



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103946168 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201280057983.1

(22)申请日 2012.11.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103946168 A

(43)申请公布日 2014.07.23

(30)优先权数据

102011119339.5 2011.11.25 DE

61/569163 2011.12.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/073345 2012.11.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/076195 DE 2013.05.30

(73)专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 H.法比安 J.勒佩尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 石克虎 林森

(51)Int.Cl.

C03B 19/14(2006.01)

C03B 37/014(2006.01)

(56)对比文件

CN 1153795 A, 1997.07.09,

US 2003/0116091 A1, 2003.06.26,

WO 2004065314 A1, 2004.08.05,

US 6546757 B1, 2003.04.15,

WO 0166476 A1, 2001.09.13,

US 6705127 B1, 2004.03.16,

WO 9906331 A1, 1999.02.11,

WO 9903781 A1, 1999.01.28,

US 5110335 A, 1992.05.05,

WO 9010596 A1, 1990.09.20,

CN 1215031 A, 1999.04.28,

审查员 王大龙

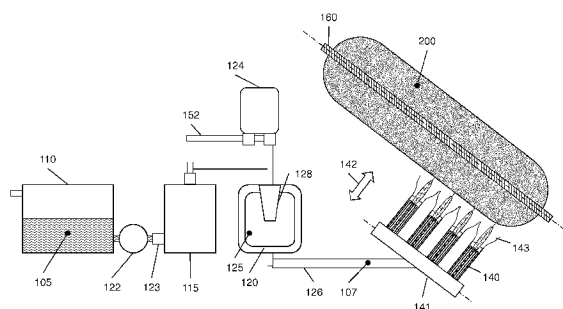
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

通过由蒸汽相沉积和借助液体硅氧烷原料制造合成石英玻璃的方法

(57)摘要

本发明涉及制造合成石英玻璃的方法,其包括步骤:(A)提供液体 SiO_2 原料(105),其包含多于70重量%的聚烷基硅氧烷D4,(B)将 SiO_2 原料(105)汽化成气态 SiO_2 原料蒸气(107),(C)将 SiO_2 原料蒸气(107)转化成 SiO_2 颗粒,(D)使所述 SiO_2 颗粒沉积在沉积表面(160)上,同时形成 SiO_2 灰料体(200),(E)使 SiO_2 灰料体(200)玻璃化,同时形成合成石英玻璃。根据本发明提出,汽化加热的 SiO_2 原料(105)包括在膨胀室(125)中的注射阶段,在此将 SiO_2 原料(105)雾化成微滴,所述微滴具有小于5微米,优选小于2微米的平均直径。



1. 制造合成石英玻璃的方法,其包括方法步骤:

(A) 提供液体 SiO_2 原料(105),其具有多于70重量%的聚烷基硅氧烷D4(八甲基环四硅氧烷)和附加组分D3(六甲基环三硅氧烷)和/或附加组分D5(十甲基环五硅氧烷),其中D3和D5在液体 SiO_2 原料的总重量中的重量比例之和在0.5重量%至3重量%的范围,

(B) 将 SiO_2 原料(105)汽化成气态 SiO_2 原料蒸气(107),

(C) 将 SiO_2 原料蒸气(107)转化成 SiO_2 颗粒,

(D) 使所述 SiO_2 颗粒沉积在沉积面(160)上,形成外径大于300毫米的 SiO_2 灰料体(200),

(E) 使 SiO_2 灰料体玻璃化,形成合成石英玻璃,

其特征在于,

所述 SiO_2 原料(105)的汽化包括在膨胀室(125)中的注射阶段,在其中将 SiO_2 原料(105)雾化成微滴,其中所述微滴具有小于5微米的平均直径,

其中所述汽化包括步骤:

- 加热 SiO_2 原料(105),

- 将加热的 SiO_2 原料(105)引入膨胀室(125)中,以使至少第一部分的 SiO_2 原料(105)因压降而汽化,所述压降在1.8至5巴的范围。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,将 SiO_2 原料(105)雾化成微滴,其中所述微滴具有小于2微米的平均直径。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,液体 SiO_2 原料(105)具有多于95重量%的聚烷基硅氧烷D4。

4. 根据权利要求1-3任一项的方法,其特征在于,所述汽化包括步骤:

- 加热 SiO_2 原料(105),

- 将加热的 SiO_2 原料(105)引入膨胀室(125)中,

- 将 SiO_2 原料(105)与加热的稀释剂(152)混合,以使至少第二部分的 SiO_2 原料(105)因露点下降而汽化。

5. 根据权利要求1-3任一项的方法,其特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.995重量%的 SiO_2 原料(105)转化成 SiO_2 原料蒸气(107)。

6. 根据权利要求1-3任一项的方法,其特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.9995重量%的 SiO_2 原料(105)转化成 SiO_2 原料蒸气(107)。

7. 根据权利要求4的方法,其特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.995重量%的 SiO_2 原料(105)转化成 SiO_2 原料蒸气(107)。

8. 根据权利要求4的方法,其特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.9995重量%的 SiO_2 原料(105)转化成 SiO_2 原料蒸气(107)。

通过由蒸汽相沉积和借助液体硅氧烷原料制造合成石英玻璃的方法

- [0001] 本发明涉及制造合成石英玻璃的方法,其包括方法步骤:
- [0002] (A) 提供液体 SiO_2 原料,其具有多于70重量%的聚烷基硅氧烷D4,
- [0003] (B) 将液体 SiO_2 原料(105)汽化成气态 SiO_2 原料蒸气(107),
- [0004] (C) 将 SiO_2 原料蒸气(107)转化成 SiO_2 颗粒,
- [0005] (D) 使所述 SiO_2 颗粒沉积在沉积面(160)上,形成 SiO_2 灰料体(200),
- [0006] (E) 使 SiO_2 灰料体玻璃化,形成合成石英玻璃。

现有技术

[0007] 为了制造用于商业用途的合成石英玻璃,测试无氯原料。可提及单硅烷、烷氧基硅烷和硅氧烷作为实例。例如从EP 463 045 A1中获知的聚烷基硅氧烷(也简称为“硅氧烷”)构成特别令人感兴趣的一类无氯原料。该硅氧烷物质类可细分为开链聚烷基硅氧烷和闭链聚烷基硅氧烷。该聚烷基硅氧烷具有通用总式 $\text{Si}_p\text{O}_p(\text{R})_{2p}$,其中 p 是 ≥ 2 的整数。残基“R”是烷基,在最简单的情况中是甲基。

