



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103946170 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201280057970. 4

(22) 申请日 2012. 11. 22

(30) 优先权数据
102011119341. 7 2011. 11. 25 DE
61/569151 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/EP2012/073341 2012. 11. 22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/076193 DE 2013. 05. 30

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司
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 37/014(2006. 01)
C03B 19/14(2006. 01)

(56) 对比文件
US 5043002 A, 1991. 08. 27,
WO 2004/065314 A1, 2004. 08. 05,
US 5879649 A, 1999. 03. 09,
WO 90/10596 A1, 1990. 09. 20,
US 5735921 A, 1998. 04. 07,
CN 1153795 A, 1997. 07. 09,
EP 1329429 A1, 2003. 07. 23,
CN 1090258 A, 1994. 08. 03,

审查员 张娜

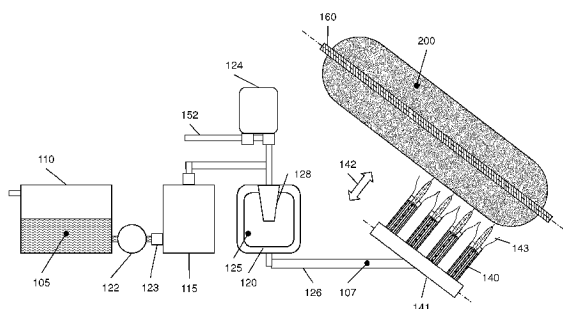
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

根据灰料法制造合成石英玻璃的方法

(57) 摘要

制造合成石英玻璃的已知方法包括方法步骤:形成含有八甲基环四硅氧烷(D4)作为主要组分(其具有属于其的基准分子量)的SiO₂原料流,将所述流送入反应区,在此原料通过热解或水解在非晶SiO₂颗粒形成下转化成SiO₂,使所述非晶SiO₂颗粒沉积在沉积面上,形成多孔SiO₂灰料体,和使所述SiO₂灰料体玻璃化,形成合成石英玻璃。由此开始,为了能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,根据本发明建议,该原料含有附加聚烷基硅氧烷形式的附加组分,其中以至少50ppm的重量比例包含相对分子量小于基准分子量的轻质聚烷基硅氧烷,并以至少30ppm的重量比例包含相对分子量大于基准分子量的重质聚烷基硅氧烷。



CN 103946170 B

1. 制造合成石英玻璃的方法,其包括方法步骤:

- (A) 提供液体SiO₂原料(105),其含有多于60重量%的八甲基环四硅氧烷(D4),
- (B) 将液体SiO₂原料(105)汽化成气态SiO₂原料蒸气(107),
- (C) 将SiO₂原料蒸气(107)转化成SiO₂颗粒,
- (D) 使所述SiO₂颗粒沉积在沉积面(160)上,形成SiO₂灰料体(200),
- (E) 使SiO₂灰料体(200)玻璃化,形成合成石英玻璃,

其特征在于,

液体SiO₂原料(105)具有至少一种重量比例为mD3的六甲基环三硅氧烷(D3)的附加组分和重量比例为mD5的十甲基环五硅氧烷(D5)的附加组分,重量比mD3/mD5在0.01至1的范围,并

保持重量比mD3/mD5汽化所提供的液体SiO₂原料(105),并将其至少99重量%汽化成气态SiO₂原料蒸气(107)。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,比率mD3/mD5在0.1至0.5的范围。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,重量比G_{液体} = 液体SiO₂原料(105)的mD3/mD5与重量比G_{蒸气} = 气态SiO₂原料蒸气(107)的mD3/mD5的比率τ具有最大± 500 ppm的值,其中所述比率如下计算:

$$\tau = (G_{\text{液体}} - G_{\text{蒸气}})/G_{\text{液体}}.$$

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述比率τ具有最大± 250 ppm的值。

5. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述比率τ具有最大± 100 ppm的值。

6. 根据权利要求1的方法,其特征在于,附加组分六甲基环三硅氧烷(D3)和/或附加组分十甲基环五硅氧烷(D5)占液体SiO₂原料(105)的总重量的0.5重量%至30重量%。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于,重量比例mD3 + mD5之和在1重量%至15重量%的范围。

8. 根据权利要求6的方法,其特征在于,重量比例mD3 + mD5之和在1重量%至3重量%的范围。

9. 根据权利要求1-8任一项的方法,其特征在于,所述附加组分以下列量包含聚烷基环硅氧烷和它们各自的线性同系物:

- 六甲基环三硅氧烷(D3): 重量比例mD3在0.02重量%至1重量%的范围,
- 十甲基环五硅氧烷(D5): 重量比例mD5在0.5重量%至5重量%的范围。

10. 根据权利要求1-8任一项的方法,其特征在于,汽化包括步骤:

- 加热SiO₂原料(105),
- 将加热的SiO₂原料(105)引入膨胀室(125)中,以使至少部分的SiO₂原料(105)因压降而汽化。

11. 根据权利要求1-8任一项的方法,其特征在于,所述汽化包括步骤:

- 加热SiO₂原料(105),
- 将加热的SiO₂原料(105)引入膨胀室(125)中,
- 将SiO₂原料(105)与加热的稀释剂(152)混合,以使至少部分的SiO₂原料(105)因露点下降而汽化。

12. 根据权利要求10的方法,其特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.95重量%的

SiO₂原料(105)转化成SiO₂原料蒸气(107)。

13. 根据权利要求10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SiO₂原料(105)转化成SiO₂原料蒸气(107)。

14. 根据权利要求10的方法,其特征在于,所述将加热的SiO₂原料(105)引入膨胀室(125)中包括注射阶段,其中将液体形式的SiO₂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。

15. 根据权利要求10的方法,其特征在于,所述将加热的SiO₂原料(105)引入膨胀室(125)中包括注射阶段,其中将液体形式的SiO₂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。

根据灰料法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SiO₂原料,其具有多于60重量%的聚烷基硅氧烷D4,
- [0003] (B) 将液体SiO₂原料(105)汽化成气态SiO₂原料蒸气(107),
- [0004] (C) 将SiO₂原料蒸气(107)转化成SiO₂颗粒,
- [0005] (D) 使所述SiO₂颗粒沉积在沉积面(160)上,形成SiO₂灰料体(200),
- [0006] (E) 使SiO₂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,在CVD法(化学气相沉积)中由含硅原料通过水解和/或氧化制造SiO₂颗粒并使所述颗粒沉积在载体上。在此可以区分为外沉积法和内沉积法。在外沉积法中,将SiO₂颗粒施加到旋转载体的外侧。在此可提到的实例是所谓的OVD法(外气相沉积法)、VAD法(气相轴向沉积)或PECVD法(等离子体增强的化学气相沉积)。内沉积法的最广为人知的实例是MCVD法(改进的化学气相沉积),其中使SiO₂颗粒沉积在外部加热的管的内壁上。

[0008] 在载体表面区域中的足够高的温度下,SiO₂颗粒直接玻璃化(“直接玻璃化”)。其实例是US 5,043,002中所述的“晶锭(Boule)生产”。SiO₂颗粒在此借助从上方安装在旋转模具中的沉积燃烧器沉积,并直接玻璃化,由此在所述模具中从下向上垂直形成石英玻璃体(“晶锭”)。

[0009] 相反,在所谓的“灰料法”中,SiO₂颗粒沉积过程中的温度如此低,以致获得多孔灰料层,其在单独的方法步骤中烧结成透明石英玻璃。其实例是从DE 10 2007 024 725 A1中获知的OVD法,其中向沉积燃烧器进给氢和氧形式的燃烧气体以及含硅的原料化合物,其在归入沉积燃烧器的燃烧器火焰中转化成SiO₂颗粒,沉积燃烧器沿围绕其纵轴旋转的载体可逆运动,逐层沉积所述颗粒,形成SiO₂坯。

[0010] 直接玻璃化和灰料法最终都产生致密透明的高纯度合成石英玻璃。

[0011] 由于SiO₂颗粒的逐层沉积,层结构的形成是所述生产方法固有的。这些会作为所谓的波筋被注意到,其意味着相邻层之间的折射率差异。原则上,可以区分为具有同心层结构的圆柱形SiO₂坯和具有轴向层结构的圆柱形SiO₂坯。在OVD法中,例如,通过在围绕其纵轴旋转的载体的圆柱外表面上逐层沉积SiO₂颗粒,产生具有基本上同心于该坯的纵轴延伸的螺旋状层的层结构。相比之下,在圆盘状旋转载体上通过轴向沉积沿该圆柱体的纵轴方向形成SiO₂实心圆柱体的VAD法中,通常获得螺旋状层结构,其具有垂直于该圆柱体的纵轴延伸的轴向连续层。

