



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108698896 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201680082183.3

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22)申请日 2016.12.16

代理人 刘媛媛

(30)优先权数据

15201139.1 2015.12.18 EP

(51)Int.Cl.

G03B 20/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G03C 3/06(2006.01)

2018.08.17

G03B 19/10(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G03B 19/06(2006.01)

PCT/EP2016/081464 2016.12.16

G03B 17/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/103133 DE 2017.06.22

G03B 37/012(2006.01)

G03C 15/00(2006.01)

(71)申请人 贺利氏石英玻璃有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 M·欧特 W·莱曼 M·胡乃曼

N·C·尼尔森 N·R·惠比

B·格罗曼 A-G·柯佩巴尼

权利要求书4页 说明书75页 附图11页

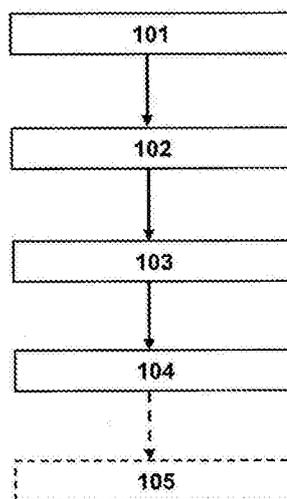
(54)发明名称

石英玻璃体的制备与后处理

(57)摘要

本发明涉及一种制备石英玻璃体的方法,其包含方法步骤i.)提供二氧化硅颗粒,ii.)在熔融坩锅中从所述二氧化硅颗粒制造玻璃熔体,iii.)从至少一部分所述玻璃熔体制造石英玻璃体,及;iv.)用至少一个选自自由化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理所述石英玻璃体,以获得经处理的石英玻璃体。本发明还涉及一种可通过此方法获得的石英玻璃体。本发明也关于一种光导、一种照明体及一种成型体,其中每一种可通过进一步加工所述石英玻璃体获得。

100



1. 一种制备石英玻璃体的方法,其包含以下方法步骤:
 - i.) 提供二氧化硅颗粒,
其中所述二氧化硅颗粒是从热解产生的二氧化硅粉末制备;
 - ii.) 在熔融坩埚中从所述二氧化硅颗粒制造玻璃熔体;
其中所述熔融坩埚是配置在烘箱中;
其中所述熔融坩埚具有至少一个入口和一个出口;
 - iii.) 从至少部分所述玻璃熔体制造石英玻璃体;
 - iv.) 用至少一个选自由化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理所述石英玻璃体,以获得经处理的石英玻璃体。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅粉末的粒度分布 D_{50} 在6到15 μm 范围内。
3. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中所述石英玻璃体经热处理,且其中所述热处理是选自由回火、压缩、充气、拉伸、焊接和其两种或多于两种的组合组成的群组的至少一个工序。
4. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中所述石英玻璃体经化学处理,且其中所述化学处理包含至少一个选自由HF酸化和在无HF的溶液中进行超声波清洁组成的群组的工序。
5. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中所述石英玻璃体经机械处理,且其中所述机械处理包含至少一个选自由研磨、钻削、珩磨、锯割、喷水切割、激光切割、喷砂粗糙化、碾磨和其两种或多于两种的组合组成的群组的工序。
6. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中熔融能量是经由固体表面传输到所述二氧化硅颗粒。
7. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中所述二氧化硅颗粒具有以下特征中的至少一种:
 - A) BET表面积在大于5到50 m^2/g 范围内;
 - B) 平均粒度在50到500 μm 范围内;
 - C) 容积密度在0.5到1.2 g/cm^3 范围内;
 - D) 碳含量小于10ppm;
 - E) 铝含量小于200ppb;
 - F) 夯实密度在0.7到1.3 g/cm^3 范围内;
 - G) 孔隙体积在0.1到2.5 mL/g 范围内;
 - H) 静止角在23到26°范围内;
 - I) 粒度分布 D_{10} 在50到150 μm 范围内;
 - J) 粒度分布 D_{50} 在150到300 μm 范围内;
 - K) 粒度分布 D_{90} 在250到620 μm 范围内;其中ppm和ppb在每种情况下均以所述二氧化硅颗粒的总重量计。
8. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其中步骤i.)包含以下步骤:
 - I. 提供二氧化硅粉末;
 - II. 加工所述二氧化硅粉末以得到二氧化硅颗粒,所述加工包含以下步骤:

II.1. 提供液体；

II.2. 将所述二氧化硅粉末与所述液体混合以获得浆液；

II.3. 对所述浆液造粒。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述造粒是喷雾干燥，其中所述喷雾干燥是通过将所述浆液经由喷嘴喷雾到喷雾塔中来实现，且其特征在于以下特征中的至少一种：

a] 在喷雾塔中喷雾造粒；

b] 在所述喷嘴处的浆液压力不超过40巴，其中所述压力是以绝对项（相对于 $p=0\text{hPa}$ ）给出；

c] 液滴在进入所述喷雾塔时的温度在10到50°C范围内；

d] 在所述喷嘴朝向所述喷雾塔的一侧的温度在100到450°C范围内；

e] 浆液通过所述喷嘴的通过量在0.05到 $1\text{m}^3/\text{h}$ 范围内；

f] 以所述浆液的总重量计，所述浆液固体含量是至少40重量%；

g] 进入所述喷雾塔的气体流入在10到100kg/min范围内；

h] 气体流在进入所述喷雾塔时的温度在100到450°C范围内；

i] 所述气体流在从出口离开所述喷雾塔时的温度低于170°C；

j] 所述气体选自自由空气、氮气和氦气或其两种或多于两种的组合组成的群组；

k] 所述颗粒在从所述喷雾塔移出时的残余水分含量小于5重量%，在每种情况下均以所述喷雾干燥中产生的所述二氧化硅颗粒的总重量计；

l] 以所述喷雾干燥中产生的所述二氧化硅颗粒的总重量计，至少50重量%的喷雾颗粒完成1到100s范围内的飞行时间；

m] 以所述喷雾干燥中产生的所述二氧化硅颗粒的总重量计，至少50重量%的喷雾颗粒经过大于20m的飞行路径；

n] 所述喷雾塔具有圆柱形几何形状；

o] 所述喷雾塔高度大于10m；

p] 在从所述喷雾塔移出所述颗粒之前，筛检出尺寸小于 $90\mu\text{m}$ 的粒子；

q] 在从所述喷雾塔移出所述颗粒之后，优选地在振动式滑槽中，筛分出尺寸大于 $500\mu\text{m}$ 的粒子；

r] 所述浆液的液滴与竖直方向成30到60度的角度从所述喷嘴离开。

10. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法，其中所述二氧化硅粉末可由选自硅氧烷、硅醇盐和硅卤化物组成的群组的化合物产生。

11. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法，其中所述二氧化硅粉末具有以下特征中的至少一种：

a. BET表面积在20到 $60\text{m}^2/\text{g}$ 范围内；

b. 容积密度在0.01到 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内；

c. 碳含量小于50ppm；

d. 氯含量小于200ppm；

e. 铝含量小于200ppb；

f. 不同于铝的金属的总含量小于5ppm；

g. 至少70重量%的所述粉末粒子具有10到100nm范围内的初始粒度；

- h. 夯实密度在 0.001 到 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内；
- i. 残余水分含量小于 5 重量%；
- j. 粒度分布 D_{10} 在 1 到 $7\mu\text{m}$ 范围内；
- k. 粒度分布 D_{50} 在 6 到 $15\mu\text{m}$ 范围内；
- l. 粒度分布 D_{90} 在 10 到 $40\mu\text{m}$ 范围内；
- 其中重量%、ppm和ppb在每种情况下均以所述二氧化硅粉末的总重量计。
12. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法,其包含以下步骤:
- v.) 从所述经处理的石英玻璃体制造具有至少一个开口的中空体。
13. 一种可通过根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法获得的石英玻璃体。
14. 根据权利要求13所述的石英玻璃体,其具有以下特征中的至少一种:
- A] OH含量小于 500ppm ; 和
- B] 氯含量小于 60ppm ; 和
- C] 铝含量小于 200ppb ;
- D] ODC含量小于 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$;
- E] 不同于铝的金属的金属含量小于 1ppm ;
- F] $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.4$ 到 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 12.9$ 或 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.1$ 到 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 12.2$ 或 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 10.5$ 到 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.5$ 范围内的粘度($p=1013\text{hPa}$);
- G] 以所述石英玻璃体的OH含量A]计,OH含量标准差不超过 10% ;
- H] 以所述石英玻璃体的Cl含量B]计,Cl含量标准差不超过 10% ;
- I] 以所述石英玻璃体的Al含量C]计,Al含量标准差不超过 10% ;
- J] 折射率均质性小于 10^{-4} ;
- K] 圆柱形;
- L] 钨含量小于 1000ppb
- M] 钼含量小于 1000ppb
- 其中ppb和ppm在每种情况下均以所述石英玻璃体的总重量计。
15. 一种制备光导的方法,其包含以下步骤:
- A/ 提供
- A1/ 可通过根据权利要求12所述的方法获得的具有至少一个开口的中空体;或
- A2/ 根据权利要求13或14中任一权利要求所述的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得具有至少一个开口的中空体;
- B/ 经由所述至少一个开口将一或多个芯棒引入到所述石英玻璃体中以获得前体;
- C/ 在温暖处拉伸来自步骤B/的所述前体以获得具有一或多个芯和夹套M1的光导。
16. 一种制备照明体的方法,其包含以下步骤:
- (i) 提供
- (i-1) 可通过根据权利要求12所述的方法获得的中空体;或
- (i-2) 根据权利要求13或14中任一权利要求所述的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得中空体;
- (ii) 任选地将所述中空体与电极装配;

(iii) 用气体填充所述中空体。

17. 一种制备成型体的方法,其包含以下步骤:

- (1) 提供根据权利要求13或14中任一权利要求所述的石英玻璃体;
- (2) 从所述石英玻璃体形成所述成型体。

石英玻璃体的制备与后处理

[0001] 本发明涉及一种制备石英玻璃体的方法,其包含方法步骤i.)提供二氧化硅颗粒,ii.)在熔融坩埚中从所述二氧化硅颗粒制造玻璃熔体,iii.)从至少部分所述玻璃熔体制造石英玻璃体,iv.)用至少一个选自化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理所述石英玻璃体,以获得经处理的石英玻璃体。此外,本发明涉及一种可通过此方法获得的石英玻璃体。此外,本发明涉及一种光导、一种照明体及一种成型体,其中每一种可通过进一步加工所述石英玻璃体获得。

背景技术

[0002] 石英玻璃、石英玻璃产品及含有石英玻璃的产品是已知的。同样,各种制备石英玻璃及石英玻璃体的方法也为人所知。尽管如此,仍在进行大量尝试以确定可制备甚至更高纯度(即不存在杂质)的石英玻璃的制备方法。在石英玻璃和其加工产品的许多应用领域中,对例如均质性和纯度提出了很高的要求。特别是对于加工为光导或照明体的石英玻璃,情况尤为如此。此处,杂质可能会导致吸收。这为不利的,因为其导致发射光的色彩变化和衰减。高纯度石英玻璃应用的另一实例是半导体制造的生产步骤。此处,玻璃体的每种杂质可能会在半导体中导致缺陷且因此在制造中产生不良品。这些方法中所用的各种各样的高纯度、通常合成的石英玻璃制备起来很费力。它们是贵重的。

[0003] 此外,对于低价格的上文所提及的高纯度合成石英玻璃和从其衍生的产品,存在市场需求。因此,渴望能够以比以前更低的价格提供高纯度石英玻璃。就此而论,更具成本效益的制备方法以及更便宜的原材料来源是同时探寻的目标。

[0004] 已知的制备石英玻璃体的方法包含使二氧化硅熔融和由熔体制造石英玻璃体。玻璃体中的不规则性(例如,因为包含呈气泡形式的气体)可能会导致玻璃体在负载下、尤其在高温下失效,或可能会阻止其用于特定目的。石英玻璃的原材料中的杂质可能会导致石英玻璃中的裂纹、气泡、条痕和变色。当用于制备和加工半导体的方法中时,玻璃体中的杂质还可能释放和转移到经处理的半导体组件。例如,在蚀刻过程中会出现这种情况,且导致在半导体坯料中产生不良品。因此,与已知制备方法相关的常见问题是石英玻璃体的质量不合格。

[0005] 另一方面涉及原材料效率。看来有利的是,将石英玻璃和在别处以副产物形式积聚的原材料输入到石英玻璃产品的优选工业方法中,而非将这些副产物用作填料(例如建筑中的填料)或以一定代价将其作为垃圾处置。这些副产物通常在过滤器中以细粉尘形式分离。细粉尘带来更多问题,特别是与健康、工作安全性和处置有关的问题。

