[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C03B 8/02
C03B 37/016

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804898.1

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1108996C

[22] 申请日 1998.3.10 [21] 申请号 98804898.1

[30] 优先权

[32] 1997. 3.10 [33] KR [31] 1997/7974

[86] 国际申请 PCT/KR98/00045 1998.3.10

[87] 国际公布 WO98/40318 英 1998.9.17

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.8

[71] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 白永珉 尹瑛植 金善旭 全明喆

[56] 参考文献

CN87107444A 1988.06.22 C03B33/14

US4419115 1983.12.06 C03B8/02

US4605428 1986.08.12 C03B8/02

US5250096 1993.10.05 C03B37/016

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

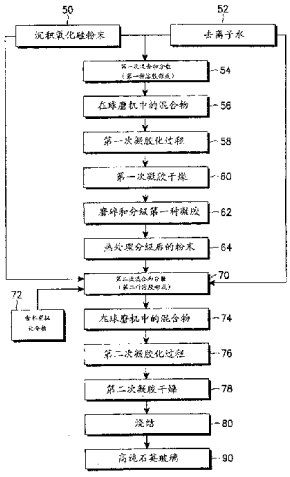
代理人 王 勇 张志醒

权利要求书 6 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称 采用溶胶－凝胶法制备高纯石英玻璃的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种采用溶胶—凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，在该方法中，通过将约 100 份重量的沉积二氧化硅粉末与约 100—300 份重量去离子水混合而形成第一种溶胶。 将第一种溶胶凝胶化、干燥、粉末化并且热处理。 通过将经过热处理的第一种凝胶与约 100—200 份重量去离子水以及约 20—50 份重量未经过热处理的原始沉积二氧化硅粉末混合而形成第二种溶胶。 将第二种溶胶凝胶化、干燥并烧结，由此形成高纯石英玻璃。



ISSN1008-4274

1.一种高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将约100份重量的沉积二氧化硅粉末与约100－300份重量去离子水混合而形成第一种溶胶；

将第一种溶胶凝胶化、干燥、粉末化并且热处理；

通过将经过热处理的第一种凝胶与约 100－200 份重量去离子水以及约 20－50 份重量未经过热处理的原始沉积二氧化硅粉末混合而形成第二种溶胶；以及

将第二种溶胶凝胶化、干燥并烧结，由此形成高纯石英玻璃。

2.权利要求 1 的方法，它在所说的将第二种溶胶凝胶化、干燥并烧结之前还进一步包括用第二种溶胶填充管形模具。

3.一种高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水在球磨机中混合而形成第一种均匀混合的溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在干燥器中干燥；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨并且分级，将第一种凝胶转变成干燥二氧化硅粉；

将该粉末热处理；

将经过热处理的粉末与水混合以形成一种中间混合物，将该混合物混合，并且通过在球磨机中与聚乙烯醇混合以形成所获得的混合物；

通过将所获得的混合物与沉积二氧化硅粉、去离子水和氟化铵在球磨机中混合而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶干燥以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

在室温下将该管状凝胶干燥；以及

采用氯气由干燥的管状凝胶中除去水分，以及采用氦气从干燥的管状凝胶中除去氯，并且在玻璃熔点或低于玻璃熔点的较高温度下烧结该凝胶。

4.一种采用溶胶－凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以 1：1－1：3 重量比混合，并且将该第一种溶胶与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合达约 24 小时而形成第一种均匀混合的溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在 120℃温度下、在干燥器中干燥约 24 小时而产生干燥的二氧化硅；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨成磨细的二氧化硅并且将磨细的二氧化硅粉过 20 目筛分级以产生一种粉末，从而由干燥的凝胶形成粉末；

将该粉末在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 600－1100℃温度下热处理约 1 小时；

将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 重量比混合以形成一种中间混合物，将该混合物混合约 15 分钟，并且通过在球磨机中与 20 克聚乙烯醇和 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时；

通过将所获得的混合物与 400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵在球磨机中混合 6 小时而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶凝胶化约 48 小时、在 80％相对湿度下、在 25℃下干燥该管状凝胶 2－3 天以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

将该管状凝胶在 80％相对湿度下干燥约 10 天，在 30℃下干燥约 24 小时，在约 40℃下干燥约 24 小时，约 50℃下干燥约 24 小时，在升温速度为 100℃/小时的热处理炉中、在 900℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水份和有机物达约 5 小时；以及

采用氯气、在约 600－1100℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水分，并且采用氦气除去凝胶中的剩余氯，以及将干燥的凝胶在 1300℃和玻璃熔点之间烧结。

5.一种采用溶胶－凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水在球磨机中混合而形成第一种均匀混合的溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在干燥器中干燥而将第一种凝胶转变成干燥的二氧化硅；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨并且分级，将干燥的二氧化硅形成粉末；

将该粉末热处理；

将经过热处理的粉末与水混合以形成一种混合物，将该混合物混合，在球磨机中混合该混合物，并且通过向该混合物中加入聚乙烯醇以形成所获得的混合物；

通过将所获得的含有聚乙烯醇的混合物与沉积二氧化硅粉、去离子水和氟化铵在球磨机中混合而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶干燥以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

在室温下将该管状凝胶干燥；以及

采用氯气由干燥的管状凝胶中除去水分，以及采用氦气从干燥的管状凝胶中除去氯，并且在等于或低于玻璃熔点的较高温度下烧结该干燥的管状凝胶。

6.一种采用溶胶－凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以 1∶1－1∶3 重量比混合，并且将该第一种溶胶与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时而形成第一种均匀混合的溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在 120℃温度下、在干燥器中干燥约 24 小时而制得干燥的二氧化硅；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨以产生磨细的二氧化硅并且将磨细的二氧化硅粉过 20 目筛分级以产生一种粉末，从而由干燥的二氧化硅形成粉末；

