



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 204 291**

② Número de solicitud: 200201470

⑤ Int. Cl.7: **C01F 7/42**  
C01F 7/02

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **26.06.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2004**

Fecha de la concesión: **26.01.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2005**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2005**

⑰ Titular/es:  
**Universidade de Santiago de Compostela**  
**Edificio Cactus-CITT- Campus Sur**  
**15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑱ Inventor/es: **Valcárcel Juárez, Víctor Andrés;**  
**Gutián Rivera, Francisco y**  
**Cerecedo Fernández, Carmen**

⑳ Agente: **No consta**

②④ Título: **Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.**

②⑤ Resumen:

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas. Partiendo de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) obtenidas a partir de aluminio y sílice (cuarzo), cuya composición química se modifica con la incorporación de elementos metálicos de transición (Cr, Fe, Ti, V). Las fibras adquieren nuevas propiedades, sobre todo forma, color, dureza o resistencia mecánica. La incorporación de los elementos dopantes se produce de modo simultáneo con el crecimiento de las fibras.

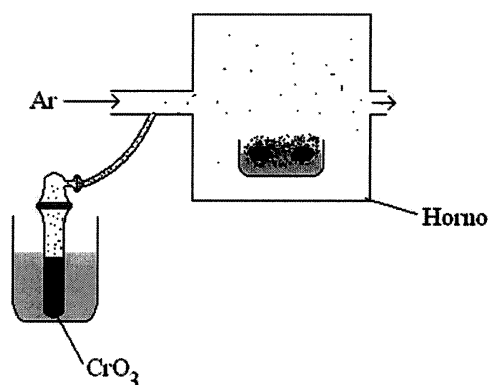


Figura 1

ES 2 204 291 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## ES 2 204 291 B2

### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas obtenidas a partir de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón), éstas últimas obtenidas a partir de la reacción de aluminio y sílice en hornos de atmósfera controlada.

La composición química de las fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina se modifica con la adición de elementos dopantes (Cr, Fe, Ti, V) al sistema. De este modo las fibras de  $\alpha$ -alúmina dopadas resultantes adquieren nuevas propiedades: sobre todo forma, color, dureza, resistencia mecánica, etc. Resaltar en el procedimiento que la incorporación de los elementos dopantes se produce simultáneamente al crecimiento de las fibras.

La producción de fibras de alúmina para su utilización en materiales multifásicos, conocidos como composites, ha sido objeto de numerosos estudios en el área de los materiales avanzados. Las fibras de  $\alpha$ -alúmina o corindón ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son resistentes a altas temperaturas (punto de fusión  $2040^\circ\text{C}$ ), tienen elevado módulo elástico y presentan gran estabilidad tanto térmica como química (Das. Gopal, Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Fibers and 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15%  $\text{SiO}_2$  Fibers, Ceramic Engineering & Science Proceedings, Sep. 01, Vol. 16, n° 5, pp. 977-991 (1995)).

Como ejemplo, al utilizar fibras de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en combinación con otros materiales se obtienen composites con propiedades mecánicas similares incluso a las del acero, pero sólo un tercio de su densidad. Estos materiales avanzados tienen también un gran potencial de aplicación en la industria aeroespacial (M. Touratier and A. Béakou, on the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys reinforced by Long or Short Alumina fibers or SiC Whiskers. Laboratoire Génie de Production-ENIT, Composites Science and Technology vol. 44, pp. 369-383 (1992)) y (T. L. Dragone and W. D. Nix, Steady State and Transient Creep Properties of an Aluminum Alloy Reinforced with Alumina Fibers. Department of materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, Acta Metall. Mater. Vol. 40, n° 10, pp. 2781-2791 (1992)).

En la presente invención se describe un procedimiento para obtener fibras de corindón conteniendo pequeñas cantidades de metales de transición, en un proceso de dopaje que proporciona a las fibras nuevas propiedades. El interés de estos cambios reside en que las variaciones de color, de dureza, de reactividad, de forma... pueden resultar muy beneficiosas para algunas aplicaciones de las fibras.

Por ejemplo, la longitud promedio de un conjunto de fibras es importante de cara a las propiedades mecánicas del composite, ya que cuanto mayor sea la relación longitud/diámetro, conocida como "relación de aspecto", de un conjunto de fibras, mayor será el efecto reforzador que se consigue ("Ceramic Matrix Composites" K.K. Chawla, Ed. Chapman & Hall, (1993)), así que siempre resulta interesante el control sobre las características morfológicas de las fibras producidas.

