

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 167392 B1

(21) Patentansøgning nr.: 6482/87

(51) Int.Cl.5

C 03 B 37/016

(22) Indleveringsdag: 10 dec 1987

C 03 B 19/00

(41) Alm. tilgængelig: 10 okt 1988

C 03 B 20/00

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 25 okt 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 dec 1986 US 940392

(73) Patenthaver: *American Telephone and Telegraph Company; 550 Madison Ave.; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: James William *Fleming; US, David Wilfred *Johnson Jr.; US, John Burnette *MacChesney; US, Sandra Alene

*Pardenek; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af genstande omfattende silicaholdigt glas

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

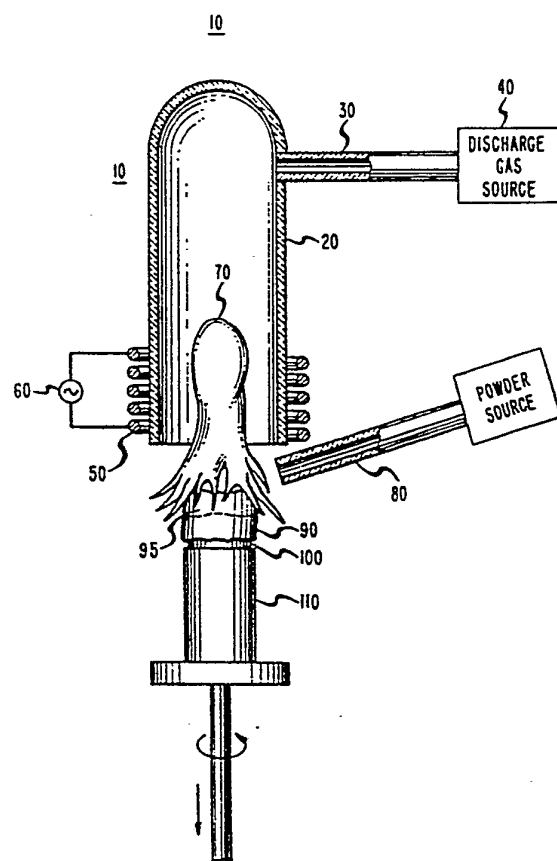
6482-87

En fremgangsmåde til fremstilling af genstande omfattende silica-holdige glaslegemer samt de ifølge fremgangsmåden fremstillede genstande. Ifølge fremgangsmåden smeltes silica-holdige gelpartikler til dannelse af et glaslegeme. I modsætning til de kendte fremgangsmåder fremstilles disse partikler ved mekanisk underopdeling af enten et i hovedsagen sammenhængende gelleme eller en ikke geleret eller delvis geleret sol, der er i stand til at frembringe et i hovedsagen sammenhængende gelleme, til dannelse af våde gelpartikler med i hovedsagen ens størrelse.

DK 10/392 B1

fortsættes

6482-87



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en genstand omfattende silica-holdigt glas, ved hvilken man fremstiller silica-holdige gelpartikler, smelter disse til et silica-holdigt glaslegeme og tilendebringer fremstillingen af genstanden, f.eks. optiske højsilica-glasfibre.

Genstande omfattende højsilica-glaslegemer, dvs. glaslegemer indeholdende mindst 70 vægt-% silica, anvendes i en lang række kommercielle forbindelser. F.eks. anvendes optiske fibre, der er trukket fra optiske højsilica-glasfibrepræforme, i optiske kommunikationssystemer. Sådanne fibre omfatter typisk en højsilica-glaskerne omgivet med en højsilica-glasbeklædning, hvor kernen har et højere brydningsindeks end beklædningen, hvorved den elektromagnetiske stråling kan ledes. Denne forskel i brydningsindeks opnås f.eks. ved inkorporering af et "op-dopingsmiddel" (et dopingsmiddel, der forøger brydningsindekset) i kernen, eller ved inkorporering af et "ned-dopingsmiddel" (et dopingsmiddel, der nedsætter brydningsindekset) i beklædningen, eller ved inkorporering af både op- og ned-dopingsmidler. Andre genstande omfatter højsilica-glaslegemer, såsom højsilica-glaslinser eller -prismer anvendes i en lang række optiske systemer, medens genstande, såsom ildfaste højsilica-glasrør, -muffer og -holdere anvendes ved varmebehandling og bearbejdning af halvledere.

Der kendes adskillige fremgangsmåder til fremstilling af højsilica-glaslegemer. Ved den formentlig mest udbredte af disse fremgangsmåder håndsorteres naturligt forekommende kvartskrystaller indledningsvis, hvorpå de opvarmes til alfa-beta kvarts overgangstemperatur (ca. 573 °C), hvorved de sorterede krystaller sønderbrydes. Den brudte kvarts håndsorteres igen og knuses derpå, typisk i en kuglemølle. Efter rensning, f.eks. i syrebad, indføres den knuste kvarts i en oxy-hydrogen-flamme til smeltning

af kvartspulveret til et højsilica-glaslegeme.

Omend ovennævnte fremgangsmåde er anvendelig, har den dog en del ulemper. F.eks. er den forholdsvis dyr, da det er
5 nødvendigt at håndselekttere (dvs. sortere) råmaterialet (den naturligt forekommende kvarts). Desuden indeholder råmaterialet typisk urenheder, såsom jernioner og andre overgangsmetalioner samt hydroxylgrupper, der absorberer elektromagnetisk stråling med bølgelængder, der omtrent
10 svarer til de, der anvendes i kommercielle kommunikationssystemer baseret på optiske fibre, f.eks. 1,3 μm , hvorved der opstår relativt stort optisk tab. Desuden indeholder råmateriale ofte andre urenheder, såsom zirconiumoxid, der forårsager spredning og/eller dannelse af
15 krystallinske faser, f.eks. zircon, der nedsætter glasfibre- brenes mekaniske styrke. Under kuglemølleprocessen indføres yderligere sådanne spredende urenheder, mens yderligere hydroxylioner indføres af oxy-hydrogen-flammen. Denne særlige glasfremstillingsmetode udelukker endvidere
20 sædvanligvis inkorporering af dopingsmidler i det dannede glaslegeme. Som følge heraf betragtes denne teknik almindeligvis som ugunstig til fremstilling af visse højsilica-glaslegemer, herunder præforme til optiske fibre.