[0006] 目标

[0007] 本发明的一个目标是至少部分克服现有技术中存在的一或多个缺点。

[0008] 本发明的另一目标是提供具有长久寿命的光导、照明体和组件。术语“组件”尤其应理解为包括可用于供化学和/或物理处理步骤用的反应器中的装置。

[0009] 本发明的另一目标是提供不含气泡或具有低气泡含量的光导、照明体及玻璃组件。

- [0010] 本发明的另一目标是提供具有高透明度的光导和玻璃组件。
- [0011] 本发明的另一目标是提供具有低不透明度的光导、照明体和组件。
- [0012] 本发明的另一目标是提供具有低衰减的光导。
- [0013] 本发明的另一目标是提供具有高轮廓准确度的光导、照明体和组件。具体来说,本发明的一个目标是提供在高温下不变形的光导、照明体和组件。具体来说,本发明的一个目标是提供即使成型为具有较大尺寸时仍形式稳定的光导、照明体和组件。
- [0014] 本发明的另一目标是提供防撕裂且防断裂的光导、照明体和组件。
- [0015] 本发明的另一目标是提供可高效制备的光导、照明体和组件。
- [0016] 本发明的另一目标是提供可具成本效益地制备的光导、照明体和组件。
- [0017] 本发明的另一目标是提供光导、照明体和组件,其制备不需要很长的进一步加工步骤(例如回火)。
- [0018] 本发明的另一目标是提供具有高热冲击抗性的光导、照明体和组件。具体来说,本发明的一个目标是提供在大的热波动下仅展现极小热膨胀的光导、照明体和组件。
- [0019] 本发明的另一目标是提供具有高硬度的光导、照明体和组件。
- [0020] 本发明的另一目标是提供具有高纯度和低外来原子污染的光导、照明体和组件。术语“外来原子”意谓并非有意引入的成分。
- [0021] 本发明的另一目标是提供含有低掺杂材料含量的光导、照明体和组件。
- [0022] 本发明的另一目标是提供具有高均质性的光导、照明体和组件。性质或材料的均质性是此性质或材料于样品中的分布均匀性的量度。
- [0023] 具体来说,本发明的一个目标是提供具有高材料均质性的光导、照明体和组件。材料均质性是光导、照明体或半导体装置中所含元素和化合物,尤其OH、氯、金属(尤其铝、碱土金属、耐火金属)和掺杂材料,的分布均匀性的量度。
- [0024] 本发明的另一目标是提供一种适用于光导、照明体和石英玻璃组件中且至少部分解决上文所提及目标中的至少一个、优选数个的石英玻璃体。
- [0025] 本发明的另一目标是提供一种具有线性形式的石英玻璃体。具体来说,一个目标是提供一种具有高弯曲半径的石英玻璃体。具体来说,另一目标是提供一种具有高纤维卷曲的石英玻璃体。
- [0026] 另一目标是提供一种阳离子迁移尽可能低的石英玻璃体。
- [0027] 另一目标是提供一种在石英玻璃体的整个长度上具有高均质性的石英玻璃体。
- [0028] 具体来说,本发明的另一目标是提供一种在石英玻璃体的整个长度上具有高折射率均质性的石英玻璃体。
- [0029] 具体来说,本发明的另一目标是提供一种在石英玻璃体的整个长度上具有高粘度均质性的石英玻璃体。
- [0030] 具体来说,本发明的另一目标是提供一种在石英玻璃体的整个长度上具有高材料均质性的石英玻璃体。
- [0031] 具体来说,本发明的另一目标是提供一种在石英玻璃体的整个长度上具有高光学均质性的石英玻璃体。
- [0032] 本发明的另一目标是提供一种石英玻璃体,其在表面上的材料组成尽可能与内侧相同。

- [0033] 本发明的另一目标是提供一种具有高表面纯度水平的石英玻璃体。
- [0034] 本发明的另一目标是提供一种在热应力下稳定的石英玻璃体。
- [0035] 本发明的另一目标是提供一种在热应力下不发生脱玻作用的石英玻璃体。
- [0036] 本发明的一个特定目标是提供一种在热应力下相稳定的石英玻璃体。
- [0037] 本发明的一个特定目标是提供一种在热应力下出现极少张力的石英玻璃体。
- [0038] 本发明的另一目标是提供一种具有极少或不具有结晶核心的石英玻璃体。
- [0039] 本发明的另一目标是提供一种可普遍用于半导体生产领域中的石英玻璃体。
- [0040] 本发明的另一目标是提供一种具有良好可处置性的二氧化硅颗粒。
- [0041] 本发明的另一目标是提供一种具有低细粉尘含量的二氧化硅颗粒。
- [0042] 另一目标是提供一种可容易储存、运输和传送的二氧化硅颗粒。
- [0043] 本发明的另一目标是提供一种形成无气泡石英玻璃体的二氧化硅颗粒。本发明的另一目标是提供一种作为散装材料并且包含尽可能小的气体体积的二氧化硅颗粒。
- [0044] 本发明的另一目标是提供一种开孔的二氧化硅颗粒。
- [0045] 本发明的另一目标是提供一种制备石英玻璃体的方法,其至少部分解决了至少一部分上文所描述的目标。
- [0046] 本发明的另一目标是提供一种可更简单地制备石英玻璃体的方法。
- [0047] 本发明的另一目标是提供一种可连续地制备石英玻璃体的方法。
- [0048] 本发明的另一目标是提供一种可通过连续熔融和成型过程制备石英玻璃体的方法。
- [0049] 本发明的另一目标是提供一种可以高速度形成石英玻璃体的方法。
- [0050] 本发明的另一目标是提供一种可以低不良品率制备石英玻璃体的方法。
- [0051] 本发明的另一目标是提供一种可制备可组装石英玻璃体的方法。
- [0052] 本发明的另一目标是提供一种制备石英玻璃体的方法,其中二氧化硅颗粒可在熔融烘箱中加工,例如通过高于1000°C的温度处理,不需要事先经历故意的压实步骤。
- [0053] 具体来说,本发明的一个目标是提供一种制备石英玻璃体的方法,其中BET为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或大于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅颗粒可引入到熔融烘箱中、经熔融和加工以获得石英玻璃体。
- [0054] 本发明的另一目标是提供一种可制备石英玻璃体的自动化方法。
- [0055] 另一目标是进一步改善石英玻璃体的可加工性。
- [0056] 另一目标是进一步改善石英玻璃体的可组装性。
- [0057] 本发明的优选实施例
- [0058] 独立权利要求促成至少部分满足至少一个前述目标。附属权利要求提供促成至少部分满足至少一个目标的优选实施例。
- [0059] |1|一种制备石英玻璃体的方法,其包含方法步骤:
- [0060] i.) 提供二氧化硅颗粒,
- [0061] 其中所述二氧化硅颗粒是从热解产生的二氧化硅粉末制备;
- [0062] ii.) 在熔融炉中从所述二氧化硅颗粒制造玻璃熔体;
- [0063] 其中所述熔融坩埚是配置在烘箱中;
- [0064] 其中所述熔融坩埚具有至少一个入口和一个出口;

- [0065] iii.) 从至少部分所述玻璃熔体制造石英玻璃体；
- [0066] iv.) 用至少一个选自自由化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理所述石英玻璃体，以获得经处理的石英玻璃体。
- [0067] |2| 如实施例|1|的方法，其中所述二氧化硅粉末的粒度分布 D_{50} 在6到15 μm 范围内，例如在7到13 μm 范围内或在8到11 μm 范围内，尤其优选在8.5到10.5 μm 范围内。
- [0068] |3| 如前述实施例中任一项的方法，其中所述石英玻璃体经热处理，且其中所述热处理包含选自自由回火、压缩、充气、拉伸、焊接及其中两种或多于两种的组合组成的群组的至少一个工序。
- [0069] |4| 如前述实施例中任一项的方法，其中所述石英玻璃体经化学处理，且其中所述化学处理包含至少一个选自自由HF酸化和在无HF的溶液中进行超声波清洁组成的群组的工序。
- [0070] |5| 如前述实施例中任一项的方法，其中所述石英玻璃体经机械处理，且其中所述机械处理包含至少一个选自自由研磨、钻削、珩磨、锯割、喷水切割、激光切割、喷砂粗糙化、碾磨及其中两种或多于两种的组合组成的群组的工序。
- [0071] |6| 如前述实施例中任一项的方法，其中熔融能量是经由固体表面传输到二氧化硅颗粒。
- [0072] |7| 如前述实施例中任一项的方法，其中所述二氧化硅颗粒具有以下特征中的至少一种：
- [0073] A) BET表面积在大于5到50 m^2/g 范围内；
- [0074] B) 平均粒度在50到500 μm 范围内；
- [0075] C) 容积密度在0.5到1.2 g/cm^3 范围内；
- [0076] D) 碳含量小于10ppm；
- [0077] E) 铝含量小于200ppb；
- [0078] F) 夯实密度在0.7到1.3 g/cm^3 范围内；
- [0079] G) 孔隙体积在0.1到2.5 mL/g 范围内；
- [0080] H) 静止角在23到26°范围内；
- [0081] I) 粒度分布 D_{10} 在50到150 μm 范围内；
- [0082] J) 粒度分布 D_{50} 在150到300 μm 范围内；
- [0083] K) 粒度分布 D_{90} 在250到620 μm 范围内；
- [0084] 其中ppm和ppb在每种情况下均以所述二氧化硅颗粒的总重量计。
- [0085] |8| 如前述实施例中任一项的方法，其中步骤i.) 包含以下步骤：
- [0086] I. 提供二氧化硅粉末；
- [0087] II. 加工所述二氧化硅粉末以得到二氧化硅颗粒，所述加工包含以下步骤：
- [0088] II-1. 提供液体；
- [0089] II-2. 将所述二氧化硅粉末与所述液体混合以获得浆液；
- [0090] II-3. 对所述浆液造粒。
- [0091] |9| 如实施例|8|的方法，其中所述造粒是喷雾干燥，其中所述喷雾干燥是通过将所述浆液经由喷嘴喷雾到喷雾塔中来实现，且其特征在于以下特征中的至少一种：
- [0092] a] 在喷雾塔中喷雾造粒；