Las aplicaciones de estas nuevas fibras de corindón dopadas podrían ser desde las meramente decorativas, hasta materiales para protecciones anticorrosión. Por ejemplo las láminas delgadas de alúmina dopadas con metales vienen siendo usadas para multitud de aplicaciones ("CVD of Chromium-doped Alumina" Ruby "Thin Films", Bradley D. Fahlman and Adrew R. Barron, Chem. Vap. Deposition, 7, n°2, 62-66, (2001)).

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las variedades de alúminas cristalinas conocidas como semipreciosas, con su nombre usual y el metal (o metales) de transición, con la valencia correspondiente, que le confieren las nuevas propiedades.

TABLA 1

Impureza	Color	Nombre
$\text{Cr}^{3+}$	Rojo	Rubí
$\text{Fe}^{2+,3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$	Azul	Zafiro
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$	Verde	Esmeralda oriental
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	Violeta	Amatista oriental
$\text{Fe}^{3+}$	Amarillo	Topacio oriental

Comentamos a continuación alguna de las características que acompañan al color en las gemas o materiales semipreciosos.

En general, los materiales semipreciosos (ya sean gemas naturales o artificiales) tienen especiales propiedades ópticas: brillo característico, luminiscencia (por fluorescencia o por fosforescencia), pleocroísmo, dispersión, refracción,

## ES 2 204 291 B2

birrefringencia, etc. Cualquiera de estas propiedades puede proporcionar nuevas aplicaciones para las fibras dopadas con metales de transición.

5 Por ejemplo, el Ti produce un aumento de la resistencia mecánica de las superficies cristalinas. El dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  da lugar a rubís que pueden ser empleados en la fabricación de láseres en la longitud de onda de 694 nm. Los rubís tienen además aplicaciones en sensores de daño por bombardeo de iones, en sensores de presión, en aparatos para detectar fonones,... Además, produce mejoras en la interfaz metal-cerámica debido a fenómenos de transferencia de carga.

10 Conseguir estos materiales con propiedades especiales presenta diversas dificultades. Mientras en los sistemas orgánicos los colorantes son muy abundantes (están descritos más de 5000), en los sistemas cerámicos estos elementos son sólo unos 30, incluidos dentro de los metales de transición y las tierras raras. En particular, en los sistemas cerámicos el rojo siempre resulta insuficiente o es inestable a altas temperaturas (“Chromium -based Ceramic Colors” F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi, Ceramic Bulletin, Vol 71, N°5, 759-764 (1992)).

15 Los iones de los metales de transición producen varios colores, dependiendo sobre todo de las fuerzas de enlace presentes en la red cristalina donde se reparten estos iones cromóforos.

20 Por ejemplo, el incremento en el contenido en cromo causa un aumento de las constantes de red de la alúmina, provocando cambios de color desde el púrpura al rojo, llegando incluso al verde. La introducción de iones tetravalentes consigue intensificar el campo que actúa sobre el ión cromóforo, observándose la transición de la tonalidad verde, típica del  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo débil, a la tonalidad roja típica para el mismo ión en un campo fuerte (“Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini”, R. Pavlov, V. Blasco, E. Cordoncillo, P. Escribano y J.B. Carda, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 39, [5], 609-616, (2000)). El rubí requiere para su formación la presencia de cromo. En el color, además de la cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$ , influye la presencia de otros elementos colorantes, tales como el hierro, que oscurece el tono agranatándolo.

30 El zafiro, que contiene  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , precisa también de unas condiciones adecuadas de cristalización. Además de los característicos colores azules existen también zafiros tales como los verdes y amarillos (debidos a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ), púrpuras y violetas (con  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ), y rosas (con pequeñas cantidades de  $\text{Cr}^{3+}$ ). En los zafiros, la presencia de Fe y Ti otorgan una apariencia azul y azul-verdosa a la alúmina (“Defect Clustering and Color in Fe, Ti: $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, Anthony R. Moon and Mathew R. Phillips, J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 356-67 (1994)).

35 La propuesta de invención para obtener fibras monocristalinas de corindón dopadas se basa en adaptar un método para la producción de fibras de corindón, modificándolo sustancialmente de manera que durante el crecimiento de las fibras se van incorporando los metales de transición que constituyen el dopaje. Sobre la base de los cristales de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la adición de pequeñas cantidades de estos metales de transición (fundamentalmente Cr, V, Ti y Fe) permite obtener una gran variedad de especies cristalinas.