25 Der er udviklet teknikker, ved hvilke man undgår i det mindste nogle af ovennævnte ulemper, således at disse tillader fremstilling af højsilica-glaslegemer, såsom præforme til optiske fibre. To af disse teknikker er kendt som den udvendige dampaflejringsteknik (UDA) og
30 dampfase-aksialaflejringsteknikken (DAA). Ifølge disse to teknikker strømmer reaktive luftarter, såsom SiCl_4 og O_2 ind i en oxy-hydrogen-flamme, hvor de reagerer under dannelse af silicapartikler, såkaldte "sodpartikler", der aflejres termoforetisk på et glassubstrat. Hvis man
35 f.eks. ønsker at forhøje det resulterende glaslegemes brydningsindeks ved inkorporering af op-dopingsmidler, såsom GeO_2 eller P_2O_5 , omfatter de reaktive luftarter

endvidere typisk GeCl_4 eller POCl_3 (der reagerer med O_2 til dannelse af op-dopingsmidlerne). Den herved fremkomne relativt porøse sodmasse opvarmes under alle omstændigheder derpå til sintringstemperatur (typisk ca. 1400-1500 °C) til dannelse af et relativt tæt, højsilica-glaslegeme.

Som nævnt tillader både UAD og DAA teknikken inkorpore-ring af dopingsmidler i glaslegemerne, og de er derfor anvendelige ved fremstilling af f.eks. præforme til optiske fibre. Aflejringshastigheden for sodpartikler ved disse teknikker er imidlertid relativt lav, da den begrænses både af termoforesen og af den relativt lave koncentration af silicapartikler i de af oxy-hydrogen-flammen opvarmede gasstrømme. De dannede glaslegemer er som følge heraf relativt dyre.

En anden teknik, der er anvendelig til fremstilling af præforme til optiske fibre, er den kemiske damp-aflejringsteknik (KDA). Her strømmer reaktive luftarter, såsom ovennævnte, ind i et silicasubstratrør, hvor de diffunderer frem til rørets indre overflade, hvor de reagerer under dannelse af relativt tæt silicaglas. Desværre er glasdannelseshastigheden forholdsvis lav. Forsøg på at forøge glasdannelseshastigheden ved at forhøje koncentrationerne af de reaktive luftarter er slået fejl, fordi sådanne relativt høje koncentrationer førte til gas-fase nukleering af silicapartikler, der ofte fejes ud af substratrøret af luftstrømmen i stedet for at blive aflejret på substratrørets indre overflade. Endvidere er forsøg på at øge glasdannelseshastigheden ved forøgelse af de reaktive luftarters strømningshastighed slået fejl, fordi de reaktive luftarter ved disse relativt høje strømningshastigheder ikke når at diffundere ind i substratvæggens indre overflade (for at reagere og danne silica), før de fejes ud af substratrøret. Som følge heraf er også denne teknik relativt dyr.

En anden teknik, der er anvendelig ved fremstilling af højsilica-glaslegemer, såsom præforme til optiske højsilica-glasfibre, er den modificerede kemiske dampaflejringsteknik (MKDA). Denne teknik afviger fra KDA teknikken ved, at silicapartikler bevidst nukleeres i gasfasen, og aflejres termoforetisk på substratrørets inderside. Denne teknik er fordelagtig, da den giver glas med stor renhed og tillader inkorporering af dopingsmidler. Skønt glasdannelseshastigheden er betragteligt højere end ifølge KDA teknikken, og de resulterende glaslegemer derfor billigere end de ifølge KDA teknikken fremstillede, er det ønskeligt at tilvejebringe endnu højere glasdannelseshastigheder og endnu billigere glaslegemer.

En forholdsvis ny glasfremstillingsteknik, sol-gel metoden, gør det muligt at fremstille relativt billige højsilica-glaslegemer. I en udførelsesform for denne teknik, kendt som alkoxidgegmetoden, blandes et silicium-holdigt alkoxid, f.eks. tetraethylorthosilicat (TEOS), med en vandholdig opløsning. Da TEOS normalt ikke er blandbart med vand, tilvejebringes blandingen ved f.eks. at opløse TEOS i et vandopløseligt opløsningsmiddel, f.eks. ethanol, og derpå tilsætte den resulterende TEOS-ethanol-opløsning til den vandholdige opløsning. Blandeprocessen resulterer i dannelse af en sol, der derpå hældes i en form, hvor den gennemgår en geleringsproces. (En "sol" betegner her en kombination af væsker, opløste faste stoffer og/eller fine partikler dispergeret i en væske). Afhængigt af en række variable fører geleringsprocessen enten til et silica-holdigt, porøst gellelegeme (hvis porer indeholder væsker, såsom vand og ethanol) eller til et silica-holdigt pulver, der udskilles fra opløsningen. (Et "gellelegeme" er her et flerfaset legeme, dvs. et legeme, der omfatter mindst en væske- og en faststoffase, dannet udfra en sol ved sammenbinding af det faste materiale). Hvis geleringsprocessen f.eks. fører til dannelse af et gellelegeme, tørres dette typisk (for at fjerne de i lege-

mets porer tilbageblevne væsker), hvorpå det sinteres til dannelse af et kompakt, silica-holdigt glaslegeme. (Angående alkoxid-gelmetoden se f.eks. S. Sakka, Treatise on Materials Science and Technology, Vol 22, Glass III (Academic Press, New York, 1982)).

De ved alkoxid-gelmetoden anvendte udgangsmaterialer har typisk relativt høj renhed, og de dannede glaslegemer har derfor ligeså høj renhed (tilstedeværelse af urenheder er som nævnt uønsket, fordi urenheder medfører spredning og/eller optisk absorption). Endvidere inkorporeres de brydningsindeksændrende dopingsmidler i glaslegemerne enten under solens dannelse, under geleringsprocessen eller efter tørringen af gellegemet, medens dette stadig er porøst. Efter tørringsproceduren kan resterende vand (og hydroxylioner) i de tørrede gellegemers porer let fjernes ved, at man bringer legemer i kontakt med (gasformigt) chlor. Alkoxidgelmetoden indebærer således mange fordele i sammenligning med de øvrige glasfremstillingsteknikker. Der opstår imidlertid store krympninger under tørringen, og derfor må tørringsprocessen sædvanligvis udføres ved relativt lav hastighed, således at gellegemerne ikke krakkelerer. Endvidere kan der ikke umiddelbart fremstilles forholdsvis store glaslegemer (glaslegemer med en masse på nogle hundrede gram).