[0008] 聚烷基硅氧烷以每重量份额特别高的硅含量为特征,这有助于它们用于制造合成石英玻璃时的经济性。由于其能以高纯度大规模供应,当前优选使用八甲基环四硅氧烷(OMCTS)。这种物质根据General Electric Inc.引入的标记法也被称作“D4”,其中“D”代表基团 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]-\text{O}-$ 。

[0009] 技术目的

[0010] 该含硅原料可以以液体形式供应给消耗器(Verbraucher),例如沉积燃烧器。但是,通常,借助汽化器将该液体原料转化成气相或蒸气相并作为连续气流供应给消耗器。在已知汽化系统中,待汽化的液体与热表面接触。在有机原料的情况中,热表面可能导致不可预见的改变,如分解或聚合,以致不容易确定该蒸气的组成在多大程度上仍与液体的组成相符。由此导致工艺控制中一定的变异性和不可再现性,这可能在颗粒形成过程中造成缺陷并造成灰料结构的不均匀性。

[0011] 本发明的目的是实现用于制造具有高材料均匀性的 SiO_2 灰料体的方法,由此避免所述缺点。

[0012] 发明概述

[0013] 由上述方法开始,根据本发明如下实现这一目的:汽化加热的 SiO_2 原料包括在膨胀室中的注射阶段,在该阶段中将 SiO_2 原料雾化成微滴,其中所述微滴具有小于5微米,优选小于2微米的平均直径。

[0014] 不同于使用由尽可能纯的单种指定的硅化合物构成的原料的已知方法,本发明提出含有八甲基环四硅氧烷(在此也称作D4)作为主要组分的 SiO_2 原料。

[0015] 本发明的方法的特殊之处在于, SiO_2 原料的汽化以特别均匀的热输入为特征。现有技术中已知的是使液体流过热表面以实现热输入和汽化。但是,在基于聚烷基硅氧烷D4的 SiO_2 原料的情况中,这种方法导致凝胶形成,这可能堵塞汽化器和/或热表面。为了克服

该缺点,根据本发明提出在膨胀室中将SiO₂原料汽化。SiO₂原料在此经进料管线流入膨胀室。不同于已知方法,本发明的方法的特征在于使用雾化喷嘴。这能将液体SiO₂原料雾化成具有微米尺寸的液体球。这种液体球,也称作微滴,具有与体积相比大的表面积。此外,通过球形确保热均匀输入液体中。因此将含D4分子的液滴均匀加热并防止聚烷基硅氧烷的热解离。由此显著降低在汽化过程中形成的凝胶量,这导致灰料体和因此石英玻璃的更均匀的密度分布。

[0016] 为了实现本发明的优点,雾化器头必须确保将液体SiO₂原料雾化成其平均直径小于5微米(下文也称作“ μm ”)的微滴。在许多测量中可以确定,如果微滴具有0.5微米至2微米的平均直径,则特别强烈地降低灰料材料中的凝胶形成和不均匀性。特别优选地,测量系列得到0.5微米至20纳米(d_{50} 值)。该中值或 d_{50} 值在此是用于度量平均粒度的最重要的特征值。 d_{50} 值描述的是50%微滴比 d_{50} 细微而另外50%比 d_{50} 粗的值。此外,平均微滴尺寸的波动范围应尽可能小。如果微滴尺寸在2 σ 方差中仅波动+ 1 μm 和 - 0.35 μm ,可以实现特别优选的结果。这种小的波动范围导致非常均匀的微滴雾喷到膨胀室内。SiO₂原料的这些均匀的液滴随后通过膨胀室内壁的热辐射和/或来自加热的载气的传热而转化成气相。在此,本发明的方法的目的还在于防止SiO₂原料的微滴出现在膨胀室的内壁上并在所述壁上才汽化。相反,汽化应仅在膨胀室的自由空间中进行。尽管膨胀室的内壁可能被加热且热辐射可能有助于SiO₂原料的液滴的汽化,但必须避免在加热的一金属的一内壁与SiO₂原料之间发生直接接触。因为如已经解释的那样, SiO₂原料与膨胀室的加热的内壁的接触导致凝胶形成,根据本发明这应该防止。

[0017] 在本发明的范围内,术语聚烷基硅氧烷包含线性和环状分子结构。但如果SiO₂原料具有D4作为主要组分,则是优选的。标号D3、D4、D5来自General Electric Inc.引入的标记法,其中“D”代表基团 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]-\text{O}-$ 。因此D3描述六甲基环三硅氧烷,D4描述八甲基环四硅氧烷,D5描述十甲基环五硅氧烷,且D6描述十二甲基环六硅氧烷。在一个优选方案中, SiO₂原料的主要组分是D4。因此D4的比例为SiO₂原料的至少70重量%,特别是至少80重量%,优选至少90重量%,特别优选至少94重量%。

[0018] 在本发明的范围内,术语“露点”描述冷凝的与蒸发的液体出现平衡状态时的温度。

[0019] 在本发明的范围内,术语“稀释剂”和“载气”作为同义词使用。

[0020] 在本发明的范围内,使用由多于70重量%的聚烷基硅氧烷八甲基环四硅氧烷D4及其线性同系物构成的液体SiO₂原料。此外,该液体SiO₂原料还可包含其它聚烷基环硅氧烷的附加组分,如D3、D5、D6、D7和D8。因此概括在术语“附加组分”下的原料的附加成分具有向上和/或向下不同于D4的相对分子量(大约297 g/mol)和D4的沸点温度(大约175°C)的分子量和沸点温度。可能包含附加组分的液体SiO₂原料以气体形式供应至反应区并由此通过氧化和/或水解和/或热解分解成SiO₂。