[0012] 在用于显微光刻法中或用于通信工程中的光学部件的合成石英玻璃中,对折射率的均一性具有高要求。因此,为了消除石英玻璃圆柱体中的层提出了多步变形法,例如在DE 42 04 406 A1和EP 673 888 A1中描述了通过软化的石英玻璃料的多维压缩和拉伸,均化带有波筋的石英玻璃体的无工具法。这些方法是有效但耗时和成本密集的。

[0013] 过去,四氯化硅(SiCl₄)证实可用作含硅原料。SiCl₄和其它含氯物质在低于100°C

的适中温度下已表现出高蒸气压,以致可能的杂质留在液相中并有利于制造高纯灰料体。另一方面,在 SiCl_4 和其它含氯原料的反应过程中形成在废气洗涤和清除时造成高成本的盐酸。

[0014] 因此,在石英玻璃生产中已经测试了多种无氯原料。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。

[0015] 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 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]-\text{O}-$ 。

[0016] 但是,由于相对高的沸点温度和与其它聚烷基环硅氧烷,如六甲基环三硅氧烷(D3)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)和十四甲基环七硅氧烷(D7)的化学相似性,D4的提纯需要耗时昂贵的蒸馏程序。

[0017] US 5,879,649 A涉及作为石英玻璃生产的原料的聚烷基硅氧烷的这种提纯。该公开提出使用碳过滤器和分US 5,879,649 A中涉及作为石英玻璃生产的原料的聚烷基硅氧烷的这种提纯。其中提出使用碳过滤器和分子筛的两步蒸馏法,以将沸点温度高于 250°C 的杂质的比例限制于小于14重量-ppm,优选小于2重量-ppm的量。这些高沸点杂质通常是具有大于500克/摩尔的平均分子量的组分,且特别是具有高于 276° 的沸点的十四甲基环七硅氧烷(D7)。据报道,此类高沸点物质的团聚体导致供气系统中的堵塞并造成在石英玻璃中产生缺陷的“凝胶形成”。缺陷机理在此看起来是未分解或未完全分解的高沸点物质-团聚体的沉积,其随后会分解,释放气体,并可能在石英玻璃中造成气泡。

[0018] 所提出的两步提纯法是复杂和昂贵的,并且已经表明,甚至在优化的工艺控制的情况下,在石英玻璃中也会发生材料不均匀性,特别以具有提高的密度的薄层形式。

[0019] 作为其替代方案,DE 103 02 914 A1中提出,为生产对短波UV辐射具有有利的破坏性能的合成石英玻璃,使用 SiCl_4 和含有多个Si原子的低聚的硅化合物,例如硅氧烷的混合物作为原料。

[0020] 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。

[0021] 大量汽化器是已知的。已知的汽化器包括容器(所谓的“鼓泡器”),将液体原料储备于其中并借助加热装置加热至汽化温度附近的温度。将载气导过加热的液体并在此过程中负载汽化的原料,并在压力下经管道系统供应至反应区。所述载气例如是氧气。例如在EP 908 418 A1中描述了这种用于通过直接玻璃化生产合成石英玻璃的沉积燃烧器的介质供应。

[0022] 原料的汽化速率基本取决于在液相中的载气的温度和停留时间。这两个参数都受液柱高度和受载气的供应速率和流速影响。例如,液柱中的载气气泡的尺寸影响它们在该液体中的上升速率并因此影响原料的负载和汽化速率。液体量的变化也明显影响传热。可以以最简单的方式处理这些复杂的相互作用,即持续补入液体原料,以使鼓泡器中的液位

不下降。

[0023] 但是,甚至在恒定液位下,相对较高沸点的杂质可能在液相中逐渐富集,形成“塔底物”,因此到达沉积燃烧器的原料的组成随时间而改变。

[0024] 在灰料沉积法中出现另一问题,其中必须同时向几个消耗器进给原料,例如在使用多燃烧器-组件的灰料沉积的情况中。为避免不规则的灰料沉积和层形成,在此特别重要的是,每个沉积燃烧器在数量和品质方面具有相同的灰料构建特性。可以如下使各沉积燃烧器的气体供应中的波动最小化:如例如DE 195 01 733 A1中所述从共用储备容器经“流量分配器”供给这些。但是,这需要介质供应的复杂的基础设施。

[0025] 如例如US 5,356,451 A1中描述的另一种形式的汽化器避免上述“塔底物形成”。在这种汽化器中,在汽化室内提供原料的液体储器,所述储器沿该室的纵侧延伸并连续补足。如果液位超过预定溢流高度,则该液体经U形通道由纵侧的储存室在斜面上流出,并在其上形成薄膜。如此加热该室,以使斜面上的液膜在到达该斜面的下端之前完全汽化。以这种方式确保整个液体,包括所有具有较高沸点的杂质汽化。

[0026] 从DE 24 35 704 A1中获知所谓的垂直汽化器的一个实施方案。那里建议,将待汽化的液体加热,供应至垂直竖立的旋转对称容器并朝容器内壁径向喷雾,形成直径小于6毫米的小滴,并沉积在那里。向上吸出蒸气状产物,在此期间未汽化的液体收集在该容器的底部,由此可将其连续或不时除去。

[0027] 该已知方法起到如汽化时附加的蒸馏步骤的作用,由此可经由塔底物除去难挥发的成分。由此获得该原料的汽化部分的较高纯度。但产率和物料流通量比较低。

[0028] 技术目的

[0029] 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。当在颗粒形成过程中取决于彼此具有高度化学相似性的组分的确切组成时,特别要注意这一点。

[0030] 此外,所描述的汽化器系统具有超细液滴被排出的蒸气流一起夹带的危险,这同样会造成灰料体中的材料不均匀性。

[0031] 通常, SiO_2 灰料体的结构足够透气,这使得均匀的气相处理或烧结变得容易。在具有较高密度的层的区域中,这只能在有限程度上实现。因为这些层是扩散屏障,它们在干燥-或烧结过程中可能造成不均匀的处理结果。由于长的扩散路径,尤其在大体积的 SiO_2 灰料体的情况中出现该问题。层区域特别可伴随局部提高的羟基和可能的氯的含量而出现。

[0032] 灰料体的材料-不均匀性例如以羟基-或氯浓度或粘度值的轴向、径向或方位改变的形式体现在由其制成的石英玻璃体中,并导致最终产物中的不利性质。

[0033] 本发明的目的是实现生产具有高材料均匀性的 SiO_2 灰料体的方法,其中避免所述缺点,特别是提供能够制造具有高材料均匀性的 SiO_2 灰料体的方法,特别是在外径大于300毫米的大体积圆柱形灰料体的情况中。

[0034] 发明概述

[0035] 为实现这一目的,提出具有专利权利要求1的特征的方法。在从属权利要求中分别列举优选的扩展方案。

[0036] 由上述方法开始,根据本发明如下实现这一目的:液体SiO₂原料具有至少一种重量比例为mD3的聚烷基硅氧烷D3的附加组分和重量比例为mD5的聚烷基硅氧烷D5的附加组分,重量比mD3/mD5在0.01至1的范围,并且所提供的液体SiO₂原料保持重量比mD3/mD5并以至少99重量%汽化成气态SiO₂原料蒸气。

[0037] 不同于使用由尽可能纯的单一指定的硅化合物构成的原料的已知方法,本发明提出作为不同聚烷基硅氧烷的混合物存在的SiO₂-原料。八甲基环四硅氧烷(在此也称作D4)构成该混合物的主要组分。除D4外,该混合物含有化学上类似的聚烷基硅氧烷,更确切地说具有分子量小于D4的那些(包括D3)以及具有分子量大于D4的那些(包括D5)。因此概括在术语“附加组分”下的原料的附加成分具有与D4的相对分子量(大约297 g/mol)和D4的沸点温度(大约175°C)向上和向下不同的分子量和沸点温度。

[0038] 实质上,本发明的方法有两个协作的特征。第一个特征在于,液体SiO₂原料,下文也称作原料,除主要存在的D4外还包含另外两种聚烷基硅氧烷。这些是附加组分D3和D5。D3和D5在液体SiO₂原料中的量的比率不是随意的,而是在预定范围内选择。在第二个基本特征的范围内,本发明的方法要求液体SiO₂原料 - 也具有重量比例mD3和mD5 - 完全转化成气相。因此,不仅该液体具有预定和窄限定的D3和D5的比率,气态SiO₂原料蒸气,下文也称作原料蒸气也如此。借助本发明的方法,可以获得具有超过目前常见标准的特别高的材料均匀性的SiO₂灰料体和石英玻璃体。该方法的优点可以解释为,制成的SiO₂颗粒的尺寸在微观层面上发生的更强变化—粒度分布的增宽—导致SiO₂灰料体内宏观测得的密度的波动宽度减小。

[0039] 在本发明的范围内,术语“重量比例”描述由各附加组分的质量相对于液体SiO₂-原料总质量得出的相对值。因此,附加组分的两个重量比例mD3/mD5是可通过这两个相对重量比例相除确定的无量纲值。