Ifølge en anden variant af sol-gel metoden, den kolloide gelmetode, blandes kommercielt tilgængeligt silicastøv eller silicapulver fremstillet ved alkoxid-gelmetoden med vand, hvorefter blandingen støbes, geleres, tørres og sintres. (Angående den kolloide gelmetode se f.eks. E.M. Rabinovich et al., Journal of the American Ceramic Society, Vol. 66, p. 683 og D. W. Johnson, Jr. et al., ibid, p. 688). Udover at besidde mange af alkoxid-gelmetodens fordele tillader den anden variant umiddelbar fremstilling af relativt store glaslegemer, dvs. legemer med en masse på nogle hundrede gram. Det er imidlertid ikke let

at fremstille meget store glaslegemer, dvs. legemer med en masse svarende til eller større end ca. 1 kg.

5 Højsilica-glaslegemer er også blevet fremstillet under anvendelse af en plasma-flamme til smeltning af gelafledte silicapulvere, jvf. U.S. patentskrift nr. 3 954 431. Herved blev sol-gel-metoden anvendt til dannelse af et gellegeme, der blev tørret og derpå knust til et silica-pulver. Til fjernelse af silicapartikler, der enten var
10 for store eller for små, blev silicapulveret derefter ført gennem både en 20 mesh sigte og en 100 mesh sigte, hvorpå det sigtede pulver af en bæregas blev ført til et i plasma-flammen anbragt opfangningsorgan, hvor pulveret blev smeltet.

15 Omend ovennævnte plasma-flamme-teknik er fordelagtig, omfatter den knusning af et tørret gellegeme, hvilket indebærer forholdsvis ringe kontrol over de resulterende pulverpartiklers størrelse. Den manglende kontrol er af stor
20 betydning, da hver plasma-flamme-konfiguration (og i virkeligheden hver konfiguration af enhver type varmekilde) tillader smeltning af silicapartikler med blot et specifikt, tilsvarende størrelsesinterval. Dette betyder, at partikler, der falder uden for dette specifikke interval,
25 enten ikke bliver inkorporeret i det dannede glaslegeme eller, hvis de inkorporeres, forårsager uønskede korn- eller bobledefekter i legemet. Som følge af denne manglende partikelstørrelseskontrol er ovennævnte plasma-flamme-teknik forholdsvis uegnet ved anvendelse af det
30 pulverformige udgangsmateriale, idet de uønsket store eller små pulverpartikler nødvendigvis må fjernes, hvorved meget af pulveret går til spilde.

35 Ved udvikling af glasfremstillings-teknikker har man tilstræbt at tilvejebringe fremgangsmåder til fremstilling af glaslegemer, der tillader forbedret størrelseskontrol af, og således forholdsvis effektiv anvendelse af, ud-

gangsmaterialet, der er rimeligt billige, undgår inkorporering af urenheder, der forårsager absorption og spredning, tillader inkorporering af brydningsindeks-ændrende dopingsmidler i glaslegemerne og tillader nem fremstilling af meget store glaslegemer, dvs. legemer med en masse svarende til eller større end ca. 1 kg.

Ifølge opfindelsen tilvejebringes en hidtil ukendt fremgangsmåde til fremstilling af højsilica-glaslegemer, ved hvilken der opnås betydeligt forbedret størrelseskontrol af og dermed forholdsvis effektiv brug af udgangsmaterialet, som er forholdsvis billig, ikke medfører inkorporering af uønskede urenheder i glaslegemerne og samtidig tillader inkorporering af brydningsindeks-ændrende dopingsmidler i glaslegemerne, og som tillader umiddelbar fremstilling af meget store glaslegemer.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde af den indledningsvis angivne art, som er ejendommelig ved det, der er angivet i den kendetegnende del af krav 1.

Ifølge denne nye fremgangsmåde anvendes sol-gel-metoden med alle dens fordele til dannelse af silica-holdige gelpartikler, der smeltes til et glaslegeme. I modsætning til den kendte teknik dannes gelpartiklerne med kontrolleret størrelse ved mekanisk og i hovedsagen ensartet underopdeling af en sol, der er i stand til at frembringe et i hovedsagen sammenhængende gellegeme, før eller under geleringen under dannelse af adskilte, våde gelpartikler, der faktisk alle har en ønsket, i hovedsagen ensartet størrelse. Alternativt fremstilles sådanne i hovedsagen ensartede gelpartikler ved mekanisk og i hovedsagen ensartet underopdeling af et i hovedsagen sammenhængende gellegeme, fortrinsvis mens dette stadig i alt væsentligt er vådt. Som følge heraf dannes der ikke for store eller for små gelpartikler, som derfor efter tørring let kan smeltes til et glaslegeme, således at der ikke går noget

(eller kun forholdsvis lidt) udgangsmateriale til spille.

Det har vist sig, at mekanisk underopdeling af et i hovedsagen sammenhængende gelle-geme kun fører til effektiv fremstilling af adskilte, våde gelpartikler af i hovedsagen samme størrelse, hvis gelle-gemet er hovedsageligt elastisk. Forsøg på mekanisk underopdeling af uelastiske gelle-gemer har resulteret i, at disse legemer undergår plastisk flydning under dannelse af ikke-partikelformige, klæge masser. Endvidere har det vist sig, at ikke alle varianter af sol-gel metoden kan frembringe i hovedsagen elastiske gelle-gemer. F.eks. er den konventionelle alkoxid-metode anvendelig til fremstilling af sådanne legemer, mens den konventionelle kolloide metode i mange tilfælde ikke er det.

Opfindelsen illustreres under henvisning til tegningen, som viser et tværsnit af en plasma-flamme, der er anvendelig ved udøvelse af opfindelsen.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af genstande omfattende højsilica-glaslegemer og genstande fremstillet ifølge fremgangsmåden. Genstande, der er omfattet af opfindelsen, er f.eks. optiske fibre, glaslinser, glasprismer, ildfaste glasrør, -muffer og -holdere.