- [0093] b]在喷嘴处存在的浆液压力不超过40巴,其中所述压力是以绝对项(相对于 $p=0\text{hPa}$)给出;
- [0094] c]液滴在进入喷雾塔时的温度在10到50°C范围内;
- [0095] d]在喷嘴朝向喷雾塔的一侧的温度在100到450°C范围内;
- [0096] e]浆液通过喷嘴的通过量在0.05到 $1\text{m}^3/\text{h}$ 范围内;
- [0097] f]以浆液的总重量计,浆液固体含量是至少40重量%;
- [0098] g]进入喷雾塔中的气体流入在10到100kg/min范围内;
- [0099] h]气体流在进入喷雾塔时的温度在100到450°C范围内;
- [0100] i]气体流在从出口离开喷雾塔时的温度低于170°C;
- [0101] j]气体是选自由的空气、氮气和氦气或其中两种或多种的组合组成的群组;
- [0102] k]颗粒在从喷雾塔移出时的残余水分含量小于5重量%,在每种情况下均以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计;
- [0103] l]以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少50重量%的喷雾颗粒完成1到100s范围内的飞行时间;
- [0104] m]以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少50重量%的喷雾颗粒经过大于20m的飞行路径;
- [0105] n]喷雾塔具有圆柱形几何形状;
- [0106] o]喷雾塔高度大于10m;
- [0107] p]在从喷雾塔移出颗粒之前,筛检出尺寸小于 $90\mu\text{m}$ 的粒子;
- [0108] q]在从喷雾塔移出颗粒之后,优选在振动式滑槽中,筛分出尺寸大于 $500\mu\text{m}$ 的粒子;
- [0109] r]浆液的液滴与垂直方向成30到60度的角度从喷嘴离开。
- [0110] |10|如前述实施例中任一项的方法,其中二氧化硅粉末可由选自由硅氧烷、硅醇盐和硅卤化物组成的群组的化合物产生。
- [0111] |11|根据前述实施例中任一项的方法,其中二氧化硅粉末具有以下特征中的至少一种:
- [0112] a. BET表面积在20到 $60\text{m}^2/\text{g}$ 范围内;
- [0113] b. 容积密度在0.01到 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内;
- [0114] c. 碳含量小于50ppm;
- [0115] d. 氯含量小于200ppm;
- [0116] e. 铝含量小于200ppb;
- [0117] f. 不同于铝的金属的总含量小于5ppm;
- [0118] g. 至少70重量%的所述粉末粒子具有10到100nm范围内的初始粒度;
- [0119] h. 夯实密度在0.001到 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内;
- [0120] i. 残余水分含量小于5重量%;
- [0121] j. 粒度分布D10在1到 $7\mu\text{m}$ 范围内;
- [0122] k. 粒度分布D50在6到 $15\mu\text{m}$ 范围内;
- [0123] l. 粒度分布D90在10到 $40\mu\text{m}$ 范围内;
- [0124] 其中ppm和ppb在每种情况下均以所述二氧化硅颗粒的总质量计。

- [0125] |12|如前述实施例中任一项的方法,其包含以下步骤:
- [0126] v.)从所述经处理的石英玻璃体制造具有至少一个开口的中空体。
- [0127] |13|一种可通过如前述实施例中任一项的方法获得的石英玻璃体。
- [0128] |14|如实施例|13|的石英玻璃体,其具有以下特征中的至少一种:
- [0129] A)OH含量小于500ppm;
- [0130] B)氯含量小于60ppm;
- [0131] C)铝含量小于200ppb;
- [0132] D)ODC含量小于 $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$;
- [0133] E)不同于铝的金属的金属含量小于1ppm;
- [0134] F) $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.4$ 到 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 12.9$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.1$ 到 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 12.2$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 10.5$ 到 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas}) = 11.5$ 范围内的粘度($p = 1013\text{hPa}$);
- [0135] G)以所述石英玻璃体的OH含量A)计,OH含量标准差不大于10%、优选不大于5%;
- [0136] H)以所述石英玻璃体的Cl含量B)计,Cl含量标准差不大于10%、优选不大于5%;
- [0137] I)以所述石英玻璃体的Al含量C)计,Al含量标准差不大于10%、优选不大于5%;
- [0138] J)折射率均质性小于 10^{-4} ;
- [0139] K)圆柱形;
- [0140] L)钨含量小于1000ppb,例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb,或在1到500ppb或1到300ppb范围内,尤其优选在1到100ppb范围内;
- [0141] M)钼含量小于1000ppb,例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb,或在1到500ppb或1到300ppb范围内,尤其优选在1到100ppb范围内;
- [0142] 其中ppb和ppm各自以所述石英玻璃体的总重量计。
- [0143] |15|一种制备光导的方法,其包含以下步骤:
- [0144] A/提供
- [0145] A1/可通过如实施例|12|的方法获得的具有至少一个开口的中空体,或
- [0146] A2/如实施例|13|或|14|中任一项的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得具有至少一个开口的中空体;
- [0147] B/经由所述至少一个开口将一或多个芯棒引入到来自步骤A/的所述中空体中以获得前体;
- [0148] C/在温暖处拉伸来自步骤B/的所述前体以获得具有一或多个芯和夹套M1的光导。
- [0149] |16|一种制备照明体的方法,其包含以下步骤:
- [0150] (i) 提供
- [0151] (i-1) 可通过如实施例|12|的方法获得的具有至少一个开口的中空体;或
- [0152] (i-2) 如实施例|13|或|14|中任一项的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得中空体;
- [0153] (ii) 任选地将所述中空体与电极装配;
- [0154] (iii) 用气体填充所述中空体。
- [0155] |17|一种制备成型体的方法,其包含以下步骤:
- [0156] (1) 提供如实施例|13|或|14|中任一项的石英玻璃体;