[0021] 借助这里公开的本发明的方法,也可以均匀快速地汽化非常大的量的SiO₂原料。因此可以减少为形成外径大于300毫米的大体积圆柱形灰料体所需的汽化器的数量。根据本发明,汽化器具有15-25 kg/小时的聚烷基硅氧烷D4汽化速率。只有借助本发明的方法才能将如此大量的SiO₂原料转化成气相。已知汽化技术的使用以在汽化中使用大的强加热的金属表面为条件。但是,在SiO₂原料与强加热的金属表面接触的范围内,D4会聚合和/或热

解离。这些缺点随后可能导致汽化器的堵塞和/或性能变差以及导致灰料体和石英玻璃中的不均匀性。只有将SiO₂原料以其液体形式汽化成具有小直径的小液滴才能均匀加热大量SiO₂原料而不会形成可能对汽化器的作用和/或对灰料体的均匀性造成不利影响的凝胶或其它废物。

[0022] 为了实现SiO₂原料的液滴均匀转化成SiO₂原料蒸气,有利地使用流经汽化器的膨胀室的载气。有利地,在此使用8至20立方米/小时的量的惰性气体,如氮气或氩气。这种载气应具有2至8巴的最大预压,从而一方面以足够快的速率流经膨胀室,另一方面不损害雾化喷嘴。有利地,将载气预热并具有130℃至180℃范围的温度。由此可以生成也具有130℃至180℃的温度的SiO₂原料蒸气和载气的混合物并以1.1至2巴的压力从膨胀室向汽化器方向输送。汽化器内的温度不应超过200℃,因为否则D4可能聚合。

[0023] 可通过对液体射流施加相同的循环干扰降低微滴尺寸范围的宽度。这可以通过对雾化喷嘴施以机械振动或超声源实现。这种干扰造成沿着射流的规则传播波,其最终将该射流打碎成几乎相同的微滴。根据本发明,该雾化器头应构造成仅产生小的微滴尺寸的范围。

[0024] 由于制造方法造成的,灰料体具有一定的层结构,这些层代表密度或化学组成的局部变化区域。已经表明,在使用根据本发明的汽化法的使用时产生具有惊人高的均匀性,特别具有均匀和弱化的层结构特征的SiO₂灰料体。这可归因于包括产生在窄的微滴尺寸范围内的小微滴的本发明的方法的使用。

[0025] 本发明的方法的另一有利的实施方案的特征在于附加组分D3和/或附加组分D5占液体SiO₂原料的总重量的最多0.1重量%至2重量%;重量比例mD3 + mD5之和特别为最多在0.5重量%至3重量%范围,优选最多在0.2重量%至2重量%的范围。由于它们与D4相比大的分子量,十二甲基环六硅氧烷(D6)及其线性同系物在小浓度下已在反应区和颗粒形成过程中带来显著变化,因此D6的重量比例优选不大于100重量ppm。通过少量的附加组分D3和/或D5,可以更好地优化温度和微滴尺寸的范围。这产生特别均匀的SiO₂灰料体。

[0026] 在已知汽化系统中,使待汽化的液体与热表面接触。在有机原料的情况中,热表面尤其可能导致不可预见的改变,如分解或聚合,以致不容易确定该蒸气的组成在多大程度上仍与液体的组成相符。由此导致工艺控制中一定的变异性和不可再现性,这可能在颗粒形成过程中造成缺陷并造成灰料结构的不均匀性。

[0027] 为了克服这些缺点,通过包含下列步骤的汽化法产生本发明的汽化法的另一有利实施方案:

[0028] • 加热SiO₂原料,

[0029] • 将加热的SiO₂原料引入膨胀室,以使至少第一部分的SiO₂原料和/或SiO₂原料的微滴因压降而汽化。

[0030] 在这一实施方案的范围内,加热SiO₂原料。在此需要150℃至230℃的SiO₂原料的温度。更高温度可能会导致聚合。液体/液体加热系统的使用经证实有利,其中借助另一液体,例如油,加热SiO₂原料。通过液-液热交换器进行SiO₂原料的均匀恒定的加热,而不出现个别的热区,如同例如在电热丝的情况中那样。这种个别热点快速造成应防止的聚合反应。在已加热SiO₂原料后,将加热的材料注入膨胀室中。在膨胀室内, SiO₂原料和/或SiO₂原料的微滴转化成气相。当这种汽化过程由于压降而发生,经证实对SiO₂原料特别温和。为此,该

SiO₂原料可以例如作为超临界液体加热。仅通过加热装置内的适当压力防止SiO₂原料沸腾。在膨胀室内膨胀时, SiO₂原料和/或SiO₂原料的微滴如此减压, 以致其变成气相。1.8至5巴的压降经证实有利

[0031] 加热加压的原料经供应通道引入膨胀室, 然后经由相应的喷雾头喷雾和/或雾化。所述压降可以刚好在雾化喷嘴上方发生并由此确保SiO₂原料快速但均匀转化成SiO₂原料蒸气。在这些方法步骤的范围内提供, 在压力下将SiO₂原料引入雾化喷嘴中。在雾化喷嘴中, 液体SiO₂原料随后雾化成SiO₂微滴。随后, 这些微滴仍在压力下送入膨胀室。在那里合适的压降, 其确保微滴合适的汽化。将膨胀室本身加热至150℃至200℃的温度也是有利的。尽管膨胀室不应导致汽化, 但从膨胀室壁也向膨胀室内部辐射所提供的热促进了归因于压降的汽化。

[0032] 微滴的尺寸范围取决于许多影响参数。除液体的流变性质和雾化喷嘴的几何形状外, 这特别是液体离开雾化喷嘴的速度, 其基本由压差决定。在所述压差范围内, 离开的液体射流由于湍流而分裂成具有特别窄的微滴尺寸分布的微滴。

[0033] 通过包含下列步骤的汽化法产生本发明的汽化法的另一有利实施方案:

[0034] • 加热SiO₂原料,

[0035] • 将加热的SiO₂原料引入膨胀室,

[0036] • 将所述SiO₂原料和/或SiO₂原料的微滴与加热的稀释剂混合, 以使至少第二部分的SiO₂原料因露点下降而汽化

[0037] 在这种实施方案的范围内, 使用稀释剂用于汽化SiO₂原料和/或SiO₂原料的微滴。有利地, 稀释剂是流经膨胀室的载气。因此术语稀释气体和术语载气在下文中被视为同义词。