将该粉末在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 600－1100℃温度下热处理约 1 小时；

将经过热处理的粉末与水以 1∶1.2 重量比混合以形成一种中间

混合物，将该混合物混合约 15 分钟，并且通过在球磨机中与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时并且通过向该中间混合物中加入 20 克聚乙烯醇而形成所获得的混合物；

通过将所获得的含有聚乙烯醇的混合物与 400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵在球磨机中混合约 6 小时而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶凝胶化约 48 小时、在 80％相对湿度下干燥该管状凝胶约 23 天以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

将该管状凝胶在 80％相对湿度下干燥约 10 天，在 30℃下干燥约 24 小时，在约 40℃下干燥约 24 小时，约 50℃下干燥约 24 小时，在升温速度为 100℃/小时的加热炉中、在 900℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水份和有机物达约 5 小时，由此形成干燥的凝胶；以及

采用氯气、在约 600－1100℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水分，并且采用氦气除去凝胶中的剩余氯，以及将干燥的凝胶在 1300℃和玻璃熔点之间烧结。

7.一种采用溶胶－凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水在球磨机中混合而形成第一种均匀混合的溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在干燥器中干燥而形成干燥的二氧化硅；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨并且分级，将干燥的二氧化硅形成粉末；

将该粉末热处理；

将经过热处理的粉末与水混合以形成一种混合物并将该混合物混合；

通过将该混合物与聚乙烯醇、沉积二氧化硅粉、去离子水和氟化铵在球磨机中混合而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶干燥以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

在室温下将该管状凝胶干燥以形成干燥的凝胶；以及

采用氯气由干燥的管状凝胶中除去剩余的水分，以及采用氦气从干燥的管状凝胶中除去氯，并且在等于或低于玻璃熔点的较高温度下烧结该干燥的管状凝胶。

8.一种采用溶胶－凝胶法的高纯石英玻璃制备方法，它包括下列步骤：

通过将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以 1：1－1：3 重量比混合以形成一种均匀的第一种混合物，并且将该第一种混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合 24 小时而形成第一种溶胶；

将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；

将第一种凝胶在 120℃温度下、在干燥器中干燥约 24 小时而制得干燥的二氧化硅；

通过将经过干燥的二氧化硅研磨以产生磨细的二氧化硅并且将磨细的二氧化硅粉过 20 目筛分级以产生一种粉末，从而由干燥的二氧化硅形成粉末；

将该粉末在升温速度为 300℃/小时的加热炉中、在 600－1100℃温度下热处理约 1 小时；

将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 重量比混合以形成第二种混合物，将该混合物混合约 15 分钟；

通过将第二种混合物与约 20 克聚乙烯醇、400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵混合而形成所获得的混合物，并且将所获得的混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时而形成第二种溶胶；

通过将第二种溶胶倒在模具中、将第二种溶胶凝胶化约 48 小时、在 80％相对湿度下、在 25℃下干燥该凝胶 2－3 天以及由第二种溶胶中除去模具而形成管状凝胶；

将该管状凝胶在 80％相对湿度下干燥约 10 天，在 30℃下干燥约 24 小时，在约 40℃下干燥约 24 小时，约 50℃下干燥约 24 小时，在升温速度为 100℃/小时的热处理炉中、在 900℃下由干燥的管状凝胶中除去剩余的水份和有机物达约 5 小时；以及

采用氯气、在约 600－1100℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水

分，并且采用氦气除去凝胶中的剩余氯，以及将干燥的管状凝胶在1300℃-玻璃熔点之间烧结。

采用溶胶－凝胶法制备高纯石英玻璃的方法

一般说来，本发明涉及溶胶－凝胶法，更具体地说，本发明涉及采用溶胶－凝胶法制备含有高纯、高密度石英的石英玻璃管的技术。

通常，人们已经提出了多种制备高石英含量的玻璃制品的方法，例如 D.W.Johnson 等在 Fabrication of Sintered High-Silica Glasses,US4419115 中所说的单分散和双分散工艺,以及 D.W.Johnson 等在 Sintered High-Silica Glass and Articles Comprising Same,US4605428 中所说的工艺。高石英含量的使用包括在制备光纤中用作预制件的玻璃棒的制备，如 F.Kirkbir 等人在 US5254508，名为“形成掺锗石英玻璃棒的溶胶－凝胶法”，以及用于通过溶胶－凝胶法制备光纤的过程中的二级包皮管的制备。由于在该过程中在颗粒之间会形成非常细的孔隙，仅采用沉积石英粉末而制得的石英玻璃在干燥过程中容易破裂，因此，该工艺没有得到广泛的应用。虽然溶胶－凝胶法可以以明显低于其它工艺的成本制造玻璃产品，但是 N.Matsuo 等人在 US 专利 4680046（名称为“a Method of Preparing Preforms for Optical Fibers”）中已经指出难以获得尺寸大到足以用作光纤预制件的玻璃产品。采用硅烷氧化物的溶胶－凝胶法可以确保化学纯度，同时在成分的选择上具有一定的灵活性，从而提供均匀、透明的玻璃体。但是，这些玻璃体势必具有无法接受的高收缩率（即超过 60％），这使得在需要较长的二级包皮管（即长度超过 90 厘米）来制备光纤时难以采用这种玻璃体。