[0040] 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。

[0041] 在本发明的范围内,表述“保持重量比”进行汽化是指重量比 $G_{\text{液体}} = \text{液体SiO}_2\text{原料的mD3/mD5}$ 与重量比 $G_{\text{蒸汽}} = \text{气态SiO}_2\text{原料蒸气的mD3/mD5}$ 的比率 τ 具有最大 ± 500 ppm,优选最大 ± 250 ppm,特别优选最大 ± 100 ppm,特别是最大 ± 50 ppm的值。比率 τ 在此如下计算:

[0042] $\tau = (G_{\text{液体}} - G_{\text{蒸汽}}) / G_{\text{液体}}$ 。

[0043] 因此,重量比,即成分D3与成分D5的比率不应被汽化过程如此改变,使得该比率改变最大 ± 500 ppm,优选最大 ± 250 ppm,特别优选最大 ± 100 ppm。

[0044] 在本发明的范围内,表述“至少99重量%的液体SiO₂原料汽化成气态SiO₂原料蒸气”是指进入汽化法的液体SiO₂原料的至少99重量%转化成气相。本发明的方法的目标在于将液体原料完全转化成气相。然后应将如此得到的气态SiO₂原料蒸气借助氧化和/或热解和/或水解转化成SiO₂颗粒。通过实现原料完全转化成原料蒸气,即至少99重量%(也称作重量%)的转化的努力,D3与D5的重量比也从液相转移到气相中。这些努力确保SiO₂原料蒸气具有D3与D5之间的预定比率。因为只有当重量比mD3/mD5在预定范围内时,才可能产生以特别均匀为特征的SiO₂灰料体和因此以特别均匀为特征的石英玻璃。具有不同于所要求保护的范围的D3和D5重量比例的随意混合的聚烷基硅氧烷混合物不能制造具有这种独特均匀性的石英玻璃。一个特别优选的实施方案的特征在于将液体SiO₂原料转化成SiO₂原料蒸气,

直至残留小于百万分之20部份(下文为ppm,德语为“Teile von einer Million”),优选小于10 ppm,特别优选小于5 ppm。这一实施方案可借助这里公开的汽化法实现。这些汽化法,特别是归因于压降和露点降低的汽化的组合能使在以液体形式引入汽化器的SiO₂原料只有极小部分(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SiO₂原料的比例降至小于2.5 ppm。

[0045] 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。但是,如果SiO₂-原料的聚烷基硅氧烷具有至少三种选自六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的聚甲基环硅氧烷,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[(CH₃)₂Si]-O-。在一个优选方案中,主要组分是聚烷基硅氧烷基础物质D4。例如,聚烷基硅氧烷基础物质的D4比例为至少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%。

[0046] 在本发明的范围内,术语稀释剂和载气作为同义词使用。

[0047] 该方法的一个实施方案的特征在于,比率mD3/mD5在0.1至0.5的范围。进行的测量令人惊讶地证实,只有在比较窄的范围内将D3和D5添加到主要由D4构成的SiO₂原料中才能实现石英玻璃的密度中的不均匀性的显著降低。在许多测量中可发现,尤其在0.1至0.5之间的附加组分mD3与mD5的质量比下,该灰料体以及由其制成的石英玻璃几乎没有表现出不均匀性。

[0048] 在本发明的方法中重要的是,所述SiO₂原料中含有至少一种具有相对分子量小于D4的附加组分以及至少一种具有相对分子量大于D4的附加组分。据认为,在聚烷基硅氧烷的水解或热解分解中,氧化侵袭的活化能或解离所需的热能随分子量的提高而提高。富集有附加组分的SiO₂-原料以气态形式供应至反应区并在此过程中通过氧化和/或水解和/或热解分解成SiO₂。所述反应区是例如燃烧器火焰或等离子体。在该反应区中,聚烷基硅氧烷分子逐步氧化分解成SiO₂,由此产生SiO₂初级颗粒,来自气相的其它SiO-或SiO₂-分子附着到其上。该附着过程在朝向沉积面通过反应区的途中结束,只要团聚或附聚的SiO₂颗粒进入不再可获得任何其它未分解分子的区域。

[0049] 这些分离、氧化和积聚过程(下文也概括为术语“颗粒形成过程”)根据聚烷基硅氧烷分子的分子量和尺寸以不同动力学和在不同温度下进行。因此,在反应区中形成具有比较宽的粒度分布的不同尺寸的团聚体和附聚体。在本发明的方法的使用过程中颗粒形成过程改变。与使用纯D4相比,可以观察到生成的SiO₂颗粒的更宽尺寸分布和随之而来的灰料体结构中的变化。对于这种粒度分布增宽的一种可能的解释在于,由于不同的气相动力学和在SiO₂初级颗粒的形成方面不同的动力学,通过来自气相的另外的SiO₂分子的附着,在其上会发生进一步生长。另一可能的解释在于, SiO₂初级颗粒的尺寸和因此随之由其生成的SiO₂颗粒的尺寸和它们在反应区中的浓度在水解或热解过程中取决于聚烷基硅氧烷分子的硅原子的数量和构造而改变。

[0050] 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改变的区域。已经表明,在使用根据本发明的SiO₂-原料时得到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。这一效果可归因为,形成的和沉积的SiO₂颗粒的尺寸分布的增宽造成比在单分散SiO₂颗粒的情况中更均匀的SiO₂灰料的沉积或其使

SiO₂灰料在灰料体生产过程中或在玻璃化过程中更均匀的致密化变得容易。

[0051] 这一效果的先决条件在于,进入反应区的原料含有分子量在D4的基准分子量的两侧的附加组分,理想地为D3和D5或相应的开链同系物。这些是具有与D4类似的分子量和化学相似性的分子。这些分子在反应区和颗粒形成过程中带来适度变化以及粒度分布的轻微展平,条件是D3和D5的重量比例的比率 m_{D3}/m_{D5} 为0.01至1。在所述界限值外的比率下,不能看出沉积过程的上述均衡化。

[0052] 本发明的方法包括两个主要要求。一方面,所提供的液体SiO₂原料必须至少99重量%转化成气相。另一方面,必须如此设置这种汽化法以使SiO₂原料在保持重量比 m_{D3}/m_{D5} 的情况下汽化。因此,根据本发明,这两种附加组分的质量比在液相中和在气相中应基本一致。当重量比 $G_{\text{液体}} = \text{液体SiO}_2\text{原料的}m_{D3}/m_{D5}$ 与重量比 $G_{\text{蒸汽}} = \text{气态SiO}_2\text{原料蒸气的}m_{D3}/m_{D5}$ 的比率 τ 具有最大 ± 500 ppm,优选最大 ± 250 ppm,特别优选最大 ± 100 ppm时,经证实有利,其中如下计算该比率: $\tau = (G_{\text{液体}} - G_{\text{蒸汽}})/G_{\text{液体}}$ 。已经发现,通过将两种附加聚烷基硅氧烷D3和D5添加到SiO₂原料的主要组分D4中实现粒度分布的增宽。

[0053] 根据现有技术和/或根据本发明的方法制成的灰料体的密度可以为石英玻璃的密度的25-32%。所实现的密度尤其取决于燃烧器距沉积面的距离、设定的温度、气体的化学计量比和沉积燃烧器的几何形状。通过改变这些因素,可以产生灰料体内的不同密度曲线,例如灰料体中的线性的、上升的或下降的径向密度曲线。为了研究密度分布,在大约700个测量点用已知方法测定灰料体的局部密度。为此,借助计算机断层扫描法获取大约50个横截面图像,其各显示一个横穿灰料体纵轴的截面。为了测定径向密度曲线,在50个计算机断层扫描截面的每一个上测绘14个大致等距的测量点。借助这种方法,可以沿穿过灰料体的横截面区域测定各径向密度曲线以及沿灰料体纵轴的密度分布图。

[0054] 如已经解释的那样,使用根据本发明的SiO₂-原料看起来有可能导致粒度分布增宽。术语粒度分布在此被理解为是用于统计描述各SiO₂颗粒的尺寸的出现频繁程度分布。在算数上,出现频繁程度分布或粒度分布对每个出现的值给出的表明其多常出现的函数。在分子层面上,产生不同尺寸的SiO₂团聚体和-附聚体,其尺寸分布涵盖更宽的区间。该灰料颗粒的尺寸分布比由纯D4制成的SiO₂灰料颗粒的尺寸分布宽。更宽的粒度分布使得形成更均匀的填充成为可能,因为空腔被更均匀地填充。这导致—在宏观看来—在SiO₂灰料体内更小的密度波动。因此,在700个测量点范围内测得的密度体现了微观上较宽的粒度分布的宏观结果。

