grafito 15. El susceptor descansa a su vez sobre otro soporte de alúmina 16 que está situado sobre un soporte  
 15 de sílice 17. Este soporte de sílice 17 está construido de modo que pueda ser movido girando sobre su eje y pudiendo tener un desplazamiento ascendente y descendente durante el proceso de fabricación del cristal. El crisol 12 está provisto de un faldón 18 con el que se evita cualquier movimiento de vuelco  
 20 del mismo.

La bobina 10 está refrigerada con agua y consiste en cuatro vueltas de tubo de cobre, teniendo una longitud de unos 10 cm. y un diámetro interior de unos 7 cm. El crisol 12  
 25 tiene una altura de unos 8 cm. y un diámetro exterior de unos 6 cm.

Con este aparato se preparó un cierto número de cristales de óxido de sodio-cal-sílice con proporciones dentro de los siguientes límites

- 30  $Na_2O$  de 20 a 25 w t%
- $CaO$  de 3 a 6 w t%



$\text{SiO}_2$  de 70 a 75 W t%

empleando frecuencias de 3,5 a 4 MHz. Para cada composición de cristal se preparó una carga de 500 gramos de material en polvo, usando carbonatos para dar el contenido de sodio y de cal. El crisol se llena hasta una altura de unos 2 cm. con una parte de la carga. Sobre la parte superior de la camisa de sílice ll hay una cubierta (que no se muestra) con un orificio que permite la salida del nitrógeno del interior de dicha camisa ll. El soporte de sílice se eleva a continuación hasta que el susceptor 15 entre en el campo de la r.f. El susceptor calienta los materiales de la carga haciéndolos reaccionar, desarrollar el gas y comenzar a fusionar. En este momento la temperatura del material de fusión es de 800 a 1000° C, la resistividad de unos 5 Ohmios por cm. o menor y la energía de r.f. comienza a acoplarse directamente con el material. Este cambio en la distribución de la energía da lugar a cambios en la carga que se notan al controlar la energía de r.f. suministrada.

A continuación se baja el soporte de sílice lo suficiente para que el susceptor salga del campo y se añade el resto de la carga del material de fusión. Ello se hace poco a poco, con objeto de que el movimiento de los gases no sea causa de que rebose el crisol. Cada vez que se agrega el material se suspende temporalmente la circulación del nitrógeno, se quita la cubierta de la camisa ll y se descarga con un embudo en la boca del crisol una cantidad (típicamente de 40 a 50 g.) del material; a continuación se vuelve a colocar la cubierta y se restablece el paso del nitrógeno. La aplicación de la energía de r.f. puede requerir en este momento un ligero reajuste.

4 JUL  
7.



Una vez que se ha añadido todo el material de la hornada se coloca sobre la boca del crisol una tapa de sílice (que no se muestra) para que se facilite el refino reduciéndose las diferencias de temperatura en el material de fusión.

5 Para el refino y homogeneización se lleva el material inicialmente a una temperatura de unos 1600°C durante dos horas, haciendo descender a continuación la temperatura a unos 1500°C para otro período de calentamiento de unas tres horas. Durante todo este tiempo el paso continuo del nitrógeno  
10 mantiene el crisol de sílice a una temperatura mucho más baja. El cristal resultante está en su conjunto prácticamente exento de contaminantes, si bien puede existir una pequeña cantidad en la superficie, particularmente en el centro y también en la periferia.

15 Un proceso alternativo de refino y homogeneización con el que se tienen menos sustancias contaminantes incluye el agitado mecánico del material de fusión. Se comienza calentando el cristal, sin la tapa del crisol, a unos 1600°C. En este momento se introduce en el crisol, prácticamente hasta  
20 el fondo del material, una paleta de agitador de sílice fría y refrigerada por agua y acto seguido se hace que el crisol gire durante media hora. Al final de este tiempo se extrae el agitador, se coloca nuevamente la tapa del crisol y se mantiene el material de fusión a unos 1600°C durante otra media  
25 hora, seguido de lo cual se baja la temperatura a unos 1500°C para mantenerla así durante un período de dos horas.