[0038] 在这种实施方案的范围内, 也加热SiO₂原料。如已经解释的那样, 当加热过程借助热交换器进行并导致将SiO₂原料加热至在120℃至200℃范围内的温度时, 经证实有利。SiO₂原料经由相应管道引入膨胀室并在此经由雾化喷嘴雾化。为了使SiO₂原料尽可能均匀转化成SiO₂原料蒸气, 应该在与SiO₂原料的微滴的喷洒方向相反的方向上将稀释剂, 如氮气引入膨胀室。或者, 可以将稀释剂以SiO₂原料的微滴喷入膨胀室的方向和/或以SiO₂原料喷向超声雾化器的方向送入。由于液体SiO₂原料在该室中的分压降低且其露点也因此降低, 第二部分液体SiO₂原料或SiO₂原料的微滴在进入膨胀室时汽化。这种方法的特别之处在于, 由于分压降低, 液体SiO₂原料转变成气相的温度也降低。根据添加的经加热的载气的量, SiO₂原料的露点降低最大30℃。因此, 在进程中不需要如此强地加热SiO₂原料。除氮气外, 氩气和氦气也经证实可用作载气或稀释剂。这些是对聚烷基硅氧烷表现出惰性的气体, 由此避免该液体与载气之间的氧化、聚合或分解反应, 特别是在压力和升高的温度下, 并由此避免原料组成的不可再现的改变。

[0039] 如同在利用压降的汽化过程的上述实施方案中那样, 通过降低分压而汽化也能使液体SiO₂原料的汽化不经金属表面进行。此类金属表面通常表现出不均匀的温度分布, 以致有时会在特别热的区域上发生聚合作用。为避免此类区域, 根据本发明提供, 在SiO₂原料或SiO₂原料的微滴进入膨胀室时通过分压和/或压降实现汽化, 而没有液体到达膨胀室的内壁并在那里汽化。

[0040] 本发明的方法的一个实施方案的特征在于, 由于压降和/或分压降低, 至少99.995

重量%,优选至少99.9995重量%的 SiO_2 原料转化成 SiO_2 原料蒸气。这一实施方案中包括三个方案:

[0041] 1) 液体 SiO_2 原料的微滴仅通过进入膨胀室时的压降转化成气相,或

[0042] 2) 液体 SiO_2 原料的微滴由于露点降低而转化成气相,或

[0043] 3) 液体 SiO_2 原料的微滴由于压降以及由于露点降低而转化成气相。

[0044] 为实现完全转化,如果将液体 SiO_2 原料雾化成非常细的微滴,经证实有利。其平均直径应小于5微米,优选小于2微米,特别优选小于1微米。由此将液体原料转化成小微滴的雾,其可通过因压降造成的膨胀而均匀汽化。平均直径作为算数平均值获得,即所有观察到的值的总和与值数量的商。

[0045] 为了有助于将液体分成小微滴,已证实合适的是,使用超声雾化器,其通过超声的作用,造成 SiO_2 原料均匀和精细雾化。在本发明的范围内,超声是指频率在人感知范围以上的声波。这包括在16 kHz至1.6 GHz之间的频率。在超声雾化器中,可在施压或不施压和加热或不加热的情况下雾化液体。例如,可以借助高频交流电压使被该液体润湿的压电陶瓷振动。因此,在该液体中形成超声波,在某一液位达到该超声波的最大强度且所述超声波导致产生所谓的超声象鼻(Ultraschallrüssel)。小液体微滴或气溶胶离开这种超声象鼻并可用于所需用途。超声雾化器的优点在于可变体积流的均匀雾化、在整个体积流量范围内几乎恒定的微滴谱和微滴自身的小的速度,由此实现射流良好的可影响性。因此,通过超声雾化可以可再现地产生窄的微滴尺寸分布,这对汽化结果的均匀性具有正面作用。

[0046] 作为另一备选方案,本发明的方法的这一实施方案提及,通过利用压降并通过降低分压来使液体原料汽化。这一方案经证实特别有利,因为为了获得直径最大300毫米的石英玻璃圆柱体,必须汽化大量液体材料。为了以温和均匀的方式将所需材料量从液相转化成气相,如果将至少部分组分过热的 SiO_2 原料引入膨胀室并在此通过压降和利用稀释剂转化成气相,经证实优选。归因于压降和露点降低的汽化过程的这种组合能使在以液体形式引入汽化器的 SiO_2 原料中,只有极少量(小于20 ppm,优选小于10 ppm,特别优选小于5 ppm)没有汽化。在个别试验中,甚至可以将未汽化的 SiO_2 原料蒸气的量降至小于2.5 ppm。

[0047] 如已经解释的那样,如果待汽化的个体量各自很小并具有大的表面积,可将该液体 SiO_2 -原料更容易并且更均匀地转化成气相。根据本发明,通过将 SiO_2 原料雾化成微滴实现这一目标。然后可以通过压降和/或与加热的稀释剂/载气掺合将该雾化微滴转化成气相。当微滴与热载气的接触在保持150°C至200°C范围的温度的膨胀室中进行时,经证实为有利的。在低于150°C的温度下,存在一定的微滴没有完全汽化的风险,以致液体被夹带到反应区中,这导致颗粒形成过程中的不均匀性和灰料体结构中的缺陷,如气泡。在高于200°C的温度下,发生具有不可再现和不合意反应产物的原本要努力抑制的反应,特别是分解和聚合反应的倾向提高。

[0048] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,在雾化喷嘴中生成的具有几微米尺寸的极小微滴与一首先通过热交换器加热的一载气(稀释气体)混合。可以如此设置这种方法,以使液体 SiO_2 原料不需要预热。在这一方案中,载气和液体 SiO_2 原料的混合发生在适当雾化成微滴之前或在雾化喷嘴中雾化的过程中。

[0049] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,在将 SiO_2 原料引入膨胀室和/或雾化喷嘴中时,借助浓度检测器测量 SiO_2 原料的组成。在此借助浓度检测器,例如气相色谱仪分