[0055] 用所有50个测量点的平均值,获得密度M的平均值,所述50个测量点的几何位置沿灰料体的纵轴改变,但它们与中轴的几何距离不变。在一般的灰料体(durchschnittlichen Sootkörpern)中,通过计算机断层扫描法绘制通过该灰料体的50个横截面,由此由各50次密度测量的平均值得到密度的平均值。一般而言,密度的平均值各自正常分布,因此可以测定宽度 σ 。为了测定径向密度分布,在50个截面的每个中测定与灰料体中点的径向距离递增的14个测量点。平均值M的宽度 σ 的方差 δ 因此包含14个点的统计值。

[0056] 在具有或应该具有恒定密度分布的灰料体中,可以由如此获得的测量数据得到经50次测量的灰料体密度的平均值M和密度平均值的宽度 σ 。值 σ 因此表明沿灰料体的纵轴在距沉积面的预定距离处的密度波动有多强烈。此外,还可以由为记录径向分布而测定的14个测量点计算宽度 σ 的方差 δ 。

[0057] 为将现有技术根据本发明进行的测量进行比较,制造和测量多个灰料体。在此尝试使边界条件,如与燃烧器的距离、燃烧器温度和化学计量量保持尽可能恒定,因为这些对灰料体各自的密度具有巨大影响。在每种情况中制造具有线性密度分布并达到石英玻璃密度的25%至32%的密度的灰料体。当使用已知方法或材料时,得出灰料体密度的宽度 σ 和方差 δ 的下列测量值:

[0058] $\sigma_{\text{现有技术}} = 0.4\%$ 和

[0059] $\delta_{\text{现有技术}} = 0.025\%$ 。

[0060] 这些值各自以基于石英玻璃密度的相对密度给出。

[0061] 在原本主要由D4构成的SiO₂-原料中使用附加组分D3和D5导致粒度分布增宽。粒度分布的这种增宽导致灰料体中本身的密度波动变小。令人惊讶地,还已证实,密度波动的差异降低。对灰料体密度的宽度 σ 和方差 δ 平均获得下列值:

[0062] $\sigma_{\text{Inv}} = 0.37\%$ 且

[0063] $\delta_{\text{Inv}} = 0.023\%$ 。

[0064] 在此,这些值也各自以基于石英玻璃密度的相对密度给出。本发明的方法的使用由此导致测得的密度波动降低最多9%。令人惊讶地,宽度的变化也降低最多8%。平均密度的波动宽度的变化的这种降低产生比现有技术中已知的石英玻璃均匀得多的石英玻璃。

[0065] 本发明的方法的另一有利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0.5重量%至30重量%;尤其是重量比例mD3 + mD5之和在1重量%至15重量%,优选1重量%至3重量%的范围。令人惊讶的测量已经表明,附加组分D3和D5不需要在SiO₂原料占主要地位。相反,最多总重量的1/3的掺合物足以提供根据本发明要求保护的SiO₂原料,其在作为SiO₂颗粒沉积的过程中导致粒度增宽并因此导致由此制成的灰料体的提高的均匀性。例如,许多测量已经令人惊讶地证实,甚至1至3重量%的附加组分D3和D5的重量比例就足够了。附加组分D3、D5的这些比较小的量起到通过完全转化成气相使灰料体中可能发生的密度波动被SiO₂蒸气的不同粒度掩盖的作用,由此整体制成显著更均匀的灰料体或石英玻璃体。

[0066] 根据现有技术制成的灰料体的密度为石英玻璃密度的25-32%。这些灰料体表现出3%-4%的密度相对波动。这些密度波动也在玻璃化过程中转移到石英玻璃体中。这造成羟基或氯浓度的径向、方位和轴向变化,这可能导致由其制成的石英玻璃圆柱体和石英玻璃纤维的不利性质。本发明的方法的特征在于减少了灰料体中已知的密度波动。因为密度波动的这种减少直接影响石英玻璃圆柱体的品质,制成具有相应更高质量、更均匀的石英玻璃圆柱体。其优点在于在该石英玻璃圆柱体的随后使用过程中,例如在光纤制造中,产生较少次品。

[0067] 许多测量结果表明,在分解聚烷基硅氧烷时,聚烷基硅氧烷D3所需的活化能小于在D4的情况中所需的,在聚硅氧烷D5的情况中高于D4的情况中。聚烷基硅氧烷D3的活化能较小,因为这种分子具有较高的环张力。因此,该环比更稳定的D4更快打开。相反已证实,聚环硅氧烷D5需要比D4更高的活化能以引发分子的热解离。但是,总体而言,发现D4与D3之间的能量差大于D4与D5之间的。因此和因为D3表现出更大的聚合反应倾向,已证实当附加组分D3的量小于附加组分D5时是有利的。因此本发明的方法的一个有利的实施方案的特征在于,附加组分以下列量包含聚烷基环硅氧烷及其各自的线性同系物:

[0068] • 六甲基环三硅氧烷(D3): 重量比例mD3在0.02重量%至1重量%的范围,

[0069] • 十甲基环五硅氧烷(D5): 重量比例mD5在0.5重量%至5重量%的范围。

[0070] 在测量范围内令人惊讶地证实,当使用上述量的附加组分时,灰料体内的密度波动小于0.4%。灰料体的密度波动的进一步改进归因于附加组分以下列量包含聚烷基硅氧烷及其各自的线性同系物:

[0071] • 六甲基环三硅氧烷(D3): 重量比例mD3在0.02重量%至2重量%的范围,

[0072] • 十甲基环五硅氧烷(D5): 重量比例mD5在0.5重量%至10重量%的范围。

[0073] 在测量中,有时还以0.01重量%至0.75重量%范围的重量比例mD6添加D6。这通常替代相应量的D5进行。但是,由于它们与D4相比大的分子量,十二甲基环六硅氧烷(D6)及其线性同系物在低浓度下就已对反应区和颗粒形成过程造成显著变化,因此D6的重量比例优选不大于100重量ppm。

[0074] 在本发明的范围内提供,将液体SiO₂原料完全转化成气态SiO₂原料蒸气。这种完全转化是必要的,由此使这两种附加组分D3和D5的重量比mD3/mD5不仅存在于液相中,也存在于气相中。由此确保不仅在液体SiO₂原料中除基准分子D4外还以预定重量比存在更轻的聚烷基硅氧烷和更重的聚烷基硅氧烷,而且在气相中也如此。通过高比例的液体SiO₂原料转化成气相确保维持重量比mD3/mD5。由于只有掺入在所要求保护的范围内的附加组分D3和D5才能造成可实现所需粒度分布增宽的SiO₂初级颗粒的变化,重量比mD3/mD5从液相到气相中的这种维持是重要的。

[0075] 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。当在颗粒形成过程中取决于彼此具有高度化学相似性的组分的确切组成时,特别要注意这一点。此外,已知的汽化器系统具有超细液滴被排出的蒸气流一起夹带的危险,这同样会造成灰料体中的材料不均匀性。

[0076] 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:

[0077] • 加热SiO₂-原料,

[0078] • 将加热的SiO₂-原料引入膨胀室,以使至少第一部分的SiO₂-原料因压降而汽化。

[0079] 在这一实施方案的范围内,加热SiO₂原料。在此需要150°C至230°C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原料如此减压,以致其变成气相。1.8至5巴的压降经证实有利。

[0080] 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。将膨胀室本身加热至150°C至200°C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。

[0081] 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。

[0082] 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:

[0083] • 加热SiO₂原料,

[0084] • 将加热的SiO₂原料引入膨胀室,

[0085] • 将所述SiO₂原料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。

[0086] 在这种实施方案的范围内,使用稀释剂用于汽化该原料。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。

[0087] 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°C至230°C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和/或喷洒。为了使SiO₂原料尽可能均匀转化成SiO₂原料蒸气,应该在与SiO₂原料的喷洒方向相反的方向上将稀释剂,如氮气引入膨胀室。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°C。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。

[0088] 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原料进入膨胀室时已通过分压或压力降低实现汽化,而没有液体到达膨胀室的内壁并在那里汽化。

[0089] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,由于压降和/或分压降低,至少99.95重量%,优选99.9995重量%的SiO₂原料转化成SiO₂原料蒸气。在这一实施方案的一个备选方案中,液体SiO₂原料仅通过在加热加压的SiO₂原料进入膨胀室时的压降转化成气相。在此为实现完全转化,如果将液体SiO₂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。

[0090] 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SiO₂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,在没有施压和没有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。

[0091] 在第二备选方案的范围内,仅通过利用载气,后果是分压降低,将液体SiO₂原料转化成气相。在此必须有相应足量的稀释剂/载气流过膨胀室并由此确保液体SiO₂原料的汽化。

[0092] 作为第三种备选方案,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SiO₂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SiO₂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SiO₂原料蒸气的量降至小于2.5 ppm。

[0093] 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SiO₂-原料更容易并且更均匀地转化成气相。这最好通过将SiO₂-原料的液体雾化成微滴实现。然后通过压降和/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230°C范围的温度的室中进行时,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230°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。