在这些由沉积二氧化硅颗粒制备石英玻璃管的常规工艺中，通过将细的沉积二氧化硅颗粒分散在水中以形成第一种溶胶，以防止破裂。而后使第一种溶胶凝胶化并干燥。通过将干燥的第一种溶胶研磨并分级而获得二氧化硅粉末。通过热处理该二氧化硅粉末并且将经过热处理的二氧化硅粉末重新分散在水中而形成第二种溶胶。将该第二种溶胶凝胶化，干燥并且烧结。但是，已经发现这种工艺会大大降低粉末的填充速度，因此由于石英玻璃管是通过分散、凝胶化、干燥、粉末化、热处理、再分散、再凝胶化、干燥和烧结沉积二氧化硅而形成，这种工艺通常不适用于在干燥过程中降低收缩率。实质上，这些

工艺仅仅是将由第一种凝胶获得的二氧化硅粉末重新分散在水中，以形成第二种溶胶，这是一种例如可以在 the Sol-gel Method of Making Multicomponent Glass, US5250096(A. J. Bruce 等人）中发现的技术。此外，正如 Bruce 5250096 所说，通常由这些工艺制得的玻璃体还需要做进一步处理。

本发明的一个目的在于提供一种经过改进的制造石英玻璃的方法。

本发明另一个目的在于提供制备较长玻璃体的方法。

本发明另一个目的在于提供一种可以使玻璃体在制造过程中的收缩达到最小的溶胶－凝胶法。

本发明另一个目的在于提供一种在制造高密度、高纯度石英玻璃的过程中采用原始沉积二氧化硅粉末的方法。

本发明的另一个目的在于一种制备具有高密度和高纯度的石英玻璃的方法，它通过在二次溶胶形成过程中加入原始沉积二氧化硅粉末。

本发明的进一步的目的在于提供具有高密度和高纯度的石英玻璃的方法，它通过在二次溶胶形成过程中加入原始沉积二氧化硅粉末，而后进行第二次凝胶过程。

本发明进一步的目的在于提供可以使干燥的二氧化硅凝胶管的破裂达到最低同时通过增加二氧化硅颗粒中的孔隙尺寸而增加填充速度的高纯石英玻璃制造工艺。

这些和其它一些目的可以根据本发明的原理采用溶胶凝胶法制备高纯石英玻璃而达到。可以通过将约 100 份重量的沉积二氧化硅粉末与约 100－300 份重量去离子水混合而形成第一种溶胶。将第一种溶胶凝胶化、干燥、粉末化并且热处理。而后通过将经过热处理的第一种凝胶与约 100－200 份重量去离子水以及约 20－50 份重量未经过热处理的原始沉积二氧化硅粉末混合而形成第二种溶胶。而后将第二种溶胶凝胶化、干燥并烧结。由此形成高纯石英玻璃。

通过下列详细描述同时结合考虑附图可以更好地理解本发明，由此可以更完整地解本发明以及明显看出本发明的许多优点，在该附图中，类似的考虑符号表示相同或类似的部分。

图 1 是采用溶胶－凝胶法制备石英玻璃的常规工艺的流程图；

图 2 是根据本发明的原理采用溶胶－凝胶法制备高纯石英玻璃的工艺流程图；

图 3 表示根据本发明的实施方案的高纯石英玻璃的远红外光谱；以及

图 4 是根据本发明的原理采用溶胶－凝胶法制备高纯石英玻璃的另一种方法。

如图 1 中所示，在常规的由沉积二氧化硅颗粒制备石英玻璃管的工艺中，通过将沉积的石英细颗粒 10 分散在去离子水 20，由此产生分散液 30（即第一种溶液）而形成第一种溶胶，以防止破裂。顺便解释一下，溶胶是一种流体胶体系统，如固体颗粒的分散液（例如沉积的二氧化硅颗粒在液体胶体溶液中），而凝胶是一种固体形式超过溶胶的胶体，也就是说，是通过使溶胶以多种方式聚集而形成的或多或少的刚性系统。而后将第一种溶胶在步骤 32 中凝胶化并且在步骤 34 中干燥。通过将经过干燥的第一种溶胶磨碎并分级而在步骤 36 中获得二氧化硅粉末。而后通过在步骤 38 中热处理二氧化硅粉末而形成第二种溶胶并且在步骤 40 中，将经过热处理的二氧化硅粉末再次分散在去离子水 42 中。将第二种溶胶在第二凝胶步骤 44 中凝胶化并且在步骤 46 中干燥。而后将该凝胶在步骤 48 中烧结，以形成石英玻璃 50。我们已经发现虽然这种工艺明显地降低了粉末中的填充速度，但是，由于石英玻璃管在这种工艺中是通过依次分散、凝胶化、干燥、粉末化以及热处理，而后仅仅重复该工艺的前面步骤再分散、再凝胶化以及干燥该凝胶并且随后烧结所制得的玻璃而制成的，因而在干燥过程中其收缩率的降低有限。

现在参见图 2，我们已经发现根据本发明的原理可以制得高纯度的石英玻璃，优选地是在步骤 54 中将约 7－40 纳米含有高密度石英的沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水 52 以 1：1－1：3 的重量比在高剪切混合机中混合，而后在步骤 56 中通过球磨机形成第一种均匀混合的溶胶。高纯石英玻璃有时可以定义为至少含有 85 摩尔二氧化硅。将第一种溶胶在步骤 58 中凝胶化并且在步骤 60 中干燥预定的时间。经过干燥的第一种溶胶通过在步骤 62 中磨细并分级而变成粉末。通过在约 600℃或更高的温度下热处理粉末达约 0.5-4 小时，将粉末颗粒在步骤 64 中长大同时聚集。