析供应的 SiO_2 -原料和/或 SiO_2 原料的微滴。带有浓度检测器的类似分析站也可以布置在膨胀室出口并可以测定 SiO_2 -原料蒸气的组成。一个或两个检测器可以是质量管理系统的一部分并将测量的组成发送给监测添加的材料和蒸气的品质的计算系统。

[0050] 微滴提供大的表面积,这可实现液体原料快速和有效的(即节能的),尤其是完全的汽化。由此尤其应很大程度避免由分解、聚合或蒸馏造成的组成改变并确保供应给消耗器的 SiO_2 原料的确定组成以及可再现的颗粒形成过程。因此同样要求保护合成石英玻璃的用途,所述合成石英玻璃根据这里公开的方法制造,其中该合成石英玻璃用于制造光纤。这里公开的方法能够制造具有极高品质的石英玻璃。由于该灰料体小的不均匀性,可以制造优选用于通信纤维、光纤的高品质石英玻璃。

[0051] 相对于传统已知方法,这里公开的方法具有下列优点:(1) SiO_2 原料蒸气的均匀化,由此实现灰料体的均匀化;(2) 简化汽化法,因为本发明旨在将液体原料完全转化成气态 SiO_2 原料蒸气;和(3) 通过在汽化过程中加入稀释气体,显著降低汽化温度,以将原料的所有成分转化成气相而没有温度造成的化学反应的能力。

[0052] 由从属权利要求和下列描述中可得到本发明的其它优点、特征和细节,其中参照附图详细描述本发明的实施例。权利要求和说明书中提到的特征在此对本发明而言是重要的,无论是单独考虑还是以任何所需组合考虑。

实施例

[0053] 具体地,

[0054] 图1以示意图显示用于实施本发明的制造 SiO_2 灰料体的方法的装置;

[0055] 图2显示根据本发明的石英玻璃制造系统的各种元件的示意图,和

[0056] 图3是汽化室的示意图。

[0057] 本发明的方法的出发点在此是由含有D4作为主要组分的 SiO_2 原料蒸气107形成气流。将气流供应至反应区,在此通过热解、氧化或水解将 SiO_2 原料蒸气转化成 SiO_2 ,形成非晶 SiO_2 颗粒。该非晶 SiO_2 颗粒随后沉积在沉积面160上以致形成多孔 SiO_2 灰料体200,其通过玻璃化形成合成石英玻璃。

[0058] 为了能够制造具有改进的材料均匀性的外径大于300毫米的大体积圆柱形灰料体200,本发明公开了,加热的 SiO_2 原料的汽化包括在膨胀室中的注射阶段,在此将 SiO_2 原料—特别为液体形式的一雾化成微滴,其中所述微滴具有小于5微米,优选小于2微米的平均直径。

[0059] 图1中所示的装置用于制造 SiO_2 灰料体200。多个成排布置的火焰水解燃烧器140沿氧化铝载体管160布置。在以更高生产率为目的的方法改良中,使用多个沉积燃烧器代替仅使用一个燃烧器140,这些沿旋转的载体管可逆往复运动以在联排燃烧器中沉积灰料,其中每个燃烧器火焰仅扫过载体管160的局部长度。

[0060] SiO_2 原料105包含优选多于95重量%,优选多于98重量%,特别是多于99.5重量%的聚烷基硅氧烷D4并以气体形式供应至反应区,并在此通过氧化和/或水解和/或热解分解成 SiO_2 颗粒。反应区是例如燃烧器火焰或等离子体。在该反应区中,形成 SiO_2 颗粒148,其在沉积面160上逐层沉积,形成 SiO_2 灰料体。 SiO_2 颗粒148本身以具有在纳米范围内的粒度的 SiO_2 初级颗粒的团聚体或附聚体形式存在。

[0061] 火焰水解燃烧器140安装在联排燃烧器块141上,该联排燃烧器块平行于载体管160的纵轴161在相对于纵轴161位置固定的两个转向点之间往复运动并可以如方向箭头142所示垂直于其移动。燃烧器140由石英玻璃构成;它们的中心间距为15厘米。

[0062] 归属于各火焰水解燃烧器140的燃烧器火焰143构成本发明意义内的反应区。在该反应区中,形成 SiO_2 颗粒并沉积在围绕其纵轴161旋转的载体管160的圆柱体外表面上,以逐层构建成为外径为350毫米的灰料体200。在沉积过程中,在灰料体表面200上建立大约1200℃的温度。向火焰水解燃烧器140分别进给氧和氢作为燃烧气体并进给 SiO_2 -原料蒸气107作为用于形成 SiO_2 颗粒的原料。在本发明的范围内,术语聚烷基硅氧烷包括聚烷基环硅氧烷及其线性同系物。

[0063] 借助汽化器系统120制备具有多于95重量%,优选多于98重量%,特别是多于99.5重量%的聚烷基硅氧烷D4的 SiO_2 原料蒸气107,所述汽化器系统120包括液体混合物的储存容器110、液体泵122、液体流量计123、用于调节供应氮气载气流152的MFC(质量流量控制器)124和带有雾化器128的可加热汽化室125,也称作膨胀室。储存容器110、泵122和雾化喷嘴128借助易弯曲的金属管互连。将储存容器110加热至130至170℃的温度并借助泵122经流量计123以精确剂量向雾化喷嘴128供应加热的液体。在雾化喷嘴中并借助雾化喷嘴,将 SiO_2 原料105雾化成微滴,也称作 SiO_2 微滴,其中所述 SiO_2 微滴具有小于5微米,优选小于2微米的平均直径。在此可以在流量计123与雾化器128之间的连接线路中提供浓度检测器以监测 SiO_2 -原料105和/或 SiO_2 -原料蒸气107和/或 SiO_2 微滴的组成。

[0064] 雾化器128 - 也称作雾化喷嘴 - 在此可以是超声雾化器。所述雾化喷嘴128确保将液体 SiO_2 原料雾化成微滴,其中所述 SiO_2 微滴具有小于5微米,优选小于2微米的平均直径。根据设计,可以经MFC 123在1.5巴至5巴的压力下向 SiO_2 原料105和/或微滴供应氮气载气流。