Som omtalt omfatter den nye fremstillingsmetode en ny teknik til dannelse af et højsilica-glaslegeme. Ifølge opfindelsen dannes glaslegemet ved smeltning af silicaholdige gelpartikler fremstillet ved sol-gel metoden. Ved den her omhandlede fremgangsmåde omdannes i hovedsagen hele (dvs. mindst 90% af) udgangssolen eller i hovedsagen alt (mindst 90% af) udgangsgelmateriale fremstillet ifølge sol-gel-metoden let til adskilte, våde gelpartikler, hvoraf faktisk alle har en ønsket (udvalgt) i hovedsagen ensartet størrelse.

I denne sammenhæng anses gelpartiklerne for "våde", hvis deres væskeindhold er lig med eller større end ca. 10 vægt-%.

5 Størrelsen af disse eller andre gelpartikler beskrives bekvemt ved en fordelingsfunktion kendetegnet ved en gennemsnitlig partikelstørrelse og en standardafvigelse, σ . Her kan gelpartikelstørrelsernes uniformitet let udledes af f.eks. forholdet mellem den forholdsvis store partikelstørrelse ved $+1 \sigma$ fra gennemsnitsstørrelsen og den
10 relativt lille partikelstørrelse ved -1σ fra gennemsnitsstørrelsen. Et forholdsvis stort forhold, f.eks. 16 eller mere, indikerer, at gelpartiklerne har forholdsvis uensartet størrelse, mens et forholdsvis lille forhold
15 indikerer, at gelpartiklerne har forholdsvis ensartet størrelse. Ifølge opfindelsen har praktisk taget alle gelpartiklerne i hovedsagen ensartet størrelse, forudsat dette forhold er mindre end eller lig med ca. 15, fortrinsvis mindre end eller lig med ca. 10, især mindre end
20 eller lig med ca. 4. Som følge heraf spildes kun lidt eller intet af udgangssolen eller gelmaterialet før eller under smeltetrinnet.

Ifølge opfindelsen dannes gelpartikler med en ønsket i
25 hovedsagen ensartet størrelse ved mekanisk og i hovedsagen ensartet underopdeling af enten en sol, der kan gøres til dannelse af et i hovedsagen sammenhængende gellegeme før eller under geleringen, eller et i hovedsagen sammenhængende gellegeme (hvis øvrige mekaniske egenskaber vil blive beskrevet i det følgende). Her betyder "mekanisk underopdeling" af en sol eller et gellegeme, at underopdelingen opnås ved en fremgangsmåde omfattende anvendelse af en ydre kraft på solen eller gellegemet. Ved et "i hovedsagen sammenhængende gellegeme" forstås i den
30 ne tekst et legeme der, når det i rumatmosfære opvarmes til 500 °C i en time, ikke desintegrerer til partikler, der er mindre end ca. 10 μm . Et sådan i hovedsagen sammen-

hængende gelleger er almindeligvis let fremstilleligt ved anvendelse af ovennævnte konventionelle kolloide og alkoxid-metoder samt ved den i det følgende beskrevne vapo gel-metode. En kolloid sol dannet ved dispergering af silica-partikler med relativt lille specifikt overfladeareal, f.eks. et specifikt overfladeareal mindre end ca. $5 \text{ m}^2/\text{g}$, i en opløsning indeholdende f.eks. mere end ca. 50 vægt-% polymert bindemiddel vil ikke føre til dannelse af et i hovedsagen sammenhængende gelleger.

10

Hvis f.eks. en ugeleret eller delvis geleret sol (der kan frembringe et i hovedsagen sammenhængende gelleger) skal underopdeles mekanisk, kan dette let opnås ved f.eks. at hælde solen på overfladen af en roterende plade, hvorved små dråber ugeleret eller delvis geleret sol af i hovedsagen ensartet størrelse kastes op i luften tilstrækkeligt lange til, at der opnås fuldstændig gelering. Skønt det ikke er essentielt, kan solen opvarmes, eller der kan fortrinsvis tilsættes et geleringsmiddel, såsom formamid eller hydrogenfluoridsyre, til solen for at accelerere geleringen, mens de små soldråber befinder sig i luften. Disse små dråbers størrelse bestemmes af pladens rotationshastighed og solens viskositet. Ved en given viskositet fører en forøgelse af rotationshastigheden til en reduktion af de små dråbers størrelse. Ved en given rotationshastighed fører en forøgelse af viskositeten derimod til en forøgelse af de små dråbers størrelse.

Ved en anden fremgangsmåde til mekanisk underopdeling af en sol føres solen gennem en åbning eller dyse øverst i et f.eks. cylindrisk kammer, hvorved der fremstilles små soldråber af i hovedsagen ensartet størrelse, der falder ned mod kammerets bund under påvirkning af tyngdekraften. Under dette fald geleres disse små dråber til våde gel-partikler af i hovedsagen ensartet størrelse, der opsamles ved kammerets bund. De små soldråbers størrelse og dermed gelpartiklernes endelige størrelse bestemmes af

- åbningens størrelse og af den flydende sols strømningshastighed. Med en bestemt åbningsstørrelse opnås der f.eks. ved forøgelse af strømningshastigheden en reduktion af de små dråbers størrelse, mens en forøgelse af åbningsstørrelsen ved en bestemt strømningshastighed bevirker en forøgelse af de små dråbers størrelse. Skønt det ikke er essentielt for denne fremgangsmåde, kan der anvendes enhver af et antal konventionelle teknikker til acceleration af geleringen. F.eks. kan man opvarme kammeret, tilsætte et geleringsmiddel til solen, eller indføre en gas tangentielt i kammeret for at give de små soldråber en spiralformet bevægelse, hvorved der i alle tilfælde opnås en forøgelse af geleringen.
- 15 Ved mekanisk underopdeling af et i hovedsagen sammenhængende gellegeme opnås underopdelingen f.eks. ved, at man tvinger gellegemet gennem en sigte med et retlinet trådgitter med tråde af f.eks. metal eller polymer, der er anbragt med i hovedsagen samme afstand. I hovedsagen sammenhængende gellegemer, der er velanvendelige ved den her omhandlede fremgangsmåde, er sådanne, som brydes på grund af skørt brud, og fortrinsvis er mekanisk svage, dvs. har en brudstyrke i intervallet fra ca. 1×10^4 Newton pr. m^2 til ca. 5×10^6 N/m^2 . Gellegemer med en brudstyrke under ca. 1×10^4 N/m^2 er uønskede, idet de sædvanligvis ikke har evnen til at gennemgå den mekaniske underopdelingsproces, medens gellegemer med en brudstyrke over ca. 5×10^6 N/m^2 , selvom de ikke er udelukkede, er mindre ønskværdige, fordi de kræver anvendelse af en forholdsvis stor kraft til tilvejebringelse af mekanisk underopdeling. Her har det vist sig, at den ønskede mekaniske svaghed generelt opnås umiddelbart efter gelering, forudsat at gellegemet har et væskeindhold i intervallet fra ca. 98 vægt-% til ca. 40 vægt-%. Væskeindhold større end ca. 98% er uønskede, da de medfører brudstyrker mindre end ca. 1×10^4 N/m^2 , mens væskeindhold mindre end ca. 40% er mindre ønskværdige, fordi de er vanskeligt forar-