40 La patente española ES2146506 describe un procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina por deposición Vapor Líquido Sólido a partir de sílice y aluminio metal, (“Obtención de fibras de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en composites”. V. Valcárcel. Publicación de tesis en CD-ROM. ISBN: 84-8121-750-6; “Novel ribbon shaped  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers”, V. Valcárcel, A. Pérez, M. Cyrklaff, and F. Guitián. Advanced Materials 10, N° 16, (1370-1373), 1998. ; “Development of single crystal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers by vapor-liquid-solid deposition (VLS) from Aluminum and powdered silica” V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián Advanced Materials, 10, N° 2, pp. 138-140, (1998)). Posteriormente, en la patente P200100703 (“Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales” V. Valcárcel, *et al*) se describe un procedimiento para aumentar la producción de fibras depositadas por VLS.

50 En estas patentes se describe un procedimiento que utiliza piezas de Al depositadas sobre sílice, en el interior de hornos de cámara cerrada, con atmósferas controladas. Se utilizan temperaturas entre 1300°C y 1550°C. En esas condiciones, se producen fibras de  $\alpha$ -alúmina monocristalinas, que aparecen sobre el aluminio después de cada ciclo térmico.

55 Estas fibras crecen siguiendo el proceso físico-químico denominado Vapor- Líquido-Sólido o también VLS. En este proceso, las especies gaseosas ( $\text{Al}_2\text{O}$ , AlO, SiO, Al y Si) que constituirán el material de las fibras se disuelven en una gota líquida, saturándola, y comenzando la precipitación de la alúmina.

60 La invención consiste en realizar el crecimiento de las fibras en una atmósfera en la cual coexistan iones de los metales de transición con las especies gaseosas descritas en el párrafo anterior. De este modo estos iones se van depositando simultáneamente con la alúmina durante el crecimiento de las fibras, alterando ligeramente las energías de enlace de la red de la alúmina, y actuando como agentes cromóforos.

### Procedimiento

65 El procedimiento propuesto en la presente invención describe varios sistemas alternativos para la obtención de fibras de corindón dopadas con metales de transición. Para conseguir que las sustancias dopantes entren en la estructura del corindón se utiliza un procedimiento de obtención de fibras de alúmina aportando los elementos dopantes a la

## ES 2 204 291 B2

atmósfera del horno al mismo tiempo que las fibras están creciendo, y a un ritmo adecuado que permite el control sobre cómo y cuánto se modifican las propiedades de las fibras de corindón puras.

El problema esencial resuelto es proporcionar métodos que solucionan el aporte de los metales de transición adecuados con la valencia adecuada, al mismo tiempo que las fibras de alúmina están creciendo, sin alterar el mecanismo de deposición vapor-líquido-sólido (VLS). Casi todos estos metales son de alto punto de fusión (ver Tabla 2), por tanto es una tarea difícil evaporarlos simplemente por temperatura.

TABLA 2

Metales	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C
Cr	1857	2672
Fe	1535	2750
Ti	1660	3287
V	1890	3380

En la Tabla 2 aparece una selección de los metales utilizados en este procedimiento. Como sabemos, las temperaturas para el crecimiento de las fibras siguiendo el proceso VLS van desde los 1300°C hasta los 1550°C, que son inferiores a las que aparecen en la Tabla 2, y por tanto es difícil que estos metales se encuentren en la atmósfera del horno empleado para el crecimiento de las fibras de corindón. Además, los metales no tienen el estado de ionización adecuado para el dopaje.

Para conseguir el dopaje con los iones de la Tabla 1 proponemos:

### 1.- Utilización de precursores en el horno de crecimiento de las fibras

Para la obtención de las fibras dopadas se utiliza un procedimiento de deposición VLS en hornos de atmósfera controlada. Esta deposición se altera introduciendo metales de transición en la atmósfera del horno, de modo que las fibras crecen con un dopaje que les confiere propiedades especiales.

La primera alternativa consiste en generar los iones dopantes colocando un material precursor directamente en el mismo horno donde están creciendo las fibras. Entendemos por precursores aquellas sustancias capaces de aportar los iones metálicos necesarios para el dopaje durante el crecimiento de las fibras. En general, para lograr un dopaje con un ión metálico concreto podrá utilizarse como precursor el propio metal pero también un óxido o una sal que lo contengan.

Como primer ejemplo es posible utilizar los óxidos de los metales ya que éstos pueden reducirse a su estado metálico por reacción con el Al(g), dada la gran afinidad que este elemento presenta por el oxígeno, una de las mayores de la tabla periódica. Pero también es posible utilizar las sales ya que estas pueden separarse en sus iones constituyentes por disolución, por medio de elevadas temperaturas, mediante campos eléctricos, etc. Asimismo, es posible utilizar otros compuestos, incluyendo algunos orgánicos.