Al sacar el agitador del crisol, sale una pequeña cantidad del material adherida al mismo que, al enfriar, pudiera llegar a romperle. Para evitar esto se enfría el agitador con agua, con lo que el material de cristal adherido se  
30



desprende sin que se estropee el agitador. No obstante, el uso de un agitador de sílice refrigerado con agua ofrece el peligro de que, si al ser introducido en el crisol se deteriorase, podría pasar el agua al material. Por esta razón se prefiere el empleo de un agitador de plata refrigerado con agua, el cual puede ser en forma de un simple tubo en U. Cualquier contaminación que aparezca en su superficie queda cercada al entrar en el material de fusión, por la capa de cristal que inmediatamente se queda fría en su derredor, siendo extraída dicha contaminación al sacar el agitador.

Se tiene la creencia de que un factor virtualmente eliminador del ataque al crisol es la formación de una delgada película de cristobalita sobre las paredes internas del crisol.

Pudiera considerarse preferible para la construcción del crisol, al uso de la sílice natural de una clase corriente, o de una sílice sintética, dado el menor contenido de impurezas de estas últimas. Sin embargo, por las razones que ahora se citarán, las sílices sintéticas tienen normalmente su contenido de hidróxilo demasiado alto para que se puedan considerar como un material satisfactorio para la construcción de los crisoles. Cuando estos cristales se preparan en un crisol de sílice reaccionan con la superficie interna del mismo, siendo causa de que comience la devitrificación. Con la sílice de grado corriente el contenido de hidróxilo es lo suficientemente pequeño para que la cristobalita resultante forme una capa coherente que impida otros ataques al crisol. Sin embargo, en presencia de contenidos de hidróxilo demasiados altos se ve que no puede formarse esta capa coherente, quedando el crisol rápidamente destruido.

Para contar con otro ejemplo, con la misma técnica



y el mismo aparato se prepararon dos cristales de sodio-boro-silicato, siendo las composiciones de los dos cristales

Na<sub>2</sub>O      25 w t%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      50 w t%

5      SiO<sub>2</sub>      25 w t%

y

Na<sub>2</sub>O      27 w t%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      13 w t%

SiO<sub>2</sub>      60 w t%

10      La principal diferencia que se encontró al hacer la  
preparación de estos cristales fué la de que, con las mismas  
condiciones practicamente de r.f., el acoplamiento directo  
de la r.f. con el material de fusión tuvo lugar a una tempe-  
ratura inferior, unos 700-800°C, siendo la temperatura de re-  
15      fino algo inferior; de unos 1200°C.

En la Fig. 2 se muestra como se modificó el aparato  
para hacerle válido para el precalentamiento con plasma de  
r.f. de la carga del material, para evitar cualquier contami-  
nación derivada del uso de un susceptor. Las modificaciones  
20      correspondían a la supresión del susceptor y del soporte supe-  
rior de alúmina y a modificar la circulación del gas.

Se dispusieron las cosas para que el gas entrase en  
la camisa de sílice 11 por medio de un tubo 20 dispuesto más  
o menos tangencialmente a la camisa 11, de modo que al paso  
25      del gas se produjese un torbellino. Para comenzar se hace pa-  
sar argón puro por el tubo y en la región central del campo  
de r.f. se inicia un plasma 21 producido por la bobina 10 con  
la descarga de un electrodo de una bobina tesla (que no se  
muestra) exterior al tubo. Una vez que se ha establecido el  
30      plasma en argón se va cambiando gradualmente el paso del gas



a nitrógeno puro. Entonces se sube el soporte de sílice 17 hasta que la punta 22 del plasma 21 toque a la superficie de la carga 23 de material en polvo contenido en el crisol de sílice 12.

5                    Cuando la carga comienza a fusionar se extingue el plasma con la interrupción momentánea del suministro de r.f. y a continuación se sube el crisol hasta que la energía de r.f. acople directamente con el material de fusión. Desde ese momento el ciclo de calentamiento para el refinado y homogeneización continúa de igual forma que como se hace con el aparato de la Fig. 1.

10                    Otra alternativa más del precalentamiento consiste en concentrar la emisión infrarroja de una lámpara de rayos infrarrojos de gran potencia sobre una parte de la carga que hay en el crisol. Con ciertas composiciones de cristal el acoplamiento con la energía de r.f. se facilita teniendo los constituyentes del material de la carga sustancialmente sin mezclar y haciendo que la luz se concentre sobre un componente elegido por su facilidad de acoplamiento con la energía de r.f. a una temperatura más baja que los otros componentes.

15                    Ha de entenderse que la descripción que precede de unos ejemplos específicos de este invento se hace únicamente a modo de ejemplo y que no debe ser considerada como una limitación del alcance del invento.