通过将在步骤 64 中制得的长大的颗粒以与第一种溶胶相同的方式再分散，由此形成第二种溶胶。在形成第二种溶胶的过程中，在步骤 70 中，将基于经过热处理的二氧化硅粉末（在步骤 64 中制得）重量为 20－50％重量原始沉积二氧化硅粉末 50 加入到在步骤 64 中制得的长大的粉末中并与其混合，以填充长大的颗粒中的孔隙。此时优选地以适当的数量向该混合物中加入含水的有机化合物 72，如聚乙烯醇，以防止破裂。而后将第二种凝胶倒入所需形状的模具中（如管子），在步骤 76 中在模具中凝胶化并且在步骤 78 中干燥预定的时间。在步骤 78 中的干燥通过氯化经过干燥的凝胶基质，即通过将该基质向氯气暴露而在大约 600－1000℃的温度下由干燥的凝胶中除去水分（和羟基基团）。通过用氦气吹扫该基质而由该基质中除去剩余的氯。而后将经过干燥的第二溶胶在步骤 80 中在 1350℃和玻璃熔点之间的温度下烧结成透明玻璃。由此制得高纯度的石英玻璃 90。

在下文中将针对最佳的实施方案来描述根据本发明的原理的制备高纯石英玻璃的方法。

实施方案 1

将 2000 克比表面积为 50 平方米/克的沉积二氧化硅粉末与 6000 克去离子水混合，由此形成含有约 25％重量二氧化硅的第一种溶胶。为了获得均匀的第一种溶胶，该混合过程是通过加入 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球而在球磨机中以约 90 转/分钟的速度进行约 24 小时。而后将第一种溶胶凝胶化，并且在干燥器中在 120℃下将水份从凝胶中蒸发约 24 小时。将经过干燥的二氧化硅磨碎，并且通过目筛分级，在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 1100℃下热处理 1 小时。将经过热处理的粉末与水以 1∶1.2 的重量比混合约 15 分钟并且与另外 20 克聚乙烯醇在球磨机中、在与形成第一种溶胶相同的条件下混合约 24 小时，由此形成第二种溶胶，而后将由此形成的第二种溶胶与 400 克没有经过热处理的沉积二氧化硅粉末、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵在球磨机中混合约 6 小时。将该溶胶倒入模具并且凝胶化约 24 小时，在这里，该模具是由特氟隆形成并且分成上部、下部、管形外部和中央棒。由该模具形在的物体的尺寸为约 35 纳米内径、71 纳米外径和 1.3 米长。而后取出中心棒并且将模具中的溶胶在室温和约 80％相对湿度下干燥约 2－3 天。而后取下模具并且

将管形凝胶在80%相对湿度下干燥约10天。将该管形凝胶在30℃下干燥约24小时、在约40℃下干燥约24小时，而后在50℃下干燥约24小时。然后通过将该凝胶在升温速度约为100℃/小时的热处理炉中、在约900℃下加热约5小时而从干燥的凝胶中除去剩余的水份和有机物。然后将经过热处理的凝胶在炉中、在氦和氯气气氛中分级，由此形成高纯石英玻璃管。在这里，脱羟基过程和分级过程分别是在约600－1000℃下进行约5小时以及在约1400℃下进行约1小时。

因此，由该工艺制得的高纯玻璃在3400cm^{-1}或更高波长下的红外（IR）透过率用沿曲线B作图的结果表示，它们基本上高于常规石英玻璃的，后者如沿图3中曲线A所作的测定结果表示。由该结果可以看出根据本发明的原理制得的石英玻璃比用常规工艺制得的石英玻璃更透明并且具有更低的OH含量。

实施例1

为了进行对比，以与实施方案1相同的方式制备相同形状的石英玻璃管作为对比例子，其不同之处在于在形成第二溶胶过程中没有加入原始二氧化硅粉末。对比实施例1和实施方案1的收缩率测定结果如下：

对比实施例1	溶胶尺寸	干燥的凝胶尺寸	最终烧结体的尺寸
	70mm	61mm	46mm
		收缩率:12.9%	收缩率: 24.6%
	最终烧结体由第一溶胶的总收缩率: 34.2%		
实施方案1	溶胶尺寸	干燥凝胶的尺寸	最终烧结体的尺寸
	70mm	63mm	48mm
		收缩率: 10.0%	收缩率: 23.8%
	最终烧结体由第一溶胶的收缩率: 31.4%		

本发明的玻璃管可以用作二级包皮管，以制备光纤或其它玻璃产品，例如通过采用不同的模具可以以相同的方法制备光学透镜。

实施方案2

在第一种实施方案中，将经过热处理的粉末与水以1：1.2的重量比混合，混合约15分钟并且在球磨机中与另外的20克聚乙烯醇混合，以形成第二溶胶，如图2所示。图4表示图2所示的工艺的改进方案，用于形成第二种凝胶，作为由本发明的工艺形成的第二种实施

方案。将由步骤 64 产生的经过热处理粉末与水以 1：1.2 的重量比混合，混合约 15 分钟，在步骤 74 中与另外 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时，而后与另外 20 克聚乙烯醇在球磨机中混合。随后的模具成形、第二次凝胶、干燥和烧结以与第一种实施方案相同的方式进行。因此，可以制得优异的高纯石英玻璃。

实施方案 3

为了在第三种实施方案中采用如图 4 所示的工艺形成第二种溶胶，将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 的重量比混合，混合约 15 分钟，并且与约 20 克聚乙烯醇、400 克沉积二氧化硅粉末、400 克去离子水和 4.8 氟化铵混合。而后将所获得的混合物与另外的约 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以 90 转/分钟的速度混合约 24 小时，由此省去了第三球磨步骤。