Cuando la producción de los iones metálicos de transición a partir de los precursores elegidos requiera las mismas condiciones (atmósfera, temperatura, etc) que las existentes en el interior del horno, los precursores pueden ser colocados directamente en las proximidades de las materias primas que generan las fibras (el aluminio y la sílice).

Cuando estos precursores son colocados en el interior de la cámara de crecimiento de las fibras, y el horno es calentado hasta la temperatura de crecimiento, estos precursores generan los iones necesarios para el dopaje de las fibras de corindón.

### 2.- Utilización de zonas a distintas temperaturas

A veces, para generar los iones metálicos los precursores mencionados necesitan una temperatura diferente a la temperatura a la que se generan las fibras de  $\alpha$ -alúmina que se pretenden dopar (1300-1550°C). La primera alternativa que proponemos consiste en utilizar sistemas capaces de proporcionar temperaturas distintas en distintos puntos del horno, empleando hornos donde es posible establecer distintas zonas con temperaturas diferentes. La segunda alternativa consiste en emplear una cámara aislada donde el precursor es calentado a una temperatura específica y luego arrastrada a la cámara donde las fibras de alúmina están creciendo. Para este transporte, lo más adecuado es emplear una corriente de argón. Como tercera alternativa, es posible realizar un calentamiento específico del precursor empleando un sistema focalizador de calor, por ejemplo un láser.

## ES 2 204 291 B2

### 3.- Utilización de técnicas de implantación iónica

Existen multitud de aplicaciones para las que se han desarrollado técnicas que consiguen la producción de iones metálicos mediante fuertes campos eléctricos. Todas estas técnicas son aprovechables en el procedimiento de dopaje de las fibras. De este modo, los iones necesarios pueden ser generados por técnicas de CVD, de sputtering, etc. También en este caso puede separarse en dos alternativas, considerando por separado el caso que estas técnicas se realicen dentro del horno donde se producen las fibras, o fuera. En este último caso, las especies generadas deben ser arrastradas después, por ejemplo a través de una corriente de argón, hasta la zona de crecimiento de las fibras.

### 4.- Por disolución de las sustancias en un medio adecuado

Muchos de los precursores descritos son solubles en medios acuosos, ácidos o básicos (generalmente ácidos). Una vez disueltos, se produce la separación iónica del compuesto precursor. Si se hace borbotea a través del ácido una corriente de gas, por ejemplo argón, este arrastra unas pocas partes por millón del líquido, transportando los iones metálicos a la cámara donde crecen las fibras. Este arrastre del líquido puede llevarse a cabo también mediante un Venturi, un dispositivo atomizador que permite mayor control sobre la cantidad de líquido que se introduce en la cámara del horno.

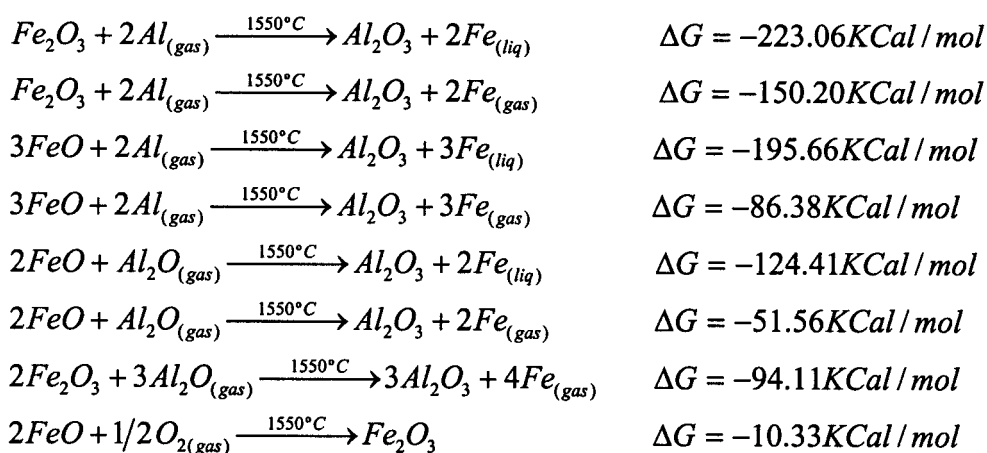
Describimos a continuación como partiendo de un óxido, pueden obtenerse fibras de alúmina dopadas con metales de transición. La elección del óxido adecuado resulta de la mayor importancia para la formación de fibras dopadas debido a que muchos de estos óxidos son también de carácter refractario, como se describe en la Tabla 3, y por tanto permanecen estables hasta temperaturas elevadas, salvo que reaccionen con alguna de las especies presentes en el horno, que son básicamente  $Al_2O_3$ ,  $AlO$ ,  $SiO$ ,  $Al$  y  $Si$ .