20                    Este invento corresponde a una solicitud de Patente formulada en Gran Bretaña el día 5 de Julio de 1973, señalada con el Nº 32005/73 y se acoge, por tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.



----- NOTA -----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años son los siguientes:

- 5                    1.- Un método para la preparación de cristales por cargas partiendo de materiales situados en un crisol y con el que por lo menos el calentamiento que es requerido para el refinado y la homogeneización del cristal se obtiene por calentamiento con radiofrecuencia del material de fusión.
- 10                   2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 con el que el calentamiento es de inducción por radiofrecuencia.
- 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 con el que el crisol es un crisol frío, refrigerado, de paredes huecas y eléctricamente conductor, del tipo que es diseñado
- 15                   para que puedan circular por el mismo las corrientes inducidas.
- 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 con el que el crisol es un crisol dieléctrico.
- 5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 con el que el crisol es de sílice.
- 20                   6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5 con el que el crisol es refrigerado por gas al menos durante el refinado y homogeneización.
- 7.- Un método de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones con el que por lo menos una parte de
- 25                   los materiales que constituyen la carga es precalentada por medio de calor que es radiado, antes del calentamiento por radiofrecuencia, por un susceptor.
- 8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7 con el que el susceptor está colocado, durante el precalentamiento, en el material de la carga existente en el crisol.



9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 con el que el susceptor es de grafito.

10.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con el que por lo menos una parte de los materiales de la carga es precalentada, antes del calentamiento por radiofrecuencia, por un plasma excitado por radiofrecuencia.

11.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con el que por lo menos una parte de los materiales de la carga es precalentada, antes del precalentamiento por radiofrecuencia, por una radiación de rayos infrarrojos.

12.- Un método de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones con el que el material de fusión es agitado durante el refinado y homogeneizado con un agitador refrigerado por medio de un fluido.

13.- Un método para la preparación de cristales por cargas sustancialmente como ha sido hasta aquí descrito con referencia a los dibujos que se acompañan.

14.- Un método para la preparación de cristales por cargas.

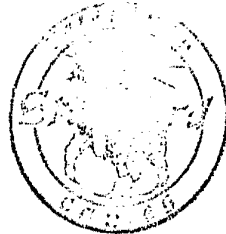
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.