实施例 2

将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以 1：1－1：3 的重量比混合，将该混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟混合约 24 小时而形成第一种均匀混合的溶胶；通过将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；将第一种凝胶在干燥器中、在 120℃下干燥约 24 小时；通过将经过干燥的二氧化硅磨碎并且将经过磨细的二氧化硅通过 20 目筛分级而由干燥的二氧化硅形成粉末，由此形成高纯石英玻璃体。将该粉末在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 600－1100℃下热处理 1 小时；将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 的重量比混合，并且该混合物混合约 15 分钟，与约 20 克聚乙烯醇和 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时。将所获得的混合物与 400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵在球磨机中混合约 6 小时，由此形成第二种溶胶，将第二种溶胶倒在模具中，将该溶胶凝胶化约 48 小时，将该凝胶在约 80％相对湿度下、在约 25℃下干燥约 2－3 天，以及由该溶胶中除去模具，由此形成管状凝胶。将该管状凝胶在 80％相对湿度下干燥约 10 天，在 30℃下干燥约 24 小时，在约 40℃下干燥约 24 小时，约 50℃下干燥约 24 小时，在升温速度为 100℃/小时的热处理炉中、在 900℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水份和有机

物达约 5 小时。然后采用氯气、在约 600－1100℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水分，并且采用氦气除去凝胶中的剩余氯。将该凝胶在1300℃和玻璃熔点之间烧结。

实施例 3

用溶胶－凝胶法，将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以1：1－1：3 的重量比混合，将该混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟混合约 24 小时而形成第一种均匀混合的溶胶，由此形成高纯石英玻璃体。通过将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；将第一种凝胶在干燥器中、在 120℃下干燥约 24 小时；通过将经过干燥的二氧化硅磨碎并且将经过磨细的二氧化硅通过 20 目筛分级而由干燥的二氧化硅形成粉末，将该粉末在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 600－1100℃下热处理 1 小时。将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 的重量比混合，并且将该混合物混合约 15 分钟，与约 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟的速度混合约 24 小时，并且向该混合物中加入约 20 克聚乙烯醇。将所获得的含有聚乙烯醇的混合物与 400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵在球磨机中混合约 6 小时，由此形成第二种溶胶，将第二种溶胶倒在模具中，将该溶胶凝胶化约 28 小时，将该凝胶在约 80％相对湿度下、在约 25℃下干燥约 2－3 天，以及由该溶胶中除去模具，由此形成管状凝胶。将该管状凝胶在 80％相对湿度下干燥约 10 天，在 30℃下干燥约 24 小时，在约 40℃下干燥约 24 小时，约 50℃下干燥约 24 小时，在升温速度为 100℃/小时加处理热炉中、在 900℃下由干燥的管状凝胶中除去水份和有机物达约 5 小时；并且采用氯气、在约 600－1100℃下由干燥的凝胶中除去剩余的水分，采用氦气除去凝胶中的剩余氯，并且将该凝胶在 1300℃－玻璃熔点之间烧结。

实施例 4

用溶胶－凝胶法，将沉积二氧化硅粉末与经过蒸馏的去离子水以1：1－1：3 的重量比混合形成均匀的第一混合物，将该第一混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以约 90 转/分钟混合约 24 小时而形成的第一种溶胶，由此形成另一种高纯石英玻璃体。通过将第一种溶胶凝胶化而形成第一种凝胶；将第一种凝胶在 120℃

下干燥约 24 小时；将经过干燥的二氧化硅磨碎以形成磨细的二氧化硅粉，从而由干燥的二氧化硅形成粉末，并且将经过磨细的二氧化硅通过 20 目筛分级以形成粉末。将该粉末在升温速度为 300℃/小时的热处理炉中、在 600－1100℃下热处理 1 小时；将经过热处理的粉末与水以 1：1.2 的重量比混合形成第二混合物，并且将该混合物混合约 15 分钟。将该第二种混合物与约 20 克聚乙烯醇、400 克沉积二氧化硅粉、400 克去离子水和 4.8 克氟化铵混合以形成第二种溶胶，将所获得的混合物与 16 公斤直径为 10 毫米的二氧化硅球在球磨机中以 90 转/分钟的速度混合约 24 小时。将第二种溶胶倒在模具中，将该溶胶凝胶化约 48 小时，将该凝胶在约 80％相对湿度下干燥约 2－3 天，以及由该溶胶中除去模具，由此形成管状凝胶。

在本发明的实施方案中所说的各种数据（如重量比、重量、温度和长度）均是举例说明，因此它们可以变化。

如上所说，采用根据本发明的原理的溶胶－凝胶法制备高纯石英玻璃的工艺具有多个优点，这是因为由本发明制得的石英玻璃管与常规的人工玻璃管相比，它可以以较低的成本制造，它具有较低的 OH 含量、较高的纯度和可比的或更好的质量。当采用该石英玻璃管来制造光纤时，可以获得非常便宜的高纯光纤。此外，可以通过以适当的比例将第一种经过热处理的粉末与原始沉积二氧化硅粉混合、加热该混合物并且在颗粒生长以后增加孔隙的尺寸，由此除去额外的破裂原因而防止破裂并且增加填充率。

尽管本发明已经针对其某些优选的实施方案进行了说明和描述，但是本领域内的技术人员应当明白在不脱离由所附的权利要求书所限定的本发明的精神与范围的基础上还可以在形状和细节上作出多种变化。