TABLA 3

Metales	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C
$Cr_2O_3$	2435	4000
$Fe_2O_3$	1565	2750

Las reacciones químicas entre las especies gaseosas presentes en el horno y los óxidos pueden ser muy diversas. Sin pretender hacer un análisis exhaustivo de todas las posibilidades, las describimos de forma diferenciada según el dopaje pretendido.

Considerando los zafiros (que necesitan hierro en la estructura de la alúmina), son relevantes todas las reacciones que produzcan  $Fe_{(gas)}$ , o bien  $Fe_{(liq)}$  que, por presión de vapor, dará nuevamente como resultado  $Fe_{(gas)}$ . Consideraremos las siguientes posibilidades:



Considerando los rubís (que necesitan Cr), las posibilidades son más reducidas, siendo la más adecuada el empleo de  $CrO_3$ . El  $CrO_3$  tiene un punto de fusión bajo ( $196^\circ C$ ), y además se descompone a  $400^\circ C$ , perdiendo oxígeno y generando  $Cr^{+3}$ .



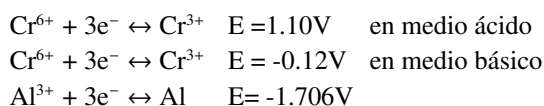
5

Hay que tener en cuenta que cualquier óxido en el cual el metal esté presente con una valencia inferior a la necesaria no proporcionará las propiedades deseadas a la alúmina. Sin embargo, si el óxido (como el  $\text{CrO}_3$ , en el que tenemos  $\text{Cr}^{+6}$ ) tiene una valencia superior a la necesaria, puede ser reducido por el Al presente en la atmósfera del

10

horno, generando el  $\text{Cr}^{+3}$ , necesario para la formación de rubí. Confirmándose por el cálculo directo a través de los

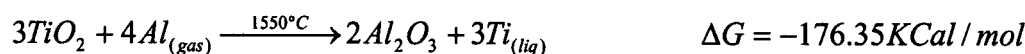
potenciales redox.



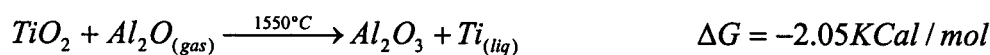
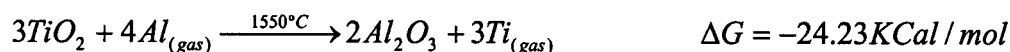
15

Para el caso del resto de los metales seleccionados, se muestran a continuación alguna de las reacciones involucradas, que justifican la aparición de los iones metálicos adecuados en la atmósfera del horno, por reacción de los óxidos con las especies gaseosas presentes en la cámara de crecimiento de las fibras.

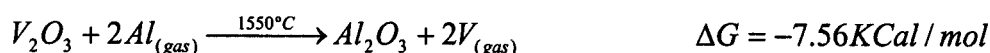
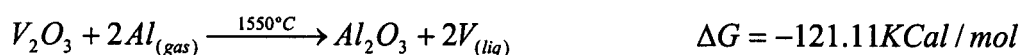
20



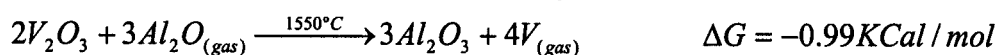
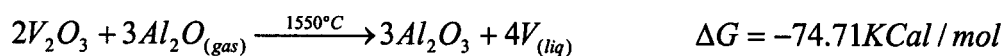
25



30



35



#### Ejemplo 1

40

En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de polvo de sílice finamente molido, por debajo de  $63 \mu\text{m}$ , con un 10% de níquel en polvo con tamaño de partícula también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro, enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor (Figura 1). Dicha Figura 1 muestra esquemáticamente el montaje descrito a continuación, para producir fibras dopadas con Cr.

45

El crisol de alúmina tipo navicilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada, que posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en  $0.2 \text{L/min}$  durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borbotador lleno de agua que permite asegurar una presión de Ar superior a 1 atm en el interior de la cámara del horno. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de  $1550^\circ\text{C}$  con una rampa de subida de  $10^\circ\text{C/min}$ . Entonces se corta el flujo de gas, manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a  $10^\circ\text{C/min}$ .