[0157] (2) 使所述石英玻璃体成型以获得所述成型体。

[0158] 总则

[0159] 在本说明书中,所公开的范围还包括边界值。关于参数A的形式“在X到Y范围内”的公开内容因此意谓,A可取X、Y和X与Y中间的值。关于参数A在一侧以形式“至多Y”为边界的范围相应地意谓为Y和小于Y的值。

[0160] 发明详细说明

[0161] 本发明的第一方面是一种制备石英玻璃体的方法,其包含方法步骤:

[0162] i.) 提供二氧化硅颗粒,其中所述二氧化硅颗粒是从热解产生的二氧化硅粉末制备;

[0163] ii.) 在熔融坩埚中从所述二氧化硅颗粒制造玻璃熔体,其中所述熔融坩埚配置在烘箱中,且其中所述熔融坩埚具有入口和出口;以及

[0164] iii.) 从至少部分所述玻璃熔体制造石英玻璃体

[0165] iv.) 用至少一个选自由化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理所述石英玻璃体,以获得经处理的石英玻璃体。

[0166] 根据一个优选实施例,在步骤i.) 中选择的二氧化硅粉末的粒度分布 D_{50} 在6到15 μm 范围内。

[0167] 具有以上粒度分布的二氧化硅粉末特别适于根据本发明进行加工,尤其是在石英玻璃的工业制造中。具有大比例的特别小的粉末粒子的二氧化硅粉末对于石英玻璃生产是不利的。此类硅粉末主要包含细粉尘。大多数粉尘过滤器允许通过的细粉尘明显多于较大的粉末粒子。另外,在蒸汽处理(如在步骤II中)之后,此类二氧化硅粉末会带来问题。例如,难以从水悬浮液分离出具有大比例的特别小的粉末粒子的粉末,因为此类较小的粉末粒子不会在重力作用下与水相分离。

[0168] 发现具有一定比例的较大粉末粒子(例如 $>20\mu\text{m}$)的二氧化硅在进一步加工浆液以获得颗粒时是不利的。为了去除来自二氧化硅粉末运输和储存的杂质,对下文描述的二氧化硅粉末和水的浆液进行过滤。就此而论,尤其分离来自运输包装或潜在地来自分离过滤器的纤维。发现如果浆液含有许多大粉末粒子,则可用于此目的的过滤器会特别快地堵塞。上文所描述的二氧化硅粉末的粒度分布的优选范围形成可获得的二氧化硅粉末的粒度分布的特别优选的数值部分。

[0169] 步骤i.)

[0170] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,提供二氧化硅颗粒包含以下方法步骤:

[0171] I. 提供二氧化硅粉末;和

[0172] II. 加工所述二氧化硅粉末以获得二氧化硅颗粒,其中所述二氧化硅颗粒的粒径大于所述二氧化硅粉末。

[0173] 优选地,所提供的二氧化硅粉末的粒度 D_{50} 在6到15 μm 范围内,例如在7到13 μm 范围内或在8到11 μm 范围内,尤其优选在8.5到10.5 μm 范围内的。

[0174] 优选地,在所述加工中形成具有细粒的二氧化硅颗粒,其中所述细粒具有球形形态,更优选地,所述加工包含喷雾造粒或辊式造粒。

[0175] 粉末意谓初始粒度在1到小于100nm范围内的干固体材料粒子。

[0176] 二氧化硅颗粒可通过对二氧化硅粉末造粒而获得。二氧化硅颗粒通常具有 $3\text{m}^2/\text{g}$

或大于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和小于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。造粒意谓使粉末粒子转变为细粒。在造粒期间,形成称为“二氧化硅细粒”的多个二氧化硅粉末粒子的簇(即较大附聚物(agglomerate))。其通常也称为“二氧化硅颗粒粒子”或“颗粒粒子”。总体而言,细粒形成颗粒,例如二氧化硅细粒形成“二氧化硅颗粒”。二氧化硅颗粒的粒径大于二氧化硅粉末。

[0177] 使粉末转变为颗粒的造粒工序稍后将更详细地描述。

[0178] 本文中的二氧化硅粉粒意谓可通过使二氧化硅体、尤其石英玻璃体的尺寸减小而获得的二氧化硅粒子。二氧化硅粉粒通常具有大于 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、例如在 1.2 到 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内且尤其优选为约 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。此外,二氧化硅粉粒的BET表面积根据DIN ISO 9277:2014-01所测定优选通常小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0179] 原则上,所属领域技术人员视为适合的所有二氧化硅粒子均可选用。优选为二氧化硅颗粒和二氧化硅粉粒。

[0180] 粒径或粒度意谓根据式 $x_{Ai} = \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}}$ 以“面积等圆直径 x_{Ai} ”形式给出的粒子直径,其中 A_i 表示所观测粒子通过图像分析的表面积。适用于测量的方法为例如ISO 13322-1:2014或ISO 13322-2:2009。比较性公开内容,如“较大粒径”,始终意谓使用相同方法测量所比较的值。

[0181] 二氧化硅粉末

[0182] 在本发明的情形下,从以合成方式制备的二氧化硅获得二氧化硅粉末。尤其优选地,使用热解制造的二氧化硅粉末。

[0183] 二氧化硅粉末可为具有至少两个粒子的任何二氧化硅粉末。可使用所属领域技术人员视为普及于所属领域中且适合的任何方法作为制备方法。

[0184] 根据本发明的一个优选实施例,二氧化硅粉末在石英玻璃制备中、尤其在所谓“烟灰体”制备中以副产物形式产生。来自这种来源的二氧化硅通常也称为“烟灰粉尘”。

[0185] 二氧化硅粉末的优选来源为通过使用火焰水解燃烧器自合成制备烟灰体所获得的二氧化硅粒子。在烟灰体制备中,具有圆筒夹套表面的旋转承载管沿着一列燃烧器往复移动。可向火焰水解燃烧器馈入氧气和氢气作为燃烧器气体以及馈入用于制造二氧化硅初始粒子的原材料。二氧化硅初始粒子优选具有至多 100nm 的初始粒度。通过火焰水解制造的二氧化硅初始粒子聚集(aggregate)或附聚(agglomerate)以形成粒度为约 $9\mu\text{m}$ (DIN ISO 13320:2009-1)的二氧化硅粒子。在二氧化硅粒子中,二氧化硅初始粒子可利用扫描电子显微术通过其形式来鉴别且可测量初始粒度。一部分的二氧化硅粒子沉积于绕其纵轴旋转的承载管的圆筒夹套表面上。以这种方式,烟灰体逐层建立。另一部分的二氧化硅粒子不沉积于承载管的圆筒夹套表面上,而是以粉尘形式积聚于例如过滤器系统中。所述另一部分二氧化硅粒子构成通常也称为“烟灰粉尘”的二氧化硅粉末。一般而言,在烟灰体制备的情形下,以二氧化硅粒子的总重量计,沉积于承载管上的所述部分的二氧化硅粒子大于以烟灰粉尘形式积聚的所述部分的二氧化硅粒子。

[0186] 目前,烟灰粉尘通常以繁重且昂贵的方式作为废弃物处置,或无附加价值地用作例如道路建筑中的填料材料、用作染料工业中的添加剂、用作瓷砖工业的原材料以及用于制备用于修复建筑基础的六氟硅酸。在本发明的情况下,烟灰粉尘为适合的原材料且可经加工以获得高质量产品。