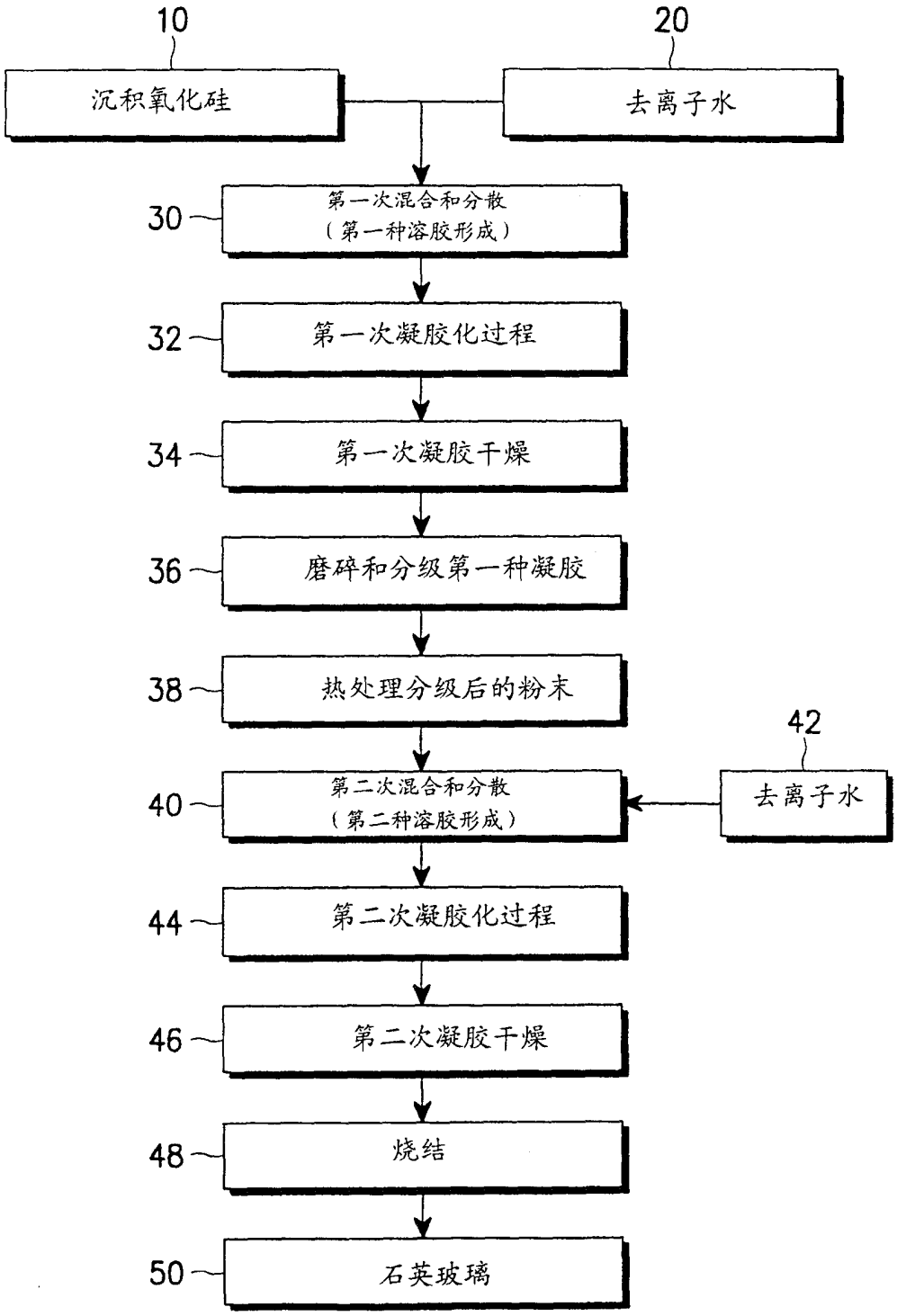

10
20
沉积氧化硅
去离子水
30
第一次混合和分散
（第一种溶胶形成）
32
第一次凝胶化过程
34
第一次凝胶干燥
36
磨碎和分级第一种凝胶
38
热处理分级后的粉末
42
40
第二次混合和分散
（第二种溶胶形成）
去离子水
44
第二次凝胶化过程
46
第二次凝胶干燥
48
烧结
50
石英玻璃