50

Al mismo tiempo se prepara un tubo de ensayo con 2 g de  $\text{CrO}_3$ , colocado en un baño a temperatura de  $250^\circ\text{C}$  y conectado por su extremo al tubo que transporta el gas hasta el horno. El  $\text{CrO}_3$  se licua y, por efecto Venturi, algunas moléculas son arrastradas hacia el interior del horno. Al atravesar una zona de temperatura  $>400^\circ\text{C}$ , el  $\text{CrO}_3$  se descompone. Posteriormente, al llegar a la cámara del horno donde crecen las fibras el  $\text{Cr}^{6+}$  reacciona con el  $\text{Al}_{(\text{gas})}$  presente originando  $\text{Cr}^{3+}$  que entra en las gotas del crecimiento VLS. Siguiendo este procedimiento aparecen en el crisol de forma generalizada fibras de rubí de color rojo (Figura 2).

60

#### Ejemplo 2

En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de polvo de sílice finamente molido, por debajo de  $63 \mu\text{m}$ , con un 10% de níquel, un 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un 10% de  $\text{TiO}_2$ , también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor.

65

La Figura 3 muestra un esquema de uno de los montajes utilizados para la producción de zafiros. Un crisol de

## ES 2 204 291 B2

alúmina tipo navecilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada. Este horno posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borboteador lleno de agua que permite asegurar una presión de Ar en el interior de la cámara del horno ligeramente superior a 1 atm. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de 1550°C con una rampa de subida de 10°C/min. Entonces se corta el flujo de gas manteniendo estanco el interior del horno y establece la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a 10°C/min. Después de un ciclo térmico aparecen fibras de intenso color azul-zafiro en el crisol (Figura 4).

### Ejemplo 3

La Figura 5 representa un esquema del montaje. En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de sílice finamente molida ( $<63 \mu\text{m}$ ) con un 5% de níquel en polvo con tamaño de partícula también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor. El crisol de alúmina tipo navecilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada. Este horno posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borboteador lleno de agua. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de 1550°C con una rampa de subida de 10°C/min. Al alcanzarse dicha temperatura de meseta se corta el flujo de gas manteniendo estanco el interior del horno y establece la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a 10°C/min.

Al mismo tiempo, se coloca acetil acetato de Cr ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ), o bien una mezcla estequiométrica de  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  con  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ , en el interior de una cámara de deposición química en fase vapor (CVD). Esta cámara se sitúa en el camino de la corriente de gas entrante en el horno de alúmina de modo que los iones generados por CVD son arrastrados hacia el horno. De este modo se emplea el Ar tanto para el proceso de CVD como para el transporte de los iones hasta el horno.

A presión atmosférica, se ha encontrado que la temperatura óptima es de unos 195°C. En el caso de emplear la mezcla de  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  con  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$  esta temperatura significa que el  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  se encuentra disuelto en  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$  líquido. Siguiendo este procedimiento, fibras de rubí aparecen de forma generalizada en el crisol.

## ES 2 204 291 B2

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas **caracterizado** por la obtención de fibras de  $\alpha$ -alúmina puras, mediante un mecanismo de VLS (Vapor-Líquido-Sólido) generado por reacción de polvo de sílice con aluminio metal en un horno, con la incorporación de especies metálicas de transición en la atmósfera de dicho horno.
- 10 2. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando la especie metálica de transición incorporada es  $\text{Cr}^{3+}$ , se obtienen fibras de rubí.
- 15 3. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando las especies metálicas de transición incorporadas son  $\text{Fe}^{2+,3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , se obtienen fibras de zafiro.
- 20 4. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando las especies metálicas de transición incorporadas son mezclas adecuadas de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , se obtienen fibras de variedades cristalinas semipreciosas.
- 25 5. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las especies metálicas de transición en la atmósfera pueden ser generadas a partir de los metales, sus óxidos, sales, o compuestos orgánicos que las contengan.
- 30 6. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias, descritas en la reivindicación anterior, por disolución en un medio líquido, ácido o básico, transportándose este líquido al horno por borboteo de un gas a su través, por evaporación, o por atomización de dicho líquido y posterior arrastre.
- 35 7. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por reacción con las especies gaseosas existentes durante el crecimiento VLS de fibras de  $\alpha$ -alúmina.
- 40 8. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por reacción por descomposición a altas temperaturas.
- 45 9. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por CVD, deposición en fase vapor, o por técnicas de implantación iónica.