[0187] 通过火焰水解制备的二氧化硅通常称为热解二氧化硅。热解二氧化硅通常可以非晶二氧化硅初始粒子或二氧化硅粒子形式获得。

[0188] 根据一个优选实施例，二氧化硅粉末可通过从气体混合物火焰水解而制备。在此情况下，二氧化硅粒子也在火焰水解中产生且在附聚物或聚集物形成之前取出。此处，先前称为烟灰粉尘的二氧化硅粉末是主要产物。

[0189] 适用于产生二氧化硅粉末的原材料优选为硅氧烷、硅醇盐和无机硅化合物。硅氧烷意谓直链和环状聚烷基硅氧烷。优选地，聚烷基硅氧烷具有通式：

[0190] $\text{Si}_p\text{O}_p\text{R}_{2p}$,

[0191] 其中p为至少2、优选2到10、尤其优选3到5的整数，且

[0192] R为具有1到8个C原子、优选具有1到4个C原子的烷基，尤其优选为甲基。

[0193] 尤其优选为选自由六甲基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)和十甲基环五硅氧烷(D5)或其中两种或多于两种的组合组成的群组的硅氧烷。如果硅氧烷包含D3、D4和D5，则D4优选为主要组分。主要组分优选以至少70重量%、优选至少80重量%、例如至少90重量%或至少94重量%、尤其优选至少98重量%的量存在，在每种情况下均以二氧化硅粉末的总量计。优选的硅醇盐是四甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷。优选的作为二氧化硅粉末原材料的无机硅化合物是硅卤化物、硅酸盐、碳化硅和氮化硅。尤其优选的作为二氧化硅粉末原材料的无机硅化合物是四氯化硅和三氯硅烷。

[0194] 根据一个优选实施例，二氧化硅粉末可从选自由硅氧烷、硅醇盐和硅卤化物组成的群组的化合物制备。

[0195] 优选地，二氧化硅粉末可从选自由六甲基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、四氯化硅和三氯硅烷或其中两种或多于两种的组合组成的群组的化合物制备，例如从四氯化硅和八甲基环四硅氧烷制备，尤其优选从八甲基环四硅氧烷制备。

[0196] 为了通过火焰水解从四氯化硅制造二氧化硅，各种参数很重要。适合气体混合物的优选组成包含在火焰水解中25到40体积%范围内的氧气含量。氢气含量可在45到60体积%范围内。四氯化硅的含量优选为5到30体积%，所有前述体积%均以气体流的总体积计。更优选为上文所提及的氧气、氢气和 SiCl_4 的体积比例的组合。火焰水解中的火焰优选具有1500到2500℃范围内、例如1600到2400℃范围内、尤其优选1700到2300℃范围内的温度。优选地，火焰水解中产生的二氧化硅初始粒子在附聚物或聚集物形成之前以二氧化硅粉末形式取出。

[0197] 根据本发明第一方面的一个优选实施例，二氧化硅粉末具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征：

[0198] a. BET表面积在20到60 m^2/g 、例如25到55 m^2/g 或30到50 m^2/g 、尤其优选20到40 m^2/g 范围内，和

[0199] b. 容积密度为0.01到0.3 g/cm^3 、例如在0.02到0.2 g/cm^3 范围内、优选在0.03到0.15 g/cm^3 范围内、更优选在0.1到0.2 g/cm^3 范围内或在0.05到0.1 g/cm^3 范围内；

[0200] c. 碳含量小于50ppm、例如小于40ppm或小于30ppm、尤其优选在1ppb到20ppm范围内；

[0201] d. 氯含量小于200ppm、例如小于150ppm或小于100ppm、尤其优选在1ppb到80ppm范

围内；

[0202] e. 铝含量小于200ppb、例如在1到100ppb范围内、尤其优选在1到80ppb范围内；

[0203] f. 不同于铝的金属的总含量小于5ppm、例如小于2ppm、尤其优选在1ppb到1ppm范围内；

[0204] g. 至少70重量%的粉末粒子的初始粒度在10到小于100nm范围内，例如在15到小于100nm范围内，尤其优选在20到小于100nm范围内；

[0205] h. 夯实密度在0.001到0.3g/cm³范围内，例如在0.002到0.2g/cm³或0.005到0.1g/cm³范围内，优选在0.01到0.06g/cm³范围内且优选在0.1到0.2g/cm³范围内或在0.15到0.2g/cm³范围内；

[0206] i. 残余水分含量小于5重量%，例如在0.25到3重量%范围内，尤其优选在0.5到2重量%范围内；

[0207] j. 粒度分布D₁₀在1到7μm范围内，例如在2到6μm范围内或在3到5μm范围内，尤其优选在3.5到4.5μm范围内；

[0208] k. 粒度分布D₅₀在6到15μm范围内，例如在7到13μm范围内或在8到11μm范围内，尤其优选在8.5到10.5μm范围内；

[0209] l. 粒度分布D₉₀在10到40μm范围内，例如在15到35μm范围内，尤其优选在20到30μm范围内；

[0210] 其中重量%、ppm和ppb各自以所述二氧化硅粉末的总重量计。

[0211] 二氧化硅粉末含有二氧化硅。优选地，二氧化硅粉末含有大于95重量%、例如大于98重量%或大于99重量%或大于99.9重量%的比例的二氧化硅，在每种情况下均以二氧化硅粉末的总重量计。尤其优选地，二氧化硅粉末以二氧化硅粉末的总重量计含有大于99.99重量%的比例的二氧化硅。

[0212] 优选地，二氧化硅粉末具有小于5ppm、例如小于2ppm、尤其优选小于1ppm的不同于铝的金属的金属含量，在每种情况下均以二氧化硅粉末的总重量计。然而，通常，二氧化硅粉末具有至少1ppb的不同于铝的金属的含量。所述金属例如钠、锂、钾、镁、钙、锶、锆、铜、钼、钨、钛、铁及铬。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子或离子或络合物的一部分存在。

[0213] 优选地，二氧化硅粉末具有小于30ppm、例如小于20ppm、尤其优选小于15ppm的其它成分的总含量，ppm在每种情况下均以二氧化硅粉末的总重量计。然而，通常，二氧化硅粉末具有至少1ppb含量的其它成分。其它成分意谓二氧化硅粉末不属于以下群组的所有成分：二氧化硅、氯、铝、OH-基。

[0214] 在本文中，当成分为化学元素时，提及成分意谓，其可以元素形式或以离子形式或以化合物或盐形式存在。例如，术语“铝”除了金属铝之外还包括铝盐、铝氧化物和铝金属络合物。例如，术语“氯”除了元素氯之外还包括氯化物（如氯化钠和氯化氢）。通常，其它成分以与包含其的材料相同的聚集态存在。

[0215] 在本文中，在成分为化合物或官能团的情况下，提及成分意谓，所述成分可以所公开的形式、以带电化合物形式或以化合物的衍生物形式存在。例如，提及化学材料乙醇除了乙醇之外还包括乙醇化物（例如乙醇钠）。提及“OH-基”还包括硅烷醇、水和金属氢氧化物。例如，在乙酸的情形下提及衍生物还包括乙酸酯和乙酸酐。