图1

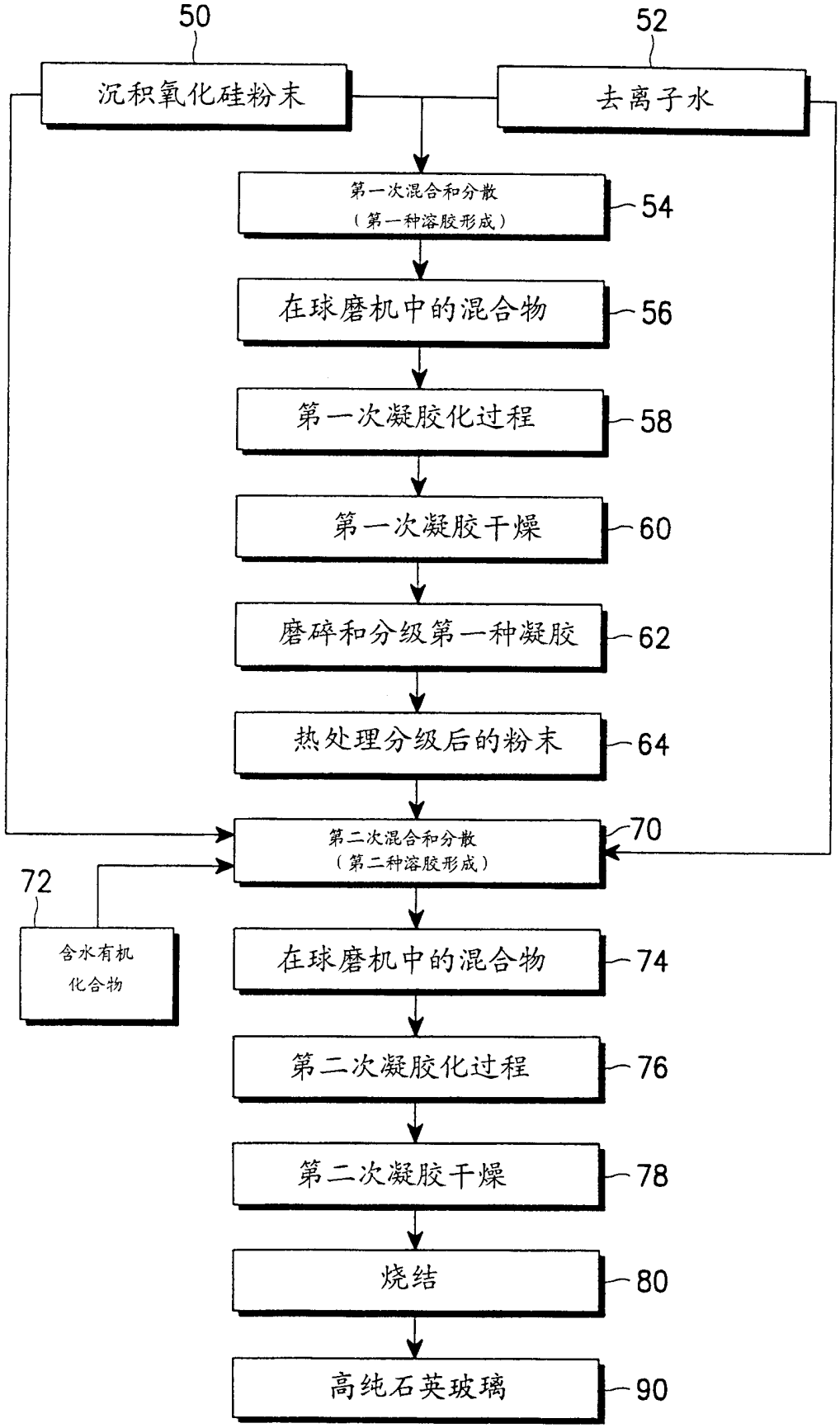

50
沉积氧化硅粉末
52
去离子水
第一次混合和分散
（第一种溶胶形成）
54
在球磨机中的混合物
56
第一次凝胶化过程
58
第一次凝胶干燥
60
磨碎和分级第一种凝胶
62
热处理分级后的粉末
64
第二次混合和分散
（第二种溶胶形成）
70
72
含水有机
化合物
在球磨机中的混合物
74
第二次凝胶化过程
76
第二次凝胶干燥
78
烧结
80
高纯石英玻璃
90