[0094] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,液体SiO₂原料在雾化喷嘴中在室温下在指定压力(例如1至5巴)下转化成几微米大的极小微滴。首先通过热交换器加热载气(稀释剂)并与微滴混合以使汽化过程主要在气相中而非在热表面上进行。可以如此设置这种方法以使液体SiO₂原料不需要预热。在这一方案中,载气和液体SiO₂原料在适当雾化成微滴之前混合。

[0095] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,在将SiO₂-原料引入膨胀室时,借助浓度检测器测量SiO₂-原料的组成。在这一布置的范围内,直接在膨胀室监测该组成,例如比率D3、D4和D5。在此借助浓度检测器,例如气相色谱仪分析供应的SiO₂-原料。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SiO₂-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。SiO₂-原料的组成和重量比例的这种长期监测确保本发明的方法可以随时使用并可由此形成具有仅 $\delta_{Inv} = 0.023\%$ 的密度波动方差的灰料体。然后由这种结构的灰料体可以通过玻璃化生产极其均匀的合成石英玻璃。

[0096] 本发明的方法的另一实施方案的特征在于,根据方法步骤(B)形成SiO₂原料流包括通过汽化含有纯D4的聚烷基硅氧烷的混合物生成第一气流,和通过汽化基本上含有D3、D4和D5的聚烷基硅氧烷的第二混合物生成第二气流,并在方法步骤(C)之前或之中合并这些气流。在这种实施方案的范围内,液体SiO₂原料的各组分单独汽化。因此,一方面发生SiO₂原料的基础材料的汽化,所述基础材料主要由D4构成,其中与此同时,汽化以足量含有两种附加组分D3和D5的聚硅氧烷的第二混合物。随后,合并这两个单独制成的气流,以然后通过氧化和/或热解和/或水解将其转化成SiO₂颗粒。借助相应的浓度检测器可检测并确保来自

这两个制成的气流中的 SiO_2 原料蒸气的组合物在气态 SiO_2 原料蒸气内各自具有所需重量比例 m_{D3}/m_{D5} 。 SiO_2 原料的这两个分组分的汽化在此可以通过不同方法和/或在独立的温度下进行。

[0097] 可通过混合各组分或通过掺合组分混合物,或通过从蒸馏塔中提前取出或提前终止蒸馏,此外对于八甲基环四硅氧烷的提纯而言如同通常一样,来制造液体 SiO_2 原料。因此,在本发明的方法中,可以省略八甲基环四硅氧烷的提纯并取而代之地使用纯度较小,因此也更便宜的D4品质。原料的聚烷基硅氧烷的类似密度防止脱混。

[0098] D3和D5的重量比例的比 m_{D3}/m_{D5} 的上述界限值是指该原料在其液相中的组成。但是,在转化成气相的过程中,原料组成可能由于分解、聚合或蒸馏而改变。为避免这一效应或使其保持尽可能小,使用根据本发明的汽化法,其中液体 SiO_2 原料首先在压力下借助注射器雾化成微滴,并且该微滴不与固体,特别是金属表面接触,主要通过热载气接触完全汽化。

[0099] 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原料的确定组成以及可再现的颗粒形成过程。

[0100] 一方面提供为均匀地形成灰料而优化的原料组成与另一方面在汽化和供应至反应区的过程中保持该组成的根据本发明的组合产生通过烧结或玻璃化获得的以高的材料均匀性和耐辐射性为特征的石英玻璃的灰料体。

[0101] 相对于传统已知方法,这里公开的方法具有下列优点:(1) 确定聚烷基硅氧烷的不同比例以实现粒度分布的增宽;(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。

[0102] 还要求保护根据这里公开的方法制造的合成石英玻璃的用途,其中所述合成石英玻璃用于生产光纤。这里公开的方法能够制造高品质的石英玻璃。由于该灰料体小的密度波动,可以制造优选用于通信纤维、光纤的高品质石英玻璃。

实施例

[0103] 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。

[0104] 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;

[0105] 图2以简图形式显示取决于原料的组成的灰料体中的环结构的定性分析;

[0106] 图3是根据本发明使用得自不同聚烷基硅氧烷的原料制成的灰料管在灰料管的纵轴方向的视图的计算机断层扫描图像;

[0107] 图4用于比较,显示基于现有技术使用纯八甲基环四硅氧烷作为原料制成的 SiO_2 灰料管的计算机断层扫描图像;

[0108] 图5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

[0109] 图6是汽化室的示意图。

[0110] 在现有技术中已知使用聚烷基硅氧烷八甲基环四硅氧烷(D4)制造石英玻璃。但

是,用已知制造方法只能制造具有一定层结构的合成石英玻璃。本发明的目标之一是克服该缺点 - 密度和/或化学组成的局部变化区。本发明的方法的出发点在此是由含有D4作为主要组分的SiO₂原料蒸气107形成气流。基准分子量属于这一聚烷基硅氧烷。将气流供应至反应区,在此通过热解、氧化或水解将SiO₂原料蒸气转化成SiO₂,形成非晶SiO₂颗粒。该非晶SiO₂颗粒随后沉积在沉积面160上以致形成多孔SiO₂灰料体200,其通过玻璃化形成合成石英玻璃。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,本发明公开了原材料D4包含至少两种另外的聚烷基硅氧烷形式的附加组分。但这些不是随意的聚硅氧烷,而是一种分子量小于D4的基准分子量的聚硅氧烷和一种具有分子量大于D4的基准分子量的聚硅氧烷。令人惊讶地,测量表明,通过与基础材料D4一起使用一种更重的和一种更轻的聚烷基硅氧烷出现SiO₂初级颗粒的粒度分布增宽。此外,粒度分布的宽度的波动比可比较的制造合成石英玻璃的方法例如仅使用D4或SiCl₄小。

[0111] 图1中所示的装置用于制造SiO₂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。

[0112] 将根据本发明富集有附加组分的SiO₂-原料105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SiO₂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SiO₂颗粒148,其在沉积面160上逐层沉积,形成SiO₂灰料体。SiO₂颗粒148本身以具有在纳米范围内的粒度的SiO₂初级颗粒的团聚体或附聚体形式存在。

[0113] 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。

[0114] 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SiO₂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,以逐层构建成外径为350毫米的灰料体6。在沉积过程中,在灰料体表面200上建立大约1200°C的温度。

[0115] 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SiO₂-原料蒸气107作为用于形成SiO₂颗粒的原料,SiO₂-原料蒸气107含有汽化的聚烷基硅氧烷的混合物,其组成可见于表1。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。

[0116] 借助汽化器系统120制备具有聚烷基硅氧烷混合物的SiO₂-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的双壁可加热汽化室125。储存容器110、泵122和雾化器128借助易弯曲的金属管互连。将储存容器110加热至170°C并借助泵122经流量计123以精确剂量向雾化器128供应加热的液体。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SiO₂-原料105和/或SiO₂-原料蒸气107的组成。

[0117] 雾化器128 - 也称作雾化喷嘴 - 是超声雾化器。将氮气载气流经MFC 123,以1.5巴至5巴的压力,和待汽化的液体同时进给给所述雾化器。所述液体被雾化成具有1微米的最大直径和具有平均直径(d₅₀值)为0.7微米的小的微滴尺寸分布的微滴并在此过程中直接

喷到汽化室120中。汽化室120具有195°C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。

[0118] 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SiO₂-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SiO₂灰料管(灰料管),对其施以计算机断层扫描研究(CT-研究)。用X-射线跨其长度照射灰料管200。由此获得的图像能够定量和定性描述灰料管200的轴向和径向层结构的强度和均匀性。

[0119] 表1

[0120]

编号	mD3	mD5	mD3+mD5	mD3/mD5	„S“
1	500	50,000	50,500	0.01	0
2	4,600	46,000	50,600	0.1	++
3	16,000	32,000	48,000	0.5	++
4	25,300	25,300	50,600	1	++
5	10,000	10,000	20,000	1	+
6	500	500	1000	1	0
7	46,000	4,600	50,600	10	-
8	48,000	2,400	50,400	20	-
9	49,000	500	49,500	100	-

[0121] 表1中列出在多个实验的范围内研究的液体SiO₂原料的不同组成以及在各灰料管上测定的品质结果。该SiO₂原料主要由D4构成,其通过蒸馏方式和/或通过聚烷基硅氧烷掺入商业上惯用的高纯八甲基环四硅氧烷(D4)得到,和/或进一步添加蒸馏副产物向其混入相应量的D3和D5。其它杂质,如重质聚烷基硅氧烷,特别如D6、D7、D8最大具有500 ppm的量,是液体SiO₂原料的一部分。可以清楚看出,具有在0.01至1,特别是0.1至1范围的重量比mD3/mD5的D5和D3的掺合物产生均匀灰料体和石英玻璃。超过或低于这些要求保护的重量比导致不均匀数提高,因此合成石英玻璃的品质降低。例如,表1的定性结果显示,在使用以除D4外还含有合适的量的比例的聚烷基环硅氧烷D3和D5的混合物形式的原料时,以经济的方式获得具有均匀层结构并极少成层的石英玻璃。