[0216] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少70%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。初始粒度是根据ISO 13320:2009-10通过动态光散射来测量。

[0217] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少75%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。

[0218] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少80%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。

[0219] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少85%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。

[0220] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少90%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。

[0221] 优选地,以粉末粒子的数目计,二氧化硅粉末的至少95%的粉末粒子具有小于100nm、例如在10到100nm或15到100nm范围内且尤其优选在20到100nm范围内的初始粒度。

[0222] 优选地,二氧化硅粉末具有在1到7 μm 范围内、例如2到6 μm 范围内或3到5 μm 范围内、尤其优选3.5到4.5 μm 范围内的粒度 D_{10} 。优选地,二氧化硅粉末具有6到15 μm 范围内、例如7到13 μm 范围内或8到11 μm 范围内、尤其优选8.5到10.5 μm 范围内的粒度 D_{50} 。优选地,二氧化硅粉末具有在10到40 μm 范围内、例如15到35 μm 范围内、尤其优选20到30 μm 范围内的粒度 D_{90} 。

[0223] 优选地,二氧化硅粉末具有在20到60 m^2/g 、例如25到55 m^2/g 或30到50 m^2/g 、尤其优选20到40 m^2/g 范围内的比表面积(BET表面积)。BET表面积是根据布厄特(Brunauer, Emmet and Teller, BET)方法通过基于待测量表面处的气体吸收的DIN 66132测定。

[0224] 优选地,二氧化硅粉末具有小于7、例如在3到6.5或3.5到6或4到5.5范围内、尤其优选在4.5到5范围内的pH值。pH值可通过单杆测量电极(4%二氧化硅粉末于水中)测定。

[0225] 步骤II。

[0226] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅粉末在步骤II中经加工以获得二氧化硅颗粒,其中二氧化硅颗粒的粒径大于二氧化硅粉末。出于此目的,所属领域技术人员已知可导致粒径增加的任何方法均为适合的。

[0227] 二氧化硅颗粒的粒径大于二氧化硅粉末的粒径。优选地,二氧化硅颗粒的粒径在二氧化硅粉末的粒径的500到50,000倍大、例如1,000到10,000倍大、尤其优选2,000到8,000倍大的范围内。

[0228] 优选地,步骤i.)中提供的至少90%、例如至少95重量%或至少98重量%、尤其优选至少99重量%或大于99重量%的二氧化硅颗粒由热解制造的二氧化硅粉末制成,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。

[0229] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,所用二氧化硅颗粒具有至少一种、优选至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选所有的以下特征:

[0230] A) BET表面积在20 m^2/g 到50 m^2/g 范围内;和

[0231] B) 平均粒度在50到500 μm 范围内;

[0232] C) 容积密度在0.5到1.2 g/cm^3 范围内、例如在0.6到1.1 g/cm^3 范围内、尤其优选在0.7到1.0 g/cm^3 范围内;

[0233] D) 碳含量小于50ppm;

- [0234] E) 铝含量小于200ppb;
- [0235] F) 夯实密度在0.7到1.2g/cm³范围内;
- [0236] G) 孔隙体积在0.1到2.5mL/g范围内,例如在0.15到1.5mL/g范围内,尤其优选在0.2到0.8mL/g范围内;
- [0237] H) 静止角在23到26°范围内;
- [0238] I) 粒度分布D₁₀在50到150μm范围内;
- [0239] J) 粒度分布D₅₀在150到300μm范围内;
- [0240] K) 粒度分布D₉₀在250到620μm范围内,
- [0241] 其中ppm和ppb各自以所述二氧化硅颗粒的总重量计。
- [0242] 优选地,二氧化硅颗粒的细粒具有球形形态。球形形态意谓粒子的圆形或卵形形式。二氧化硅颗粒的细粒优选具有在0.7到1.3SPHT3范围内的平均球度,例如在0.8到1.2SPHT3范围内的平均球度,尤其优选在0.85到1.1SPHT3范围内的平均球度。特征SPHT3描述于测试方法中。
- [0243] 此外,二氧化硅颗粒的细粒优选具有在0.7到1.3Symm3范围内的平均对称性,例如在0.8到1.2Symm3范围内的平均对称性,尤其优选在0.85到1.1Symm3范围内的平均对称性。平均对称性Symm3的特征描述于测试方法中。
- [0244] 优选地,二氧化硅颗粒具有小于1000ppb、例如小于500ppb、尤其优选小于100ppb的不同于铝的金属的金属含量,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。然而,通常,二氧化硅颗粒具有至少1ppb的不同于铝的金属的含量。通常,二氧化硅颗粒具有小于1ppm、优选在40到900ppb范围内、例如在50到700ppb范围内、尤其优选在60到500ppb范围内的不同于铝的金属的金属含量,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。所述金属为例如钠、锂、钾、镁、钙、锶、锆、铜、钼、钛、铁及铬。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子或离子或络合物的一部分存在。
- [0245] 二氧化硅颗粒可包含其它成分,例如呈分子、离子或元素形式的其它成分。优选地,二氧化硅颗粒包含少于500ppm、例如少于300ppm、尤其优选少于100ppm的其它成分,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。通常,包含至少1ppb的其它成分。具体来说,其它成分可选自由碳、氟化物、碘化物、溴化物、磷或其中至少两种的混合物组成的群组。
- [0246] 优选地,二氧化硅颗粒包含少于10ppm、例如少于8ppm或少于5ppm、尤其优选少于4ppm的碳,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。通常,二氧化硅颗粒中包含至少1ppb的碳。
- [0247] 优选地,二氧化硅颗粒包含少于100ppm、例如少于80ppm、尤其优选少于70ppm的其它成分,在每种情况下均以二氧化硅颗粒的总重量计。然而,通常,二氧化硅颗粒中包含至少1ppb的其它成分。
- [0248] 优选地,步骤II.包含以下步骤:
- [0249] II.1.提供液体;
- [0250] II.2.将所述二氧化硅粉末与所述液体混合以获得浆液;
- [0251] II.3.对所述浆液造粒。
- [0252] 在本发明的情形下,液体意谓在1013hPa的压力和20℃的温度下为液体的材料或材料混合物。

[0253] 在本发明的情形下，“浆液”意谓至少两种材料的混合物，其中混合物在普遍盛行的条件下视为包含至少一种液体和至少一种固体。

[0254] 适合液体为所属领域技术人员已知且适用于本申请的所有材料和材料混合物。优选地，液体是选自由有机液体和水组成的群组。优选地，二氧化硅粉末于液体中的溶解度小于0.5g/L、优选小于0.25g/L、尤其优选小于0.1g/L，g/L各自以每升液体的二氧化硅粉末克数给出。

[0255] 优选的适合液体为极性溶剂。其可为有机液体或水。优选地，液体选自由水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇及其中多于一种的混合物组成的群组。尤其优选地，液体为水。尤其优选地，液体包含蒸馏水或去离子水。