[0065] 在一个有利的实施方案中,雾化喷嘴128将 SiO_2 原料雾化成具有1微米的最大直径和窄的微滴尺寸分布且平均直径(d_{50} 值)为0.7微米的微滴并在此后直接在注射阶段中将所述微滴喷到汽化器120的膨胀室125中。汽化室120具有195℃的内部温度,因此细液体微滴立即汽化并将蒸气流供应至位置固定的流量分配器并由所述分配器经隔热的介质供应软管分配到各沉积燃烧器140。

[0066] 燃烧气体氧和氢的进料管以及辅助气体(氧气)(其在原料流与燃烧气体流之间用在燃烧器火焰143中并防止过早混合)的进料管也通入该流量分配器中。因此燃烧气体和 SiO_2 -原料蒸气107在燃烧器火焰143的热区中才混合。在沉积过程完成后,获得多孔 SiO_2 灰料管(灰料管)。

[0067] 图2和图3显示使用本发明的方法的制造石英玻璃的系统100。在此加热 SiO_2 原料105并借助具有超声系统的雾化喷嘴128进行雾化过程。为此,系统100包含储槽110,借助未示出的泵从中将液体 SiO_2 -原料105泵入预热装置115中。借助已知方法,液体 SiO_2 -原料105在预热装置115中加热至升高的温度。在流过预热装置115后,将液体 SiO_2 -原料105泵入雾化喷嘴。液体然后在此雾化并将微滴注入膨胀室中。在膨胀室125中,液体 SiO_2 微滴转化成气态 SiO_2 原料蒸气107。 SiO_2 原料蒸气107经管线130流向燃烧器140,在此 SiO_2 原料蒸气热解或水解转化成 SiO_2 颗粒。

[0068] 预热装置115具有入口116和出口117。将 SiO_2 -原料105经入口116送入预热装置

115中。 SiO_2 -原料105在预热装置115内加热。这可以通过使用在预热装置壁中的热油系统或电热元件进行。为了均匀加热液体 SiO_2 -原料105,避免热区,当预热装置115具有被热油通道包围的流体通道时,经证实是有利的。由此可实现的液体-液体传热实现了液体 SiO_2 -原料105的均匀加热。这种类型的均匀加热确保没有温度造成的聚烷基硅氧烷的化学转化。加热的液体 SiO_2 -原料105从预热装置115经由进料管线145排放到膨胀室125中。

[0069] 膨胀室125定义出用于 SiO_2 -原料蒸气自由膨胀的内部体积。为实现 SiO_2 -微滴汽化成气态原料蒸气,在预热装置115中将液体 SiO_2 -原料的温度升高至 SiO_2 -原料在膨胀室操作压力下的沸点以上时,经证实有利。预热装置115的优选操作温度为大约 180°C 。 D_4 在大气压下的沸点为大约 175°C 。为避免液体 SiO_2 -原料沸腾,在预热装置115中需要背压。以此方式,液体反应物在预热装置115中保持为过冷(压缩)液体。

[0070] 如图3所示,液体 SiO_2 -原料从预热装置115经由进料管线145流入膨胀室125的内部空间中。预热装置115将液体 SiO_2 -原料105足够加热,以使其在进入膨胀室125的内部空间时在其压力降低的同时几乎完全汽化。只有在预热装置115已将液体 SiO_2 -原料的温度升高至 SiO_2 -原料在膨胀室125的操作压力下的沸点以上时才发生这种立即汽化。因此,立即汽化的 SiO_2 -原料的微滴的量取决于在预热装置115中向液体 SiO_2 -原料供应的热量。

[0071] 或者,也可以使用不加热 SiO_2 原料的系统100。 SiO_2 原料在此仅借助雾化喷嘴128雾化,而不将 SiO_2 原料加热至升高的温度。在此可通过例如也引导经过雾化喷嘴128的载气提供另外的热输入。这种实施方案在基本结构中与所述图3中所示的实施方案的差别仅在于不需要预热装置115。

[0072] 作为稀释剂152,尤其已证实氮气是有利的。如果需要,也可以使用其它稀释剂,例如氩气或氦气。这些是对聚烷基硅氧烷表现出惰性的气体,由此避免该液体与载气之间的氧化、聚合或分解反应,尤其是在压力和升高的温度下,并因此避免原料组成的不可再现的改变。通过供应稀释剂降低液体 SiO_2 -原料—在此是 SiO_2 原料微滴—在膨胀室125中的分压,并由此降低其露点。因此, SiO_2 -原料不需要在预热装置115中在高温下加热。相反, 130°C 至 170°C 的温度足以确保 SiO_2 -原料完全转化成 SiO_2 -原料蒸气。在此的目标是, SiO_2 -原料的汽化包括将液体形式的原料雾化成微滴的注射阶段,和通过与热载气接触而不与膨胀室125的壁接触,快速有效地使微滴完全汽化的汽化阶段

[0073] 图3解释了根据本发明的汽化。加热的 SiO_2 -原料105经进料管线145供应至膨胀室125。在膨胀室125内部的进料管线145的末端处,进料管线145具有喷嘴状雾化喷嘴128。借助雾化喷嘴128—优选为超声雾化器—将液体 SiO_2 -原料105雾化成具有平均直径小于5微米,优选小于2微米,特别是小于1微米的微滴。特别优选地,测量系列得到0.5微米至20纳米(d_{50} 值)。该中值或 d_{50} 值在此是用于度量平均粒度的最重要的特征值。 d_{50} 值描述的是50%微滴比 d_{50} 细微而另外50%比 d_{50} 粗的值。

[0074] 由于在离开雾化喷嘴128时产生的压降,相当大部分的微滴转化成气相。此外,预热至大约 130°C 至大约 200°C 的氮气流经由介质管线150送入膨胀室125膨胀室125和/或雾化喷嘴128中。有利地,该氮气流温度基本相当于一即 $\pm 10^\circ\text{C}$ —液体 SiO_2 原料105的温度。该氮气流朝着液体 SiO_2 -原料105的喷雾方向反向流动,以确保强烈混和与充分传热。

[0075] 不提供部分液体 SiO_2 原料105 - 微滴 - 沉积在膨胀室125的壁上和/或在那里热汽化。 SiO_2 -原料蒸气107经管线130流出到达燃烧器140。在燃烧器140中, SiO_2 -原料蒸气107