[0122] 表1中的聚烷基硅氧烷的所有浓度以重量ppm标示,其余部分各自是D4和微量成分(< 500 ppm D6、D7、D8)和不可避免的杂质。参数“S”是借助CT测量检测的层结构的均匀性

和强度的定性度量。该定性评估的符号转化如下：

[0123] ○ „++“ 极好，

[0124] ○ „+“ 好，

[0125] ○ „0“ 可接受，

[0126] ○ „-“ 差和

[0127] ○ „--“ 极差。

[0128] 表中的条目表明重量比mD3/mD5应有利地在0.1至1的范围。此外，测量表明组分的重量比例mD3和mD5之和应优选在1重量%至6重量%的范围，以实现石英玻璃体的最佳均匀性。偏离重量比例的所选范围和/或所选总和都分别导致石英玻璃的均匀性的降低。如表1中的值所示，以2重量%至6重量%的总重量比例加入这两种组分D3和D5时产生其均匀性可以被描述为极好或好的石英玻璃。特别突出的是mD3/mD5比为0.5的样品。在掺合物的总比例为48000 ppm = 4.8重量%时通过在基础材料D4中的附加组分D3和D4，获得具有最低密度波动的石英玻璃圆柱体。

[0129] 表1中所列的测量结果也体现在图2的图中。在纵坐标中，绘制可以由CT测量测得的灰料体中每长度单位(以厘米计)的层数“A”，在横坐标中绘制比率mD3/mD5。显然在大约0.5的mD3/mD5比下实现均匀性的最佳结果。在以半对数形式呈现作为重量比mD3/mD5的函数的图形时，可清楚看出遵循平方函数的品质值A的曲线。只能在清楚限定的范围内实现本发明的优点。当重量比变化超过所要求保护的范围内时，根据本发明确定的优点消失。

[0130] 图3和4显示通过X-射线计算机断层扫描法获得的层图像。每次观察穿过圆柱形石英玻璃体的横截面。在此在横穿石英玻璃体纵轴的方向上获取截面。如解释，在沉积面上沉积非晶SiO₂颗粒。所述沉积面在两个提及的图3和4中分别为原本以灰色表示的石英玻璃体中心的白色环。在旋转棒状形成的沉积面的情况下，逐层沉积SiO₂颗粒。

[0131] 图3的CT图像显示了使用根据表1的样品编号 5的SiO₂-原料105制成的SiO₂灰料管。在这种成像技术中，具有相对高密度的区域显示为明亮面区域。可看出密度从内向外均匀降低。径向层几乎不可见。与之相比，图4显示了借助现有技术用商业上惯用的原料制成的灰料管的CT图像。可借助亮度差看出径向延伸层。在图4的样品中较小的内径归因于在制造SiO₂灰料管的沉积法中使用具有较小外径的载体。通过使用X-射线使石英玻璃体的横截面可视化，特别可以以简单清楚的方式识别密度波动。根据已知方法制成的石英玻璃体明显具有多个同心布置的密度波动环。这种类型的密度波动尤其会在将石英玻璃用于光纤时有缺点。

[0132] 相反，图3清楚表明不再有表示密度波动的同心环。计算机断层扫描制成的图像的光学控制已经能揭示，通过使用以预定比例和重量比含有两种附加组分D3和D5的聚硅氧烷混合物可以制造表现出非常一致的均匀性的石英玻璃体。该石英玻璃的一致均匀性直接来源于SiO₂颗粒在灰料体中的均匀分布。在热能供应下SiO₂灰料体转化成合成石英玻璃。在被称作玻璃化的这种方法步骤的范围内，SiO₂灰料体中存在的缺陷或密度改变在石英玻璃中表现出来。通过两种附加组分的聚烷基硅氧烷的使用，如已解释的那样，产生粒度分布增宽。因此可以将灰料体的密度波动的方差降至仅 $\delta_{Inv} = 0.023\%$ 。然后，可将这种均匀的SiO₂灰料体通过玻璃化转化成同样极其均匀的石英玻璃体

[0133] 图5显示使用本发明的方法的制造石英玻璃的系统100。为此，系统100包含储槽

110,借助未示出的泵从中将液体SiO₂-原料105泵入预热装置115中。借助已知方法,液体SiO₂-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SiO₂-原料105泵入汽化器120的膨胀室125中。如更详细解释地,液体SiO₂材料在膨胀室125中转化成气态SiO₂-原料蒸气107。SiO₂-原料蒸气107经管线130流向燃烧器140,在此SiO₂-原料蒸气热解或水解转化成SiO₂颗粒。

[0134] 预热装置115具有入口116和出口117。将SiO₂-原料105经入口116送入预热装置115中。SiO₂-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SiO₂-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SiO₂-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D3或D5聚烷基硅氧烷的化学转化。加热的液体SiO₂-原料105从预热装置115经由进料管线145排放到膨胀室125中。

[0135] 膨胀室125定义出用于SiO₂-原料蒸气自由膨胀的内部体积。为实现液体SiO₂-原料汽化成气态原料蒸气,在预热装置115中将液体SiO₂-原料的温度升高至SiO₂-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220°C。D4在大气压下的沸点为大约175°C。为避免液体SiO₂-原料在220°C沸腾,在预热装置115中需要大约100 kPa的背压。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。

[0136] 如图6所示,液体SiO₂-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SiO₂-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SiO₂-原料的温度升高至SiO₂-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SiO₂-原料105的量取决于在预热装置115中向液体SiO₂-原料供应的热量。

[0137] 为了实现SiO₂原料的高沸点部分的特别均匀和完全的汽化,如果另外将加热的气体稀释剂引入该室是有利的。根据本发明使用的SiO₂原料包含多种聚烷基硅氧烷,特别是D3、D4和D5。所述聚烷基硅氧烷各自具有不同的沸点温度。为了不改变附加组分的重量比,重要的是均匀汽化SiO₂原料。为此需要供应的热量和稀释剂的供应量如此高,以致甚至具有最高沸点温度的D5也可汽化。在预热装置115中,向SiO₂-原料供热,以将其加热。但是,在大约250°C的温度下,可能任选形成凝胶,尤其是在高沸点聚烷基硅氧烷D7、D8或D9的情况下。为了防止这些高沸点成分形成凝胶,如果在汽化过程中供应稀释剂152,优选气态的和加热至所需汽化温度的稀释剂是有利的。为此,气体稀释剂152可以从储存容器151经由相应的介质管线150注入膨胀室125中。

[0138] 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SiO₂-原料在膨胀室125中的分压,并由此降低其露点。因此,SiO₂-原料不需要在预热装置115中在高温下加热。相反,150°C至230°C的温度足以确保SiO₂-原料完全转化成SiO₂-原料蒸气。在此的目标是,SiO₂-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壁接触,大面积快速有效地使微滴完全汽化的汽化阶段。

[0139] 图6解释了根据本发明的汽化。加热的SiO₂-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,将液体SiO₂-原料105雾化成具有平均直径(d₅₀值)小于1微米,优选0.5微米至20纳米的微滴。由于在离开雾化喷嘴128时产生的压降,相当大部分的液体原料转化成气相。此外,预热至大约200°C至大约230°C的氮气流经由介质管线150送入膨胀室125。有利地,该氮气流温度基本—即+/- 10°C—相当于液体SiO₂-原料105的温度。根据本发明,该氮气流朝着液体SiO₂-原料105的喷雾方向反向流动,以确保强烈混和与充分传热。由于这两种汽化原理的组合—压降和通过气态氮汽化—液体SiO₂-原料105完全转化成气态SiO₂-原料蒸气107。不提供部分液体SiO₂-原料105沉积在膨胀室125的壁上和/或在那里热汽化。SiO₂-原料蒸气107经管线130流出到达燃烧器140。在燃烧器140中,SiO₂-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。

[0140] 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128的几何形状外,这些特别是液体离开雾化喷嘴的速度,所述速度基本由压差决定。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窄的微滴尺寸分布的微滴。

[0141] 在另一方法方案中提供, SiO₂-原料流的形成包括通过汽化含有纯D4的聚烷基硅氧烷混合物生成第一气流,和通过汽化基本上含有D3、D4和D5的聚烷基硅氧烷的第二混合物生成第二气流,以及在方法步骤(C)之前或之中合并这些气流。通过对该原料的不同组分使用单独的汽化器可以根据待汽化的组分独立地调节并优化汽化参数,如汽化温度和汽化速率。