bejdelige og medfører brudstyrker større end ca. 5×10^6 N/m².

Det har vist sig, at man ifølge opfindelsen kun kan anvende i hovedsagen elastiske gelleger, dvs. legemer, der kan gennemgå mekanisk underopdeling til adskilte, våde gelpartikler af omtrent ensartet størrelse. Ved et "i hovedsagen elastisk legeme" forstås i denne tekst et legeme med skørt brud, for hvilket belastning og efterfølgende aflastning med et tryk svarende til 90% af legemets brudstyrke resulterer i en tilsvarende, permanent deformation, dvs. en deformation, der holder mindst 2 timer, på højst ca. 10%. Forsøg på at tvinge uelastiske gelleger, f.eks. plastiske gelleger, gennem en sigte har resulteret i, at disse legemer flyder gennem sigten til dannelse af ikke partikelformede, pastaagtige masser.

Det har endvidere vist sig at ikke alle varianter af sol-gel metoden er anvendelige ved fremstilling af i hovedsagen elastiske gelleger. F.eks. fører den konventionelle alkoxid variant til dannelse af sådanne legemer, mens den konventionelle kolloide variant i mange tilfælde ikke gør det. Hvis et gellege dannet ved den konventionelle kolloide variant tørres så meget, at dets væskeindhold er mindre end ca. 10 vægt-% og derpå befugtes med vand, således at dets væskeindhold ligger i intervallet fra ca. 20 vægt-% til ca. 80 vægt-%, vil det resulterende legeme være i hovedsagen elastisk. Det har endvidere vist sig, at en ny variant af sol-gel metoden, vapo gel metoden, også er anvendelig til fremstilling af i hovedsagen elastiske gelleger. Generelt indebærer denne nye variant, at SiCl₄, i dampfasen, bobles ned i et vandbad. Yderligere detaljer ved denne nye variant er beskrevet i U.S. patentansøgning nr. 940 393 af 11. december 1986 i navnet J. W. Fleming og S.A. Pardenek (DK patentansøgning 6483/87).

Som nævnt behøver soler (der skal underopdeles mekanisk) for at være anvendelige ifølge opfindelsen kun at kunne frembringe i hovedsagen sammenhængende gellegemer, dvs. enten i hovedsagen sammenhængende, i hovedsagen elastiske gellegemer eller i hovedsagen sammenhængende uelastiske gellegemer. Det har imidlertid vist sig at gelpartikler, der er fremstillet ved mekanisk underopdeling af soler, der kan frembringe uelastiske gellegemer, i visse tilfælde ikke er fuldt så ønskværdige som gelpartikler fremstillet ved mekanisk underopdeling af enten soler, der kan frembringe i hovedsagen elastiske gellegemer eller gellegemer, der er i hovedsagen elastiske. Sidstnævnte gelpartikler (her betegnet "i hovedsagen elastiske gelpartikler") undergår, forudsat at de har en størrelse på 1 cm eller mindre, kun ringe eller ringen desintegration ("krummedannelse") under den i det følgende beskrevne behandling, dvs. tørrings- og sintringstrinnene. Skønt de i hovedsagen elastiske gelpartikler krymper og konsolideres under denne behandling, er denne krympning og konsolidering i hovedsagen ensartet, og derfor forbliver de i hovedsagen elastiske gelpartikler i hovedsagen af ensartet størrelse (som ovenfor defineret). Derimod undergår gelpartikler afledt fra soler, der frembringer uelastiske gellegemer (her betegnet "uelastiske gelpartikler") under tiden nogen desintegration under behandlingen. Som følge heraf udviser de behandlede, uelastiske gelpartikler undertiden mindre ensartet partikelsstørrelse end de behandlede elastiske gelpartikler.

Umiddelbart efter dannelse er de i hovedsagen ensartede gelpartikler (dannet som beskrevet ovenfor) våde, og de skal tørres, inden de underkastes smeltning. I denne sammenhæng er en gelpartikel "tør", forudsat dens væskeindhold er mindre end ca. 10 vægt-%. Ved anvendelige tørringsprocedurer opvarmes de våde gelpartikler f.eks. i en tørreovn ved temperaturer mellem ca. 50 °C og ca. 250 °C og i tilsvarende perioder fra ca. 1 time til ca. 100