通过热解、氧化或水解转化成SiO₂颗粒148,也称作SiO₂或灰料或SiO₂灰料。

[0076] 标号单

[0077]	100	系统
[0078]	105	SiO ₂ -原料
[0079]	107	SiO ₂ -原料蒸气
[0080]	110	储槽/储存容器
[0081]	115	预热装置
[0082]	116	入口
[0083]	117	出口
[0084]	120	汽化器/汽化器系统
[0085]	122	液体泵
[0086]	123	流量计
[0087]	124	MFC (<u>质量流量控制器</u>)
[0088]	125	膨胀室 / 汽化室
[0089]	126	管线
[0090]	127	流量分配器
[0091]	128	雾化喷嘴
[0092]	130	管线
[0093]	140	燃烧器/火焰水解燃烧器
[0094]	141	燃烧器块
[0095]	142	140的运动
[0096]	143	燃烧器火焰
[0097]	145	进料管线
[0098]	148	SiO ₂ 灰料
[0099]	150	介质管线
[0100]	151	储存容器
[0101]	152	稀释剂
[0102]	160	沉积面 / 载体管
[0103]	161	160的纵轴
[0104]	200	灰料体

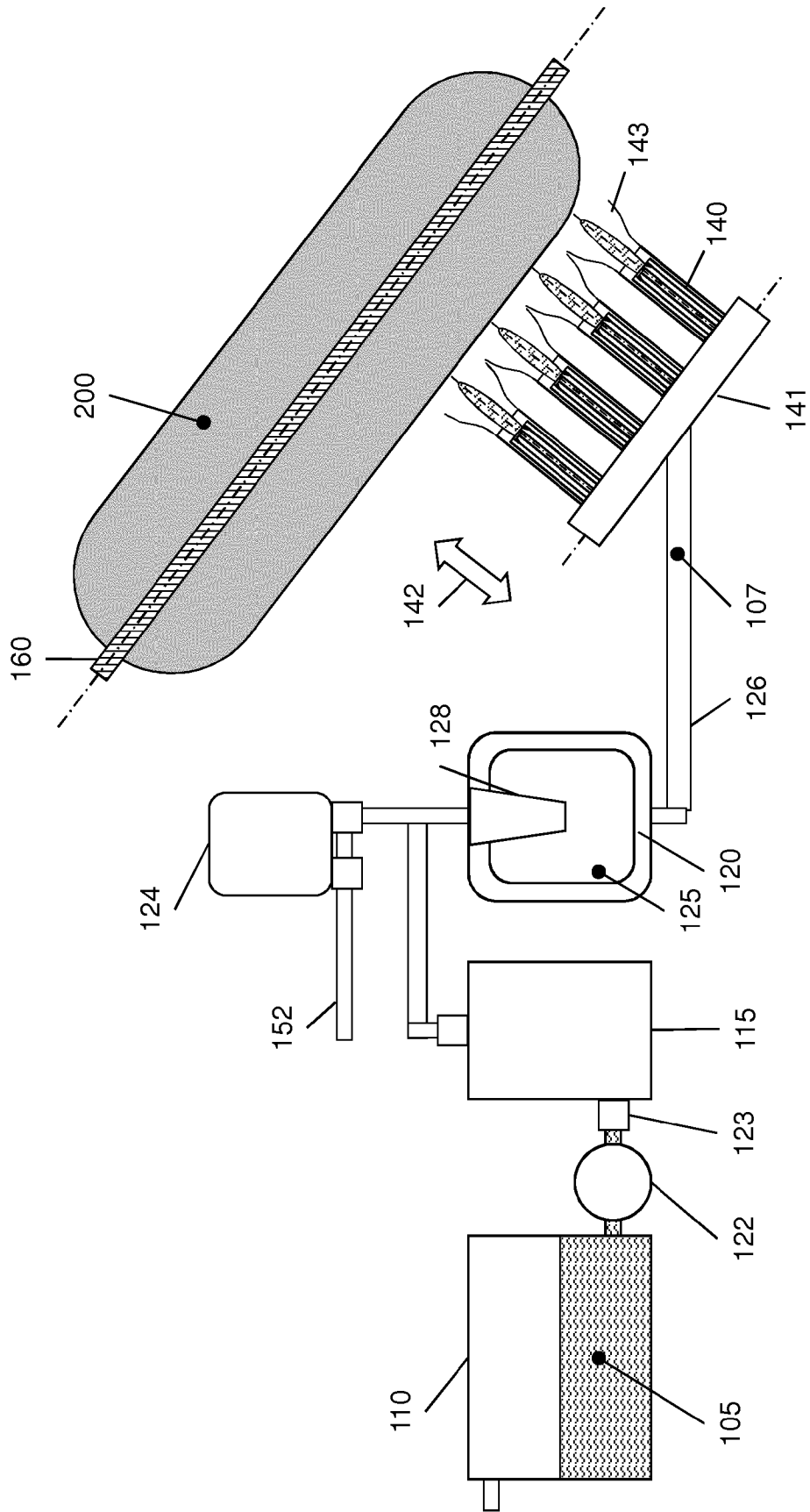


图 1

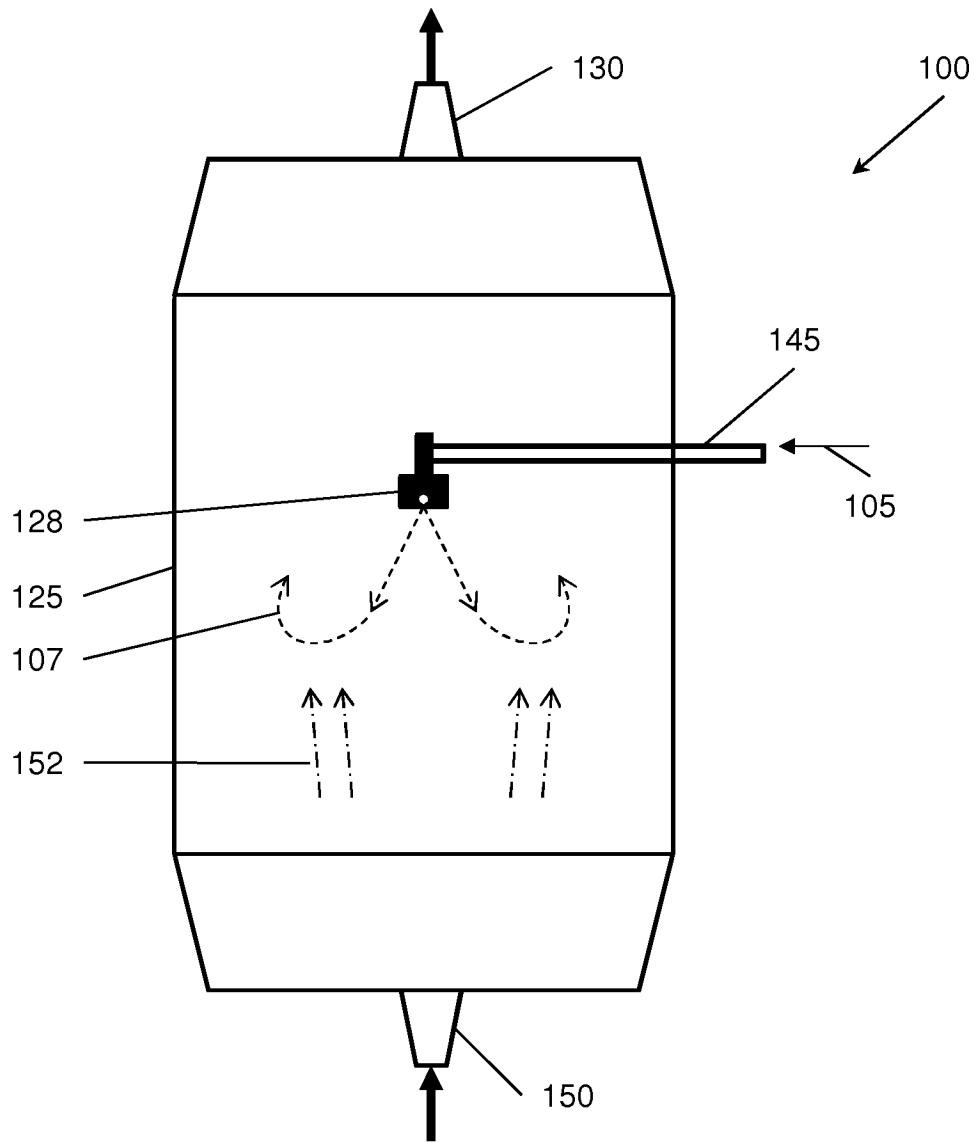


图 2

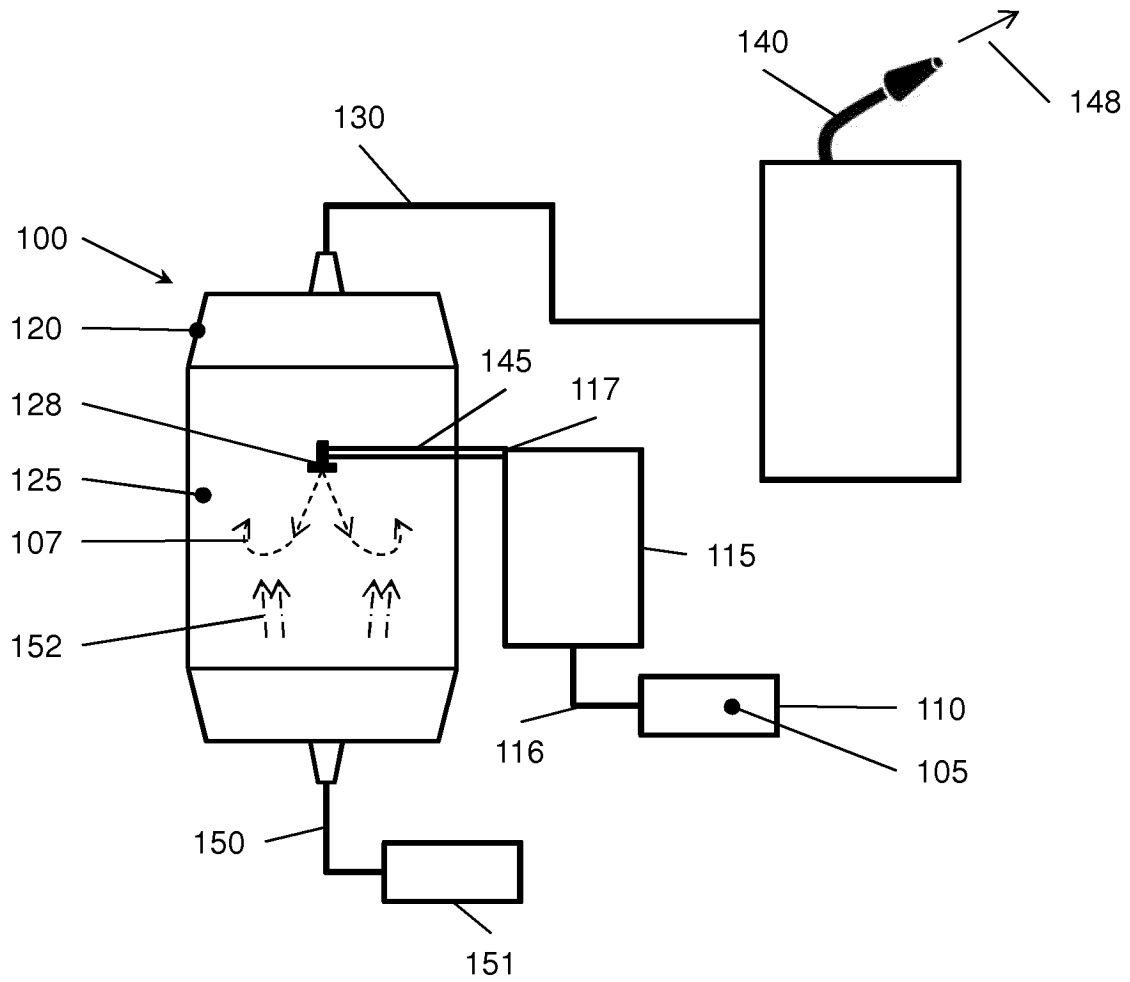


图 3