[0142] 如已经表明,本发明的方法的目的是将由多种聚烷基硅氧烷构成的液体SiO₂原料完全转化成气相,并且保持附加组分D3和D5的重量比。令人惊讶地已发现,通过将附加组分D3和D5添加到D4液体中产生可用于形成特别均匀的SiO₂灰料体的SiO₂原料。有利地,D4原材料仅含有小于500 ppm的杂质,其中不是D3、D4或D5的所有聚烷基硅氧烷在此特别被视为杂质。

[0143] 标号单

[0144]	100	系统
[0145]	105	SiO ₂ -原料
[0146]	107	SiO ₂ -原料蒸气
[0147]	110	储槽/储存容器
[0148]	115	预热装置
[0149]	116	入口
[0150]	117	出口
[0151]	120	汽化器/汽化器系统
[0152]	122	液体泵
[0153]	123	流量计
[0154]	124	MFC (<u>质量流量控制器</u>)
[0155]	125	膨胀室 / 汽化室
[0156]	126	管线
[0157]	127	流量分配器
[0158]	128	雾化喷嘴

[0159]	130	管线
[0160]	140	燃烧器/火焰水解燃烧器
[0161]	141	燃烧器块
[0162]	142	140的运动
[0163]	143	燃烧器火焰
[0164]	145	进料管线
[0165]	148	SiO ₂ 灰料
[0166]	150	介质管线
[0167]	151	储存容器
[0168]	152	稀释剂
[0169]	160	沉积面 / 载体管
[0170]	161	160的纵轴
[0171]	200	灰料体