- timer. Temperaturer under ca. 50 °C og opvarmningstider mindre end ca. 1 time er uønskede, fordi de er ineffektive til tørring af forholdsvis store mængder gelpartikler. Temperaturer over ca. 250 °C og opvarmningstider over ca.
- 5 100 timer er uønskede, fordi tørringsudstyret og behandlingstiderne er uøkonomiske. Alternativt tørres gelpartiklerne ved stuetemperatur i relativt lange tidsintervaller, f.eks. over 100 timer.
- 10 Under tørringen krymper de oprindeligt våde gelpartikler som følge af væskefordampning. Afhængigt af den anvendte tørringsprocedure reduceres gelpartiklernes dimensioner ved denne i hovedsagen ensartede krympning med procenter i intervallet fra 0 til ca. 80%. Således kryber millimeterstore våde gelpartikler til tørrede gel partikler med
- 15 (gennemsnits-) størrelser i intervallet fra ca. 0,2 mm til 1 mm.
- Hvis de tørrede gelpartikler skal inkorporeres i et glaslegeme med optisk kvalitet, bringes de fortrinsvis i kontakt med et gasformigt halogen, f.eks. gasformigt Cl₂, eller en gas indeholdende et gasformigt halogen, efter tørringen til fjernelse af uønskede urenheder, såsom vand og/eller hydroxylioner. Det formodes, at halogenet diffunderer ind i hver gelpartikels indre og reagerer med de
- 20 uønskede urenheder under dannelse af flygtige (gasformige) halogenider, f.eks. HCl, der derpå diffunderer ud af gelpartiklerne. Det formodes endvidere, at denne diffusionsproces omfatter både gasdiffusion gennem porerne og
- 25 en faststoffdiffusion gennem gelpartiklernes faste dele. Her ligger mængden af porer i hver gelpartikel fortrinsvis i intervallet fra ca. 10% til ca. 90%, især fra ca. 30% til ca. 80%. Mindre værdier end ca. 10% er uønskede, da dette indikerer, at et for stort antal porer er lukkede, hvilket nedsætter diffusionshastigheden for halogen
- 30 og halogenider (ind i og ud af gelpartiklerne) til et for lavt niveau. Værdier, der er større end ca. 90%, er der-

imod uønskede, da de resulterende gelpartikler udviser uønsket høj grad af skrøbelighed. Samtidig ligger porestørrelserne fortrinsvis i intervallet fra ca. 2 nm til ca. 10 μm , især fra ca. 5 nm til ca. 1 μm . Porestørrelser under ca. 2 nm er uønskede, da dette også nedsætter gasdiffusionshastigheden for halogen og halogenider i porerne til et uønsket lavt niveau. Porestørrelser over ca. 10 μm er uønskede, fordi de indikerer f.eks. porevolumener større end ca. 90%, hvilket er uønsket af ovennævnte grunde, og fordi de gør konsolidering under sintring uønsket besværlig. Alternativt indikerer sådanne store porestørrelser ofte forholdsvis tykke, solide strukturer omkring porerne og tilsvarende uønsket lange faststofdiffusionslængder i gelpartiklerne. Endvidere ligger sådanne gelpartiklers specifikke overfladeareal, som nødvendigvis omfatter porernes overfladeareal, fortrinsvis i intervallet fra ca. 10 m^2/g til ca. 1000 m^2/g , især fra ca. 20 m^2/g til ca. 600 m^2/g . Specifikke overfladearealer under ca. 10 m^2/g er uønskede, da de også fører til uønsket lange faststofdiffusionslængder. Specifikke overfladearealer over ca. 1000 m^2/g er uønskede, da dette fører til uønsket langsom gasdiffusion gennem porerne.

Generelt fører de ifølge opfindelsen anvendelige sol-gel varianter til dannelse af gellegemer og gelpartikler, der efter at have gennemgået ovennævnte tørreproces har ovennævnte volumetrisk porøsitet, porestørrelser og overfladearealer inden for de ovennævnte intervaller.

Skønt det ikke er essentielt for opfindelsen sintres gelpartiklernes fortrinsvis til glaspartikler efter tørring. Sintring tilvejebringes f.eks. ved, at man først opvarmer partiklerne til temperaturer i intervallet fra ca. 500 $^{\circ}\text{C}$ til ca. 1500 $^{\circ}\text{C}$ (afhængig af faktorer, såsom sammensætning og specifikt overfladeareal), og derpå holder partiklerne ved disse temperaturer i perioder fra 0 til ca. 10 timer. Sintringstemperaturer under ca. 500 $^{\circ}\text{C}$ er

uønskede, da de resulterende partikler udviser uønsket lav tæthed. Sintringstemperaturer og -tider over ca. 1500 °C og 10 timer er uønskede, da de indebærer forholdsvis stor sandsynlighed for uønsket krystallisation, fordi
5 gelpartiklerne tit smelter sammen (hvilket er uønsket, hvis de skal føres ind i smelteflammens bane til dannelse af et glaslegeme), men også fordi det nødvendige udstyr og behandlingstiderne er uøkonomiske. Afhængigt af den anvendte sintringsprocedure, kryber de tørrede gelpartik-
10 ler (i hovedsagen ensartet) i lineær størrelse (og bliver til glaspartikler) med typiske procenter i intervallet fra ca. 10% til ca. 90%. Millimeter-store tørrede gelpartikler reduceres således til glaspartikler med (gennemsnits-) størrelser typisk i intervallet fra ca. 0,1 mm
15 til ca. 0,9 mm.

Efter tørring (og om ønsket sintring) smeltes gelpartiklerne til dannelse af et glaslegeme. Smeltning tilvejebringes ved opvarmning af gelpartiklerne til temperaturer
20 over deres blødgøringspunkt, dvs. til en temperatur ved hvilken viskositeten er mindre end ca. $10^{7,6}$ poise. En lang række varmekilder kan anvendes til dette formål, herunder f.eks. en oxy-hydrogen-flamme. Varmekilden er imidlertid fortrinsvis en plasma-flamme af den i oven-
25 nævnte US patentskrift nr. 3 954 431 beskrevne type. En sådan plasmabrænder 10 er vist på tegningen og består f.eks. af en cylindrisk, kappe 20 af smeltet silica, der er lukket i den ene ende (øverste ende på figuren). Denne kappe 20 er med et rør 30 forbundet med en gaskilde 40.
30 Brænderen 10 omfatter endvidere en spiral 50 rundt om den åbne ende (nederste ende på figuren) af kappen 20, hvilken spiral er elektrisk forbundet til en kraftig (10-100 kw) radiofrekvensgenerator 60.

35 Når plasmabrænderen 10 er i brug, ledes en gas, f.eks. oxygen, ind i silicakappen 20 via røret 30, og radiofrekvensenergi føres til spiralen 50 til opnåelse af en

plasmaudladning, der frembringer en hvidglødende flamme 70.