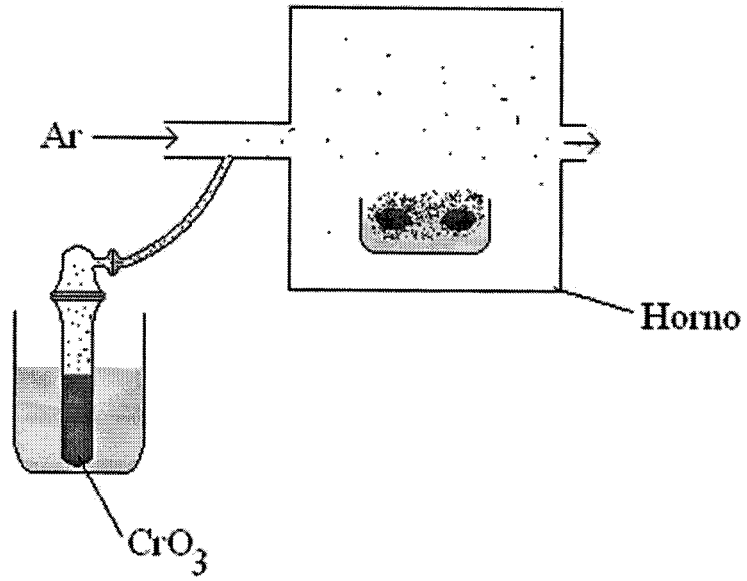


Figura 1

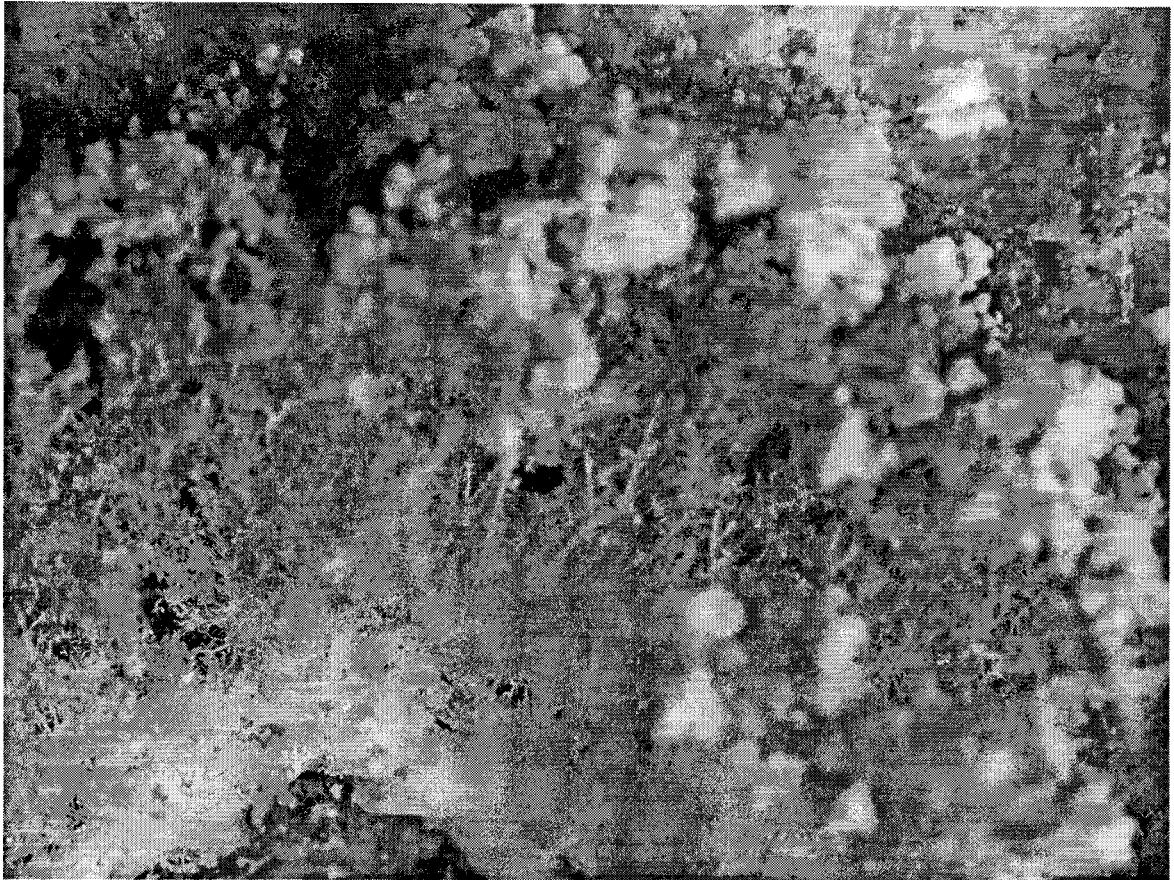


Figura 2

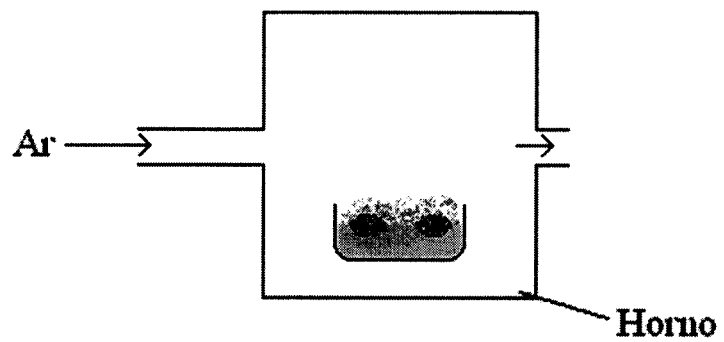


Figura 3

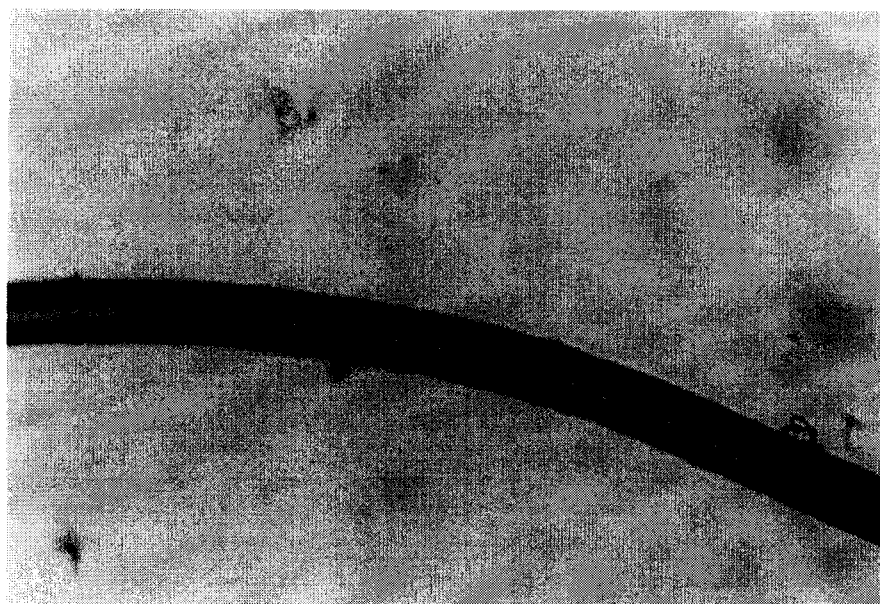


Figura 4

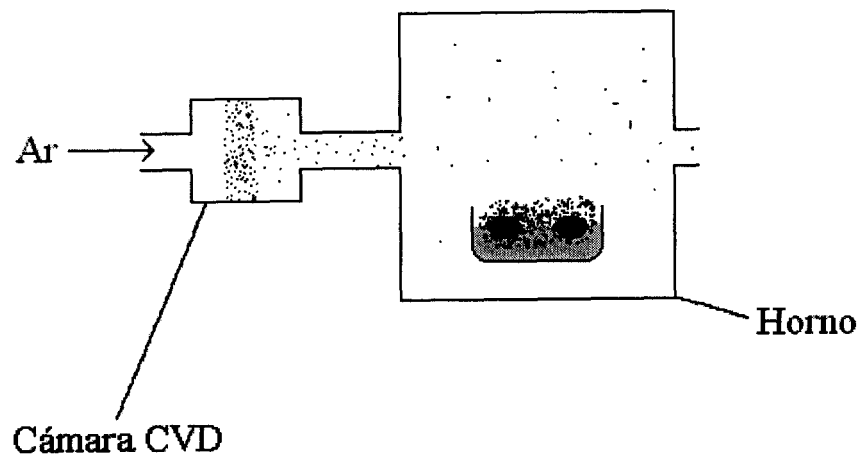


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 204 291

② Nº de solicitud: 200201470

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2002

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01F 7/42, 7/02

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2182684 A (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.03.2003, todo el documento.	1-9
A	ES 2146506 A (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.08.2000, todo el documento.	1-9
A	US 3514256 A (KENNETH L. BERRY) 26.05.1970, todo el documento.	1-9

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

26.02.2004

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/1