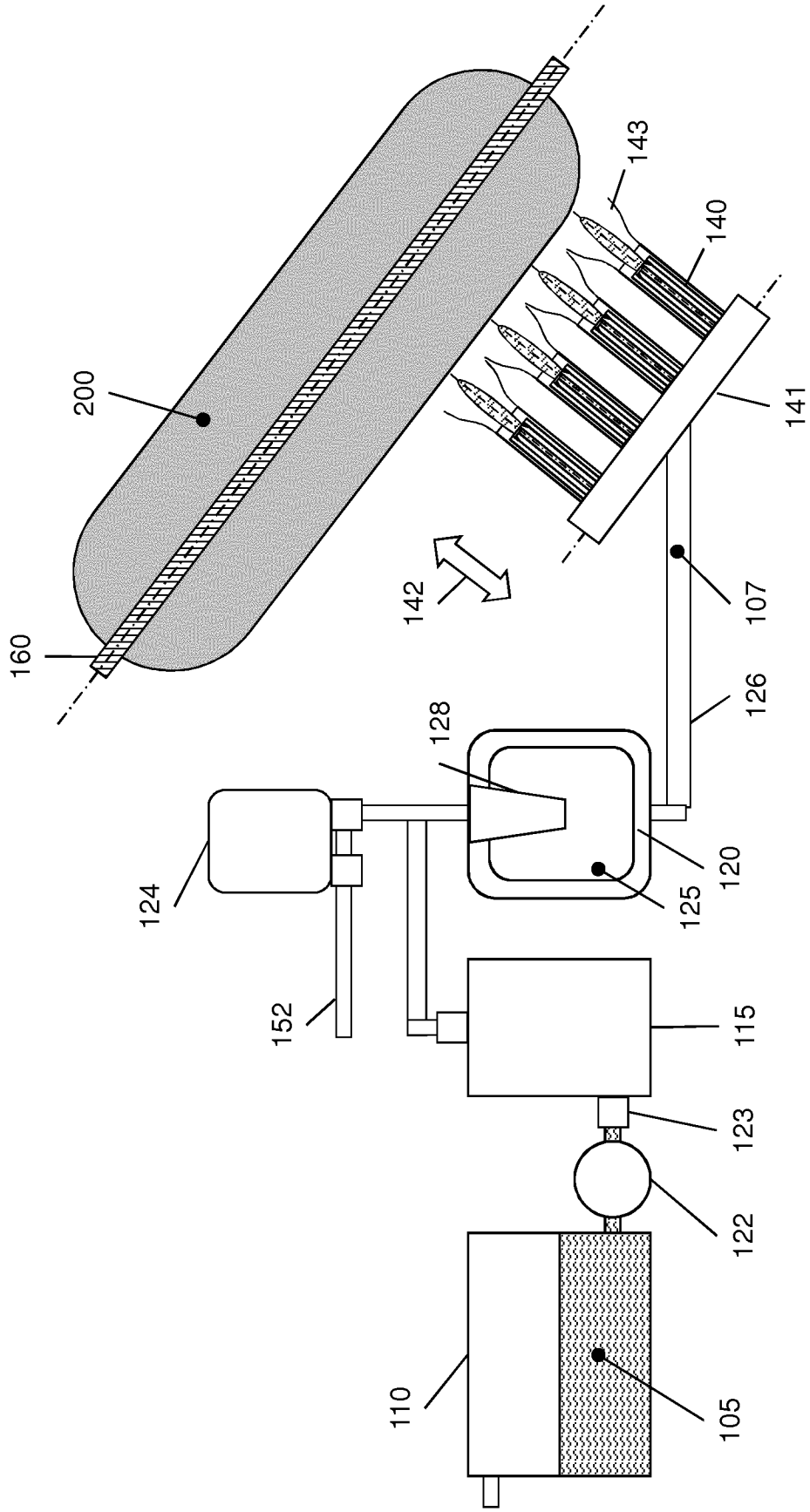


图 1

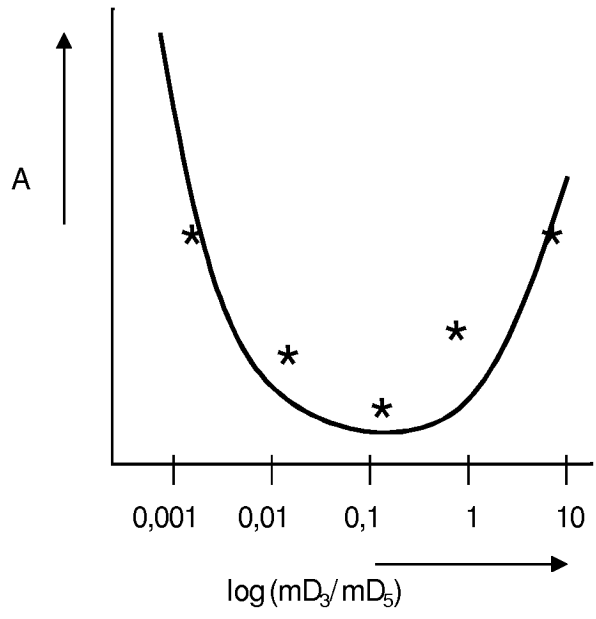


图 2

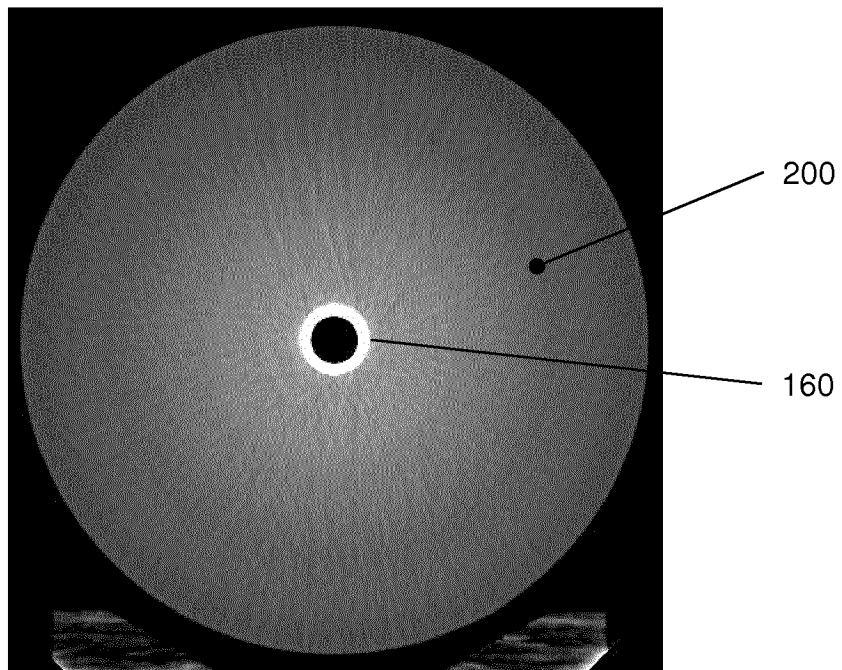


图 3

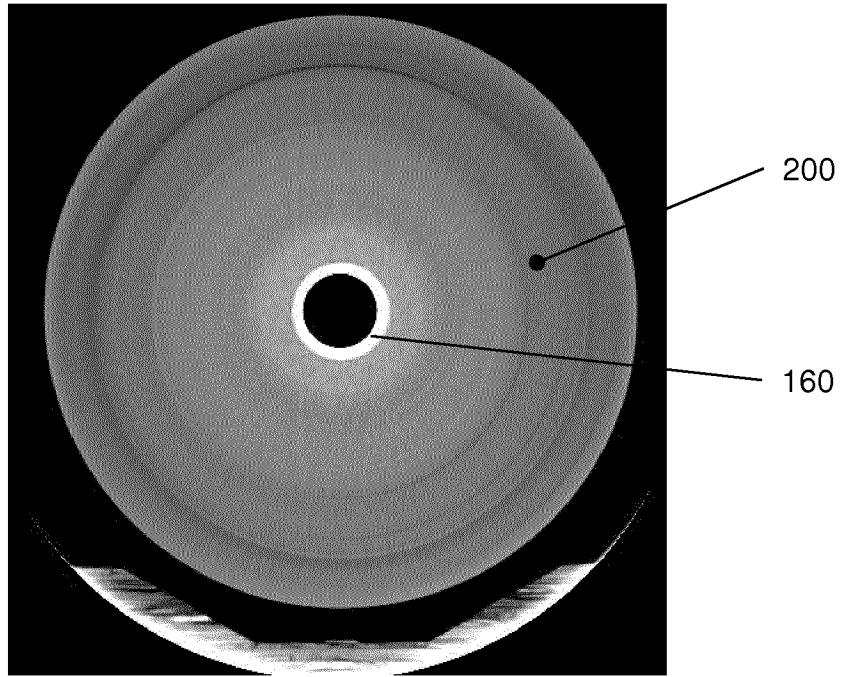


图 4

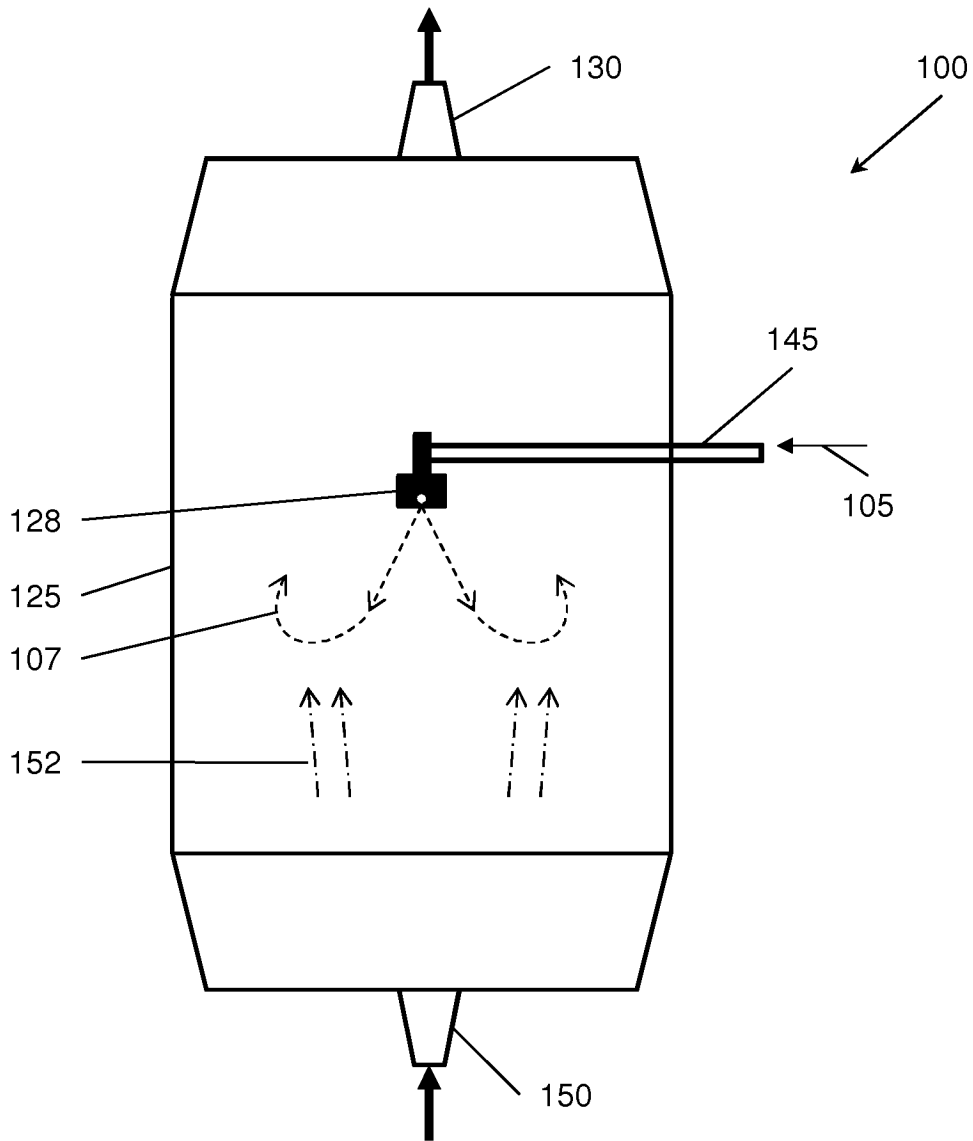


图 5

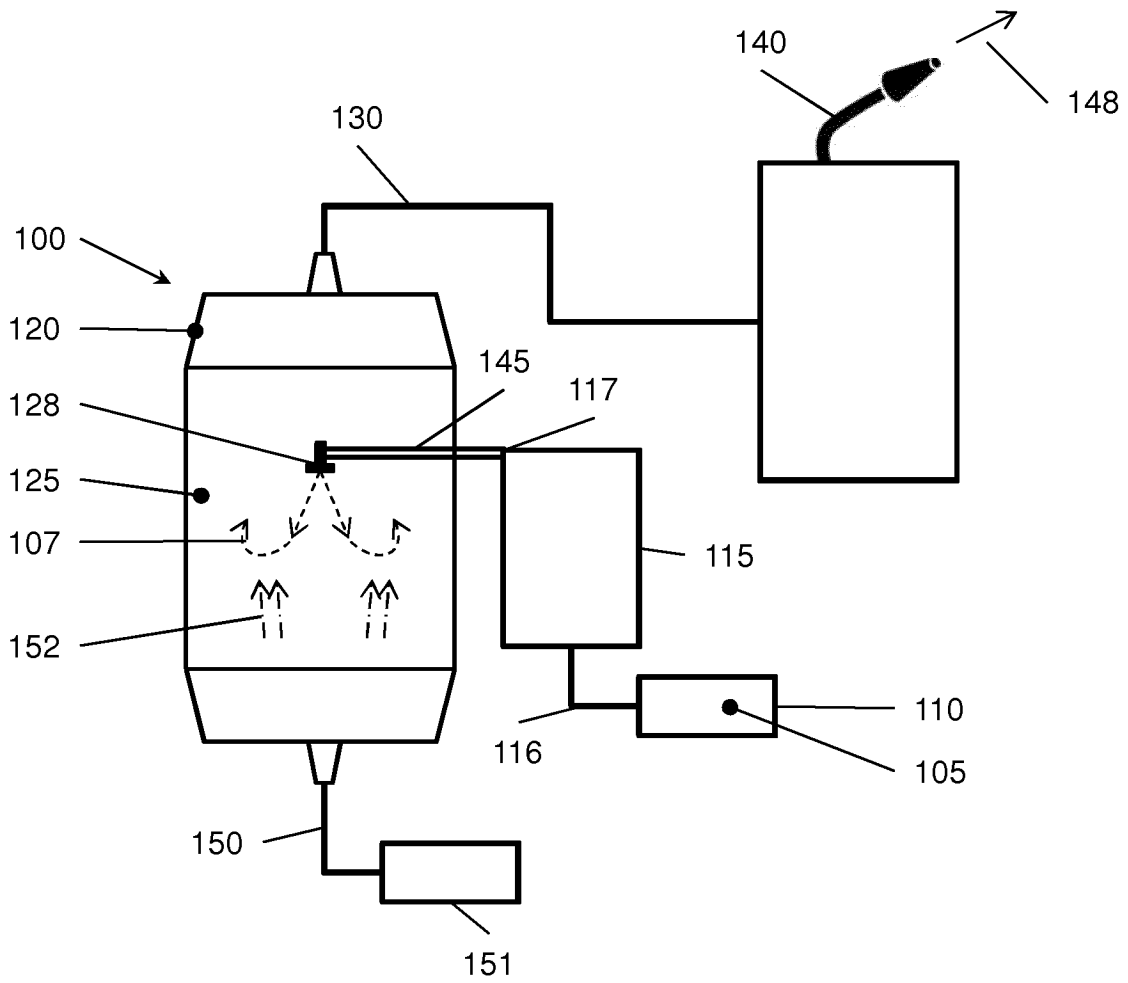


图 6