5 Når plasmabrænderen anvendes til smeltning, frembringer
flammen 70 en strøm af varm gas hen mod og rundt om et
"opfangningsorgan" (et substrat hvorpå et glaslegeme dan-
nes) 100 understøttet af en holder 110, der er anbragt i
de varme gassers vej. Indledningsvis anvendes endvidere
10 en bæregas, såsom nitrogen, der udgår fra et føderør 80
og fører gelpartiklerne gennem de varme gasser hen mod
opfangningsorganet. Under gelpartiklernes bevægelse over-
føres varme fra de varme gasser til gelpartiklerne, som
smelter og, når de har ramt opfangningsorganet, begynder
at danne en glasmasse 90. Efterfølgende gelpartikler le-
15 des derefter gennem den varme gas til den smeltede del 95
af massen 90. Her sænkes holderen 110 fortrinsvis med en
hastighed, der er tilstrækkelig til, at den smeltede dels
95 position holdes konstant i forhold til flammen 70 og
føderøret 80.

20 Ikke alle gelpartikelstørrelser smeltes af plasmabrænde-
ren 10. Forholdsvis små gelpartikler medrives af den var-
me gas fra flammen 70, og som følge heraf strømmer de
rundt om glasmassen 90 i stedet for at slå imod denne og
25 blive inkorporeret i denne. Derimod har forholdsvis store
gelpartikler tilstrækkeligt moment til at gennemtrænge
den varme gas (uden at blive medrevet), således at de kan
støde mod massen 90. Hvis gelpartiklerne imidlertid er
for store, vil varmeoverføringen fra den varme gas under
30 gelpartiklernes svævetid til massen 90 være utilstrække-
lig til fuldstændigt at blødgøre disse. Som følge heraf
danner disse delvis blødgjorte gelpartikler efter anslag
mod massen uønskede korn- eller bobledefekter i glasmas-
sen.

35 Den hensigtsmæssige størrelse af de gelpartikler, der
smeltes af en given plasmabrænderkonfiguration, afhænger

af et antal plasma-, væskestrømnings- og varmeoverfø-
ringsparametre og må generelt bestemmes empirisk. Ved en
sådan anvendelig empirisk fremgangsmåde indfører man suc-
cessivt gelpartikler med forskellige, men kendte størrel-
ser ind i flammen 70's bane. Forholdsvis små partikler
bliver medrevet af de varme gasser og danner således ikke
en glasmasse. Partikler, der er for store til fuldstæn-
digt at blive blødgjort, danner korn- eller bobledefek-
ter.

10

Ifølge en udførelsesform for plasmabrænderen 10, har kap-
pen 20 en indvendig diameter på 5 cm. En plasma dannes
inde i kappen 20, idet man successivt indfører to for-
skellige gasser i kappen via røret 30 og påsætter et vek-
selstrømssignal på f.eks. 3 mHz og 18 kw på spiralen 50.
Den gas, hvori plasmaudladningen startes er argon, der
indføres i kappen 20 via røret 30 ved en strømningshas-
tighed på f.eks. 12 liter/minut. Denne plasma bibeholdes
derpå i oxygen, der indføres i kappen 20 via røret 30 ved
en strømningshastighed på f.eks. 20 liter/minut. Gassens
resulterende tryk i kappen 20 er atmosfærisk tryk eller
lidt derover.

15

20

25

Opfangningsorganet 100 er anbragt langs den cylindriske
kappes 20 akse 5 cm under kappens åbne ende. Føderøret 80
skråner med en vinkel på ca. 75° fra kappens 20's akse,
hvor rørets åbne ende er anbragt 3 cm fra akse og 0,1 cm
under kappen 20's åbne ende.

30

35

Hvis den bæregas, der afleverer gelpartiklerne, er nitro-
gen, og strømningshastigheden er 1 liter/minut, har man
fundet, at størrelsen af de tørrede (eller sintrede) gel-
partikler under ovennævnte betingelser fortrinsvis ligger
fra ca. 0,1 mm til ca. 1 mm (som bestemt ved ovennævnte
empiriske fremgangsmåde). Tørrede (eller sintrede) gel-
partikler, hvis størrelse ligger uden for dette interval,
er uønskede, fordi et uønsket stort antal af sådanne gel-

partikler enten ikke inkorporeres i glasmassen eller danner korn- eller bobledefekter i glasmassen. I denne forbindelse er fremgangsmåde ifølge opfindelsen til fremstilling af i hovedsagen ensartede våde gelpartikler vel-

5 egnet til fremstilling af gelpartikler, der efter tørring eller tørring og sintring falder inden for ovennævnte størrelsesinterval.

Efter dannelse af silicamassen som ovenfor beskrevet, færdiggøres den ønskede genstand i en række gængse trin.

10 Hvis det f.eks. er en optisk fiber, der skal dannes, er fremgangsmåden ifølge opfindelsen eller en anden teknik indledningsvis anvendt til dannelse af en silica-holdig stav og derpå anvendes teknikken ifølge opfindelsen til

15 dannelse af en silica-holdig kappe, der er i kontakt med og omkranser staven. (Her ville staven blive placeret på tværs af flammen 70 og blive roteret og bevæget horisontalt, mens kappen dannes). Staven og kappen trækkes derpå til en optisk fiber under anvendelse af kendt teknik.

20

EKSEMPEL 1

Der blev fremstillet en sol ved blanding af 3 dele materiale i en 4 liter blender, hver del indeholdende 400 g

25 silicastøv og 1600 g destilleret vand. Det anvendte silicastøv forhandles under handelsnavnet Cab-O-Sil og markedsføres af Cabot Corporation of Tuscola, Illinois. Silicastøvet's specifikke overfladeareal var $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Den resulterende sol henstod ved stueatmosfære og stuetemperatur i 1 time, mens gelering foregik.

30

Det ved ovennævnte (kolloid gel) fremgangsmåde fremstillede gellegeme blev derpå manuelt skubbet gennem en 18 mesh sigte, i et forsøg på at foretage en underopdeling

35 af gellegemet og således danne gelpartikler. Dette forsøg mislykkedes, fordi underopdelingsprocessen resulterede i, at legemet flød gennem sigten under dannelse af hvad der

viste sig at være en sol, der derpå gelerede til et gellegeme.

EKSEMPEL 2

5

Et gellegeme dannet ved blanding af silicastøv og destilleret vand som i eksempel 1 blev tørret i en ovn ved 150 °C i 24 timer. Under tørringsproceduren gik gellegemet i centimeterstore stykker, der hver indeholdt mindre end 5 vægt-% vand. Volumenporøsiteten af de tørrede gelstykker bestemtes til ca. 75% ved anvendelse af konventionel kviksølv-porøsimetri.