图2

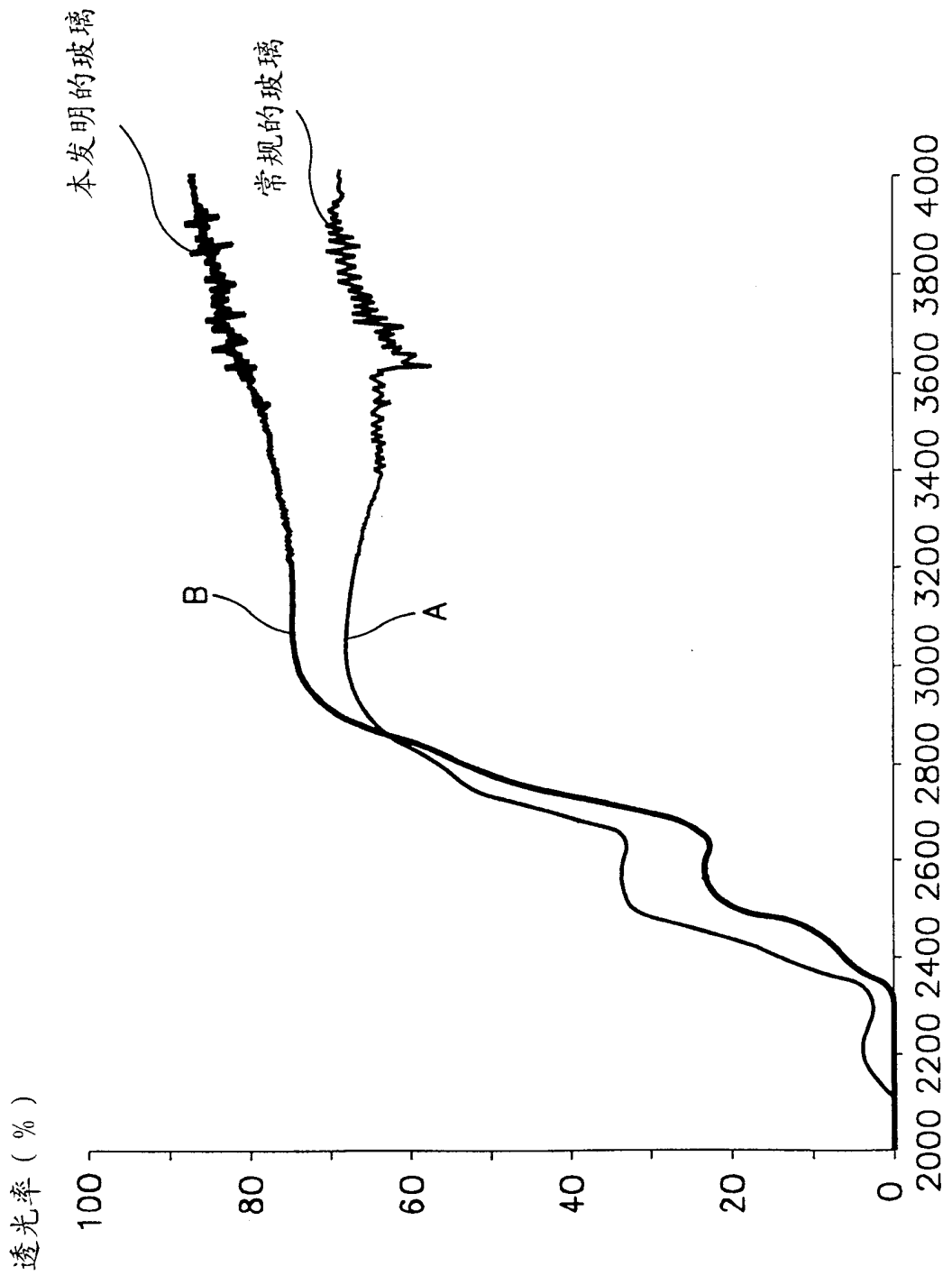

本发明的玻璃
常规的玻璃
B
A
透光率（%）
100
80
60
40
20
0
2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400 3600 3800 4000
波数(cm-1)

图3

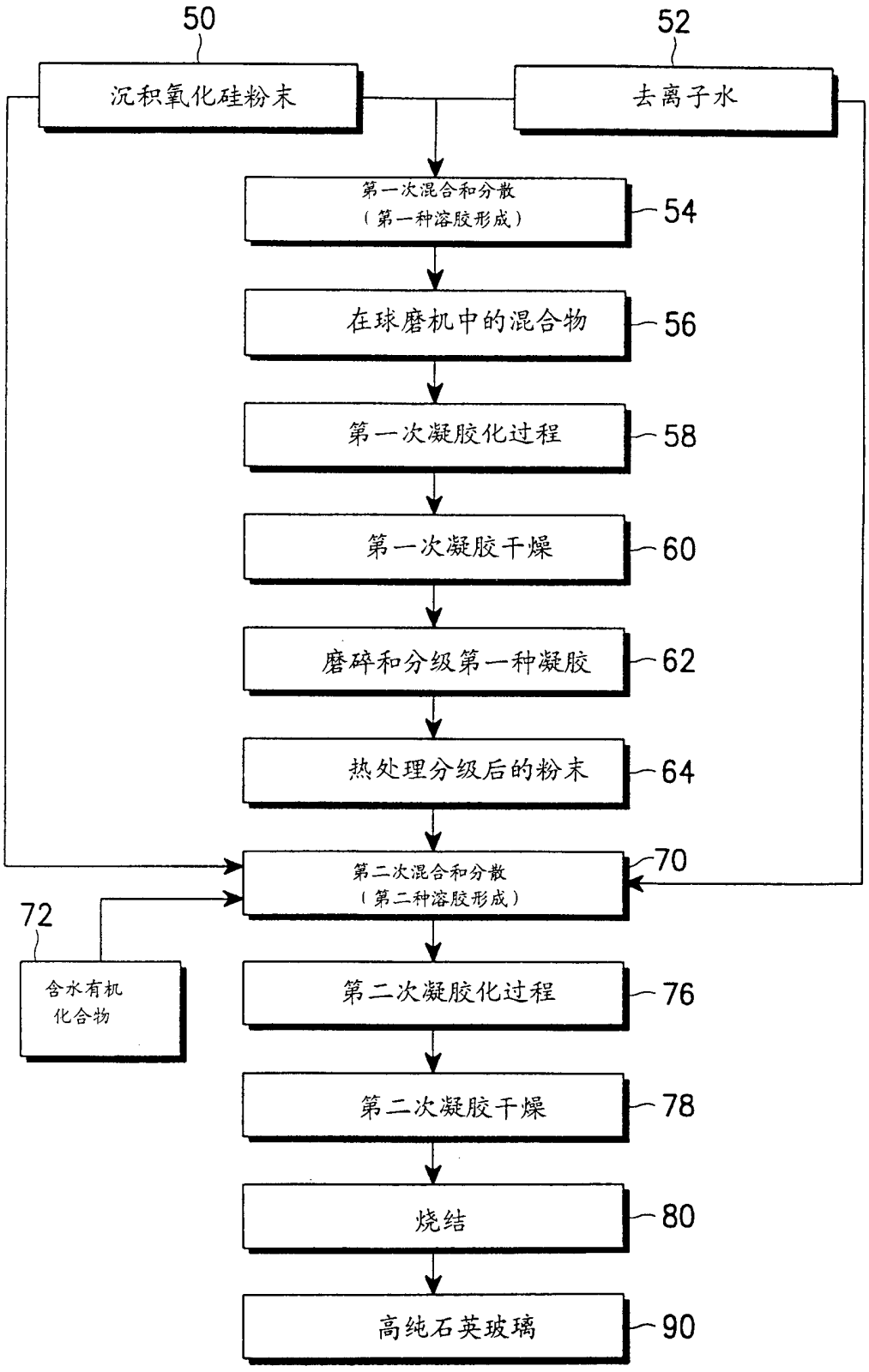

50
沉积氧化硅粉末
52
去离子水
第一次混合和分散
（第一种溶胶形成）
54
在球磨机中的混合物
56
第一次凝胶化过程
58
第一次凝胶干燥
60
磨碎和分级第一种凝胶
62
热处理分级后的粉末
64
第二次混合和分散
（第二种溶胶形成）
70
72
含水有机
化合物
第二次凝胶化过程
76
第二次凝胶干燥
78
烧结
80
高纯石英玻璃
90

图4