13



Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 JUL. 1974

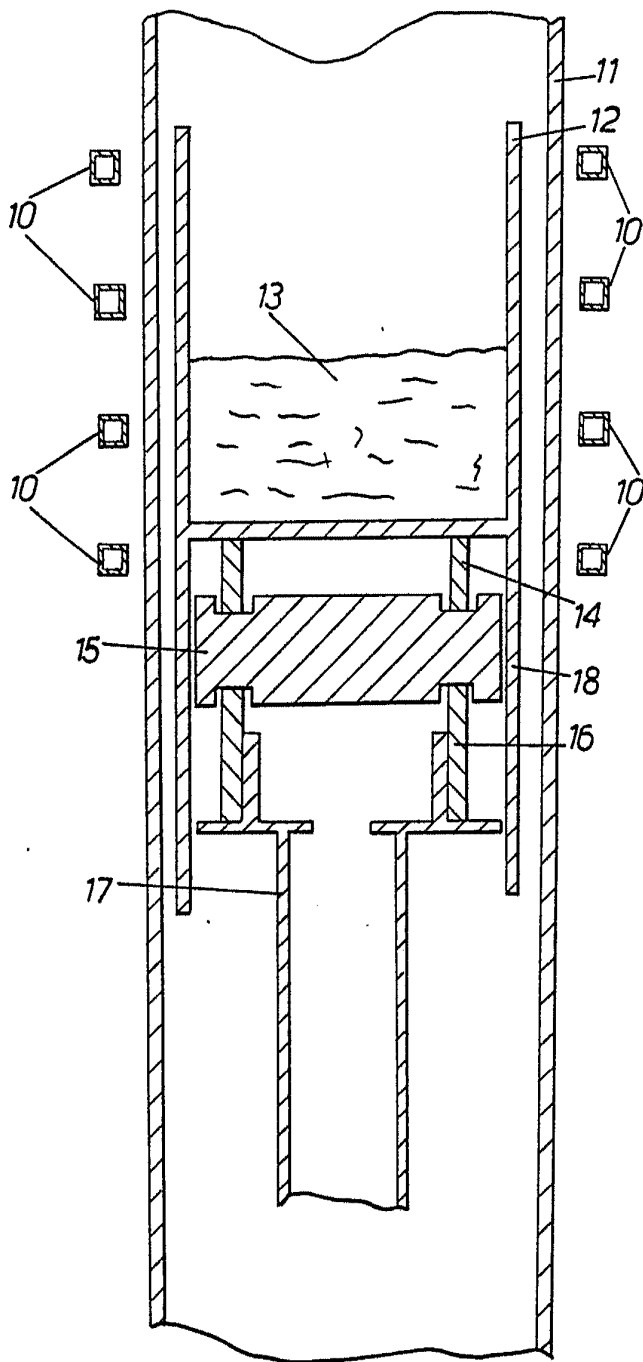


*Eugenio Barroso*  
EUGENIO BARROSO  
Secretario General

*kg*



FIG.1



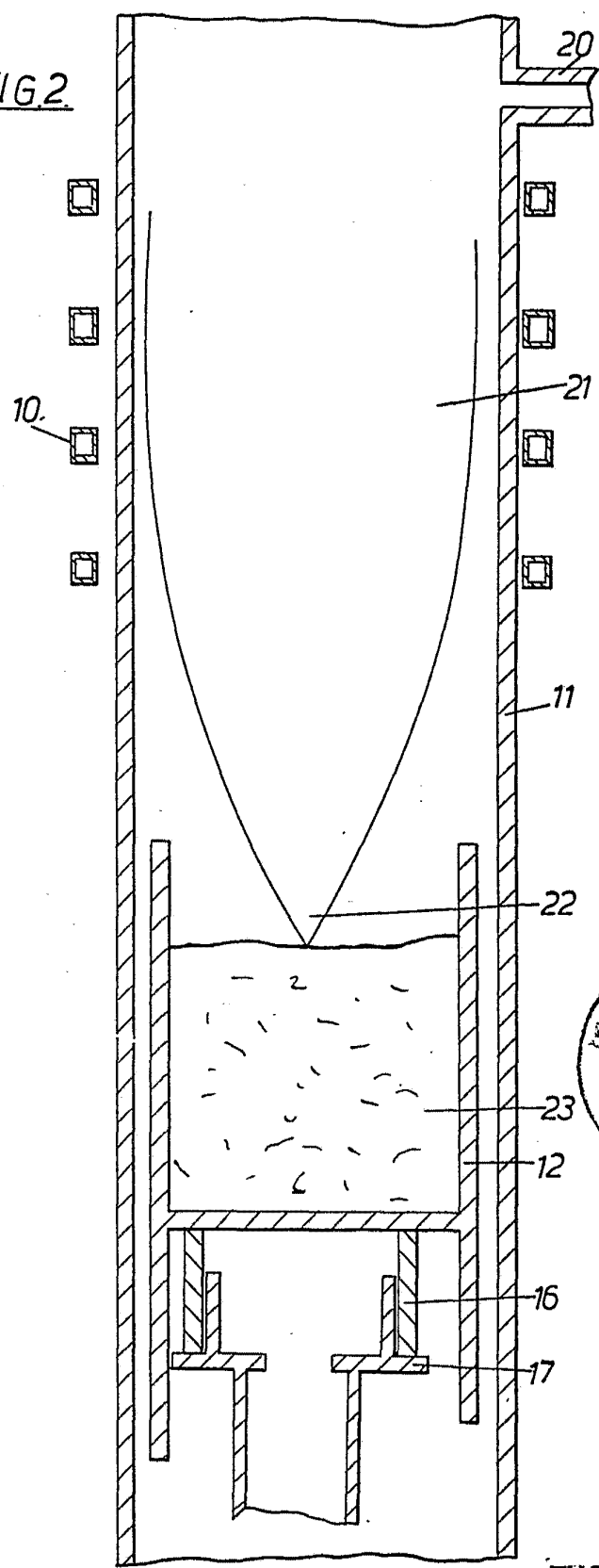
4 JUL. 1974



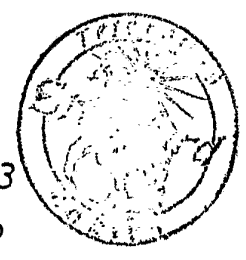
*Eugenio Barroso*  
EUGENIO BARROSO  
Secretario General



FIG. 2



4 JUL. 1974



*Eugenio Barroso*  
EUGENIO BARROSO  
Secretario General