De tørrede gelstykker blev derpå anbragt i et bad af destilleret vand i ca. 5 minutter, overskydende vand dekanteredes, og de genbefugtede gelstykker fjernedes fra badet. Hver af disse stykker blev derpå manuelt skubbet gennem en 18 mesh sigte til dannelsen af i hovedsagen ensartede millimeterstore gelpartikler. Disse gelpartikler blev derpå tørret i en konventionel, glasvakuumtørrer ved 150 °C i fire timer.

De tørrede gelpartikler blev derefter anbragt i en ovn, og ovntemperaturen forøgedes med en hastighed af 200 °C pr. time til sintringstemperaturen på 1400 °C. Gelpartiklerne opvarmedes derpå kontinuert ved 1400 °C i 2 timer. Ovnen afkøledes derpå til stuetemperatur (ca. 23 °C), og de sintrede gelpartikler blev fjernet.

De sintrede gelpartikler blev derefter anbragt på en vibrerende pulverfoder og via en nitrogen bæregas ført ind i den ovenfor beskrevne plasma-flamme. Den i plasma-flammen indledningsvis anvendte gas var argon, der førtes ind i silicakappen med en strømningshastighed på 12 liter/minut, og derpå oxygen, der indførtes i silicakappen med en strømningshastighed på 20 liter/minut, mens en 3 MHz 18 kw signal påførtes spiralen omkring kappen. Nitrogenbære-

gassens strømningshastighed var 1 liter/minut, hvilket frembragte en gelpartikelstrøm på ca. 10 g/minut. Strømmen af gelpartikler fortsattes i 100 minutter, indtil der var dannet et glaslegeme på 1 kg.

5

EKSEMPEL 3

En sol blev dannet, idet man først blandede 4,46 liter TEOS med 4,46 liter ethanol, hvorefter denne TEOS-ethanol-opløsning blev blandet med 1,44 liter svagt surt vand, hvorved der fremkom en opløsning med pH på 3. Den resulterende sol opvarmedes derpå til 80 °C i ca. 5 minutter, hvorved der skete fuldstændig gelering.

15 Det ved ovennævnte (alkoxid gel) fremgangsmåde fremstillede gellegeme blev manuelt skubbet gennem en 18 mesh sigte til dannelse af i hovedsagen ensartede millimeterstore gelpartikler. Disse gelpartikler blev tørret i en mikrobølgeovn, ved 1800 watt i 30 minutter. De tørrede gelpartikler blev derpå anbragt i en ovn, hvori der blev indført helium med en strømningshastighed på 1 liter/minut, mens temperaturen i ovnen blev forhøjet fra stuetemperatur til 800 °C over 2 timer. Under bibeholdelse af en temperatur på 800 °C blev chlogas også indført i ovnen med 100 kubiccentimeter pr. minut i 1 time. Efter denne periode på 1 time blev strømmen af chlor (men ikke helium strømmen) standset, og ovntemperaturen forøgedes til 1400 °C over 1 time. Denne temperatur og atmosfære blev bibeholdt i 1 time til opnåelse af sintring. Ovnens afkøledes derefter til stuetemperatur og de sintrede gelpartikler blev fjernet.

De sintrede gelpartikler blev derefter, som ovenfor beskrevet, via en nitrogen-bæregas indført i en plasmaflamme til dannelse af glaslegeme på 1 kg.

35

EKSEMPEL 4

En 30 liter glaskolbe blev fyldt med 25 liter destilleret vand, hvori indførtes gasformigt siliciumtetrachlorid (med en strømningshastighed svarende til 150 g siliciumdioxid pr. minut), mens vandet omrørtes. Strømmen af siliciumtetrachlorid fortsattes i ca. 15 minutter, hvorunder den resulterende sol gelerede. Kolben med gellegemet blev derpå anbragt i et vakuumkammer, trykket blev sænket til 5 kPa, og kolben blev opvarmet til 150 °C i 8 timer til tørring af materialet.

Efter tørring af gellegemet til et volumen på 5 liter blev dette fjernet fra kolben og derpå manuelt skubbet gennem en 18 mesh sigte til dannelse af i hovedsagen ensartede millimeter store gelpartikler. Disse gelpartikler blev derpå placeret i en ovn, og ovntemperaturen blev forøget til 1350 °C, med en hastighed af 200 °C i timen til sintring var opnået. De resulterende sintrede gelpartikler bratkøledes derpå til stuetemperatur, hvorefter de blev fjernet fra ovnen.

De sintrede gelpartikler blev via en nitrogen-bæregas som ovenfor beskrevet indført i en plasma-flamme til dannelse af et glaslegeme på 1 kg.

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en genstand omfattende silica-holdigt glas, ved hvilken man fremstiller silica-holdige gelpartikler, smelter disse til et silica-holdigt glaslegeme og tilendebringer fremstillingen af genstanden, k e n d e t e g n e t ved, at fremstillings-trinnet omfatter mekanisk underopdeling af en ikke gele-ret eller delvis geleret sol, udfra hvilken der kan dan-nes et i hovedsagen sammenhængende gellegeme, og/eller et gellegeme, som, i hovedsagen er sammenhængende og elas-tisk og at i hovedsagen alle de under fremstillingstrin-net fremstillede partikler er våde og har stort set samme størrelse.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det i hovedsagen sammenhængende og elastiske gel-legeme er mekanisk svagt.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de under fremstillingstrinnet dannede våde gel-partikler tørres inden smeltetrinnet, således at der fremstilles tørre gelpartikler.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de tørre gelpartiklers volumetriske porøsitet ligger i intervallet ca. 10-90%.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de tørre gelpartiklers porestørrelse ligger i in-tervallet fra ca. 2 nm til ca. 10 μm .

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de tørre gelpartiklers specifikke overfladeareal ligger i intervallet fra ca. 10 m^2/g til ca. 1000 m^2/g .

7. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de tørrede gelpartikler inden smeltetrinnet bringes i kontakt med en halogen-holdig gas.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de tørrede gelpartikler bliver sintret før smeltetrinnet.

10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at genstanden omfatter en optisk fiber.

15

20

25

30

35