[0256] 优选地，二氧化硅粉未经加工以获得浆液。二氧化硅粉末在室温下几乎不可溶于液体中，但可以高重量比例引入到液体中以获得浆液。

[0257] 二氧化硅粉末和液体可以任何方式混合。例如，二氧化硅粉末可添加到液体中，或液体可添加到二氧化硅粉末中。混合物可在添加期间或在添加之后进行搅动。尤其优选地，混合物是在添加期间和之后进行搅动。搅动的实例为摇动和搅拌或两者的组合。优选地，二氧化硅粉末可在搅拌下添加到液体中。此外，优选地，一部分二氧化硅粉末可添加到液体中，其中由此获得的混合物经搅动，且混合物随后与剩余部分的二氧化硅粉末混合。同样，一部分液体可添加到二氧化硅粉末中，其中由此获得的混合物经搅动，且混合物随后与剩余部分的液体混合。

[0258] 通过混合二氧化硅粉末与液体，获得浆液。优选地，浆液为二氧化硅粉末均匀地分布于液体中的悬浮液。“均匀”意谓，浆液在各位置处的密度和组成与平均密度和平均组成偏差不大于10%，在每种情况下均以浆液的总量计。二氧化硅粉末于液体中的均匀分布可通过如上文所提及的搅动而制备或获得或制备且获得。

[0259] 优选地，浆液具有在1000到2000g/L范围内、例如在1200到1900g/L或1300到1800g/L范围内、尤其优选在1400到1700g/L范围内的每升的重量。每升的重量通过称重体积校准的容器来测量。

[0260] 根据一个优选实施例，至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征适用于浆液：

[0261] a.) 浆液与塑料表面接触地输送；

[0262] b.) 浆液被剪切；

[0263] c.) 浆液具有高于0℃、优选在5到35℃范围内的温度；

[0264] d.) 浆液在pH值为7下具有0到-100mA、例如-20到-60mA、尤其优选-30到-45mA范围内的 ζ 电位；

[0265] e.) 浆液具有在7或大于7范围内、例如大于7的pH值，或在7.5到13或8到11、尤其优选8.5到10范围内的pH值；

[0266] f.) 浆液具有小于7、例如在1到5范围内或在2到4范围内、尤其优选在3到3.5范围内的等电点；

[0267] g.) 浆液具有至少40重量%、例如在50到80重量%范围内或在55到75重量%范围内、尤其优选在60到70重量%范围内的固体含量，在每种情况下均以浆液的总重量计；

[0268] h.) 浆液具有根据DIN 53019-1 (5rpm, 30重量%) 在500到2000mPas范围内、例如

600到1700mPas范围内、尤其优选1000到1600mPas范围内的粘度；

[0269] i.) 浆液具有根据DIN SPEC 91143-2 (30重量%于水中, 23°C, 5rpm/50rpm) 在3到6范围内、例如3.5到5范围内、尤其优选4.0到4.5范围内的触变性；

[0270] j.) 浆液中的二氧化硅粒子具有在4重量%浆液中根据DIN ISO 13320-1在100到500nm范围内、例如200到300nm范围内的悬浮液中平均粒度。

[0271] 优选地, 在4重量%水性浆液中的二氧化硅粒子具有在50到250nm范围内、尤其优选100到150nm范围内的粒度 D_{10} 。优选地, 在4重量%水性浆液中的二氧化硅粒子具有在100到400nm范围内、尤其优选200到250nm范围内的粒度 D_{50} 。优选地, 在4重量%水性浆液中的二氧化硅粒子具有在200到600nm范围内、尤其优选350到400nm范围内的粒度 D_{90} 。粒度是根据DIN ISO 13320-1测量。

[0272] “等电点”意谓 ζ 电位取值0处的pH值。 ζ 电位是根据ISO 13099-2:2012测量。

[0273] 优选地, 浆液的pH值设定为以上所给范围内的值。优选地, pH值可通过添加例如NaOH或NH₃的材料(例如呈水溶液形式)到浆液中来设定。在此过程期间, 浆液通常经搅动。

[0274] 造粒

[0275] 二氧化硅颗粒从二氧化硅粉末通过造粒获得。造粒意谓使粉末粒子转变为细粒。在造粒期间, 通过使多个二氧化硅粉末粒子附聚形成较大附聚物, 其称为“二氧化硅细粒”。通常也称为“二氧化硅粒子”、“二氧化硅颗粒粒子”或“颗粒粒子”。总体而言, 细粒构成颗粒, 例如二氧化硅细粒构成“二氧化硅颗粒”。

[0276] 在本发明的情况下, 所属领域技术人员已知且对其来说适用于对二氧化硅粉末造粒的任何造粒方法原则上均可选用。造粒方法可归类为附聚造粒方法或加压造粒方法, 且进一步归类为湿式和干式造粒方法。已知方法为造粒板中辊式造粒、喷雾造粒、离心粉碎、流化床造粒、利用造粒磨机的造粒方法、压实(compactification)、辊式加压、压块(briquetting)、结疤(scabbing)或挤压。

[0277] 优选地, 二氧化硅颗粒在加工中形成, 其具有具备球形形态的细粒; 其中所述方法更优选通过喷雾造粒或辊式造粒执行。更优选地, 具有具备球形形态的细粒的二氧化硅颗粒构成至多50%的细粒、优选至多40%的细粒、更优选至多20%的细粒, 更优选地, 0与50%之间、0与40%之间或0与20%之间或10与50%之间、10与40%之间或10与20%之间的细粒不具有球形形态, 百分比在每种情况下均以颗粒中细粒的总数目计。具有球形形态的细粒具有本说明书中所描述的SPHT3值。

[0278] 喷雾干燥

[0279] 根据本发明第一方面的一个优选实施例, 二氧化硅颗粒通过对浆液喷雾造粒而获得。喷雾造粒也称为喷雾干燥。

[0280] 喷雾干燥优选于喷雾塔中实现。在喷雾干燥中, 浆液优选安置在压力和升高的温度下。加压浆液随后通过喷嘴减压且因此喷雾到喷雾塔中。随后, 液滴形成, 其立即干燥且首先形成干燥的微小粒子(“核”)。微小粒子与施加到粒子的气体流一起形成流化床。以这种方式, 微小粒子维持浮动状态, 且可由此形成一表面, 用于干燥其它液滴。

[0281] 浆液喷雾到喷雾塔中所经的喷嘴优选形成进入喷雾塔内部的入口。

[0282] 喷嘴优选在喷雾过程中与浆液具有接触表面。“接触表面”意谓在喷雾过程中喷嘴与浆液接触的区域。通常, 至少一部分喷嘴形成型为管, 在喷雾过程中浆液被引导通过其

中,以使得中空管的内侧与浆液接触。

[0283] 接触表面优选包含玻璃、塑料或其组合。优选地,接触表面包含玻璃、尤其优选石英玻璃。优选地,接触表面包含塑料。原则上,所属领域技术人员已知的在方法温度下稳定且不会使任何外来原子传到浆液的所有塑料均为适合的。优选的塑料为聚烯烃,例如包含至少一种烯烃的均聚物或共聚物,尤其优选为包含聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或其中两种或多种的组合的均聚物或共聚物。优选地,接触表面由玻璃、塑料或其组合制成,例如选自石英玻璃和聚烯烃组成的群组,尤其优选地选自石英玻璃和包含聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或其中两种或多种的组合的均聚物或共聚物组成的群组。优选地,接触表面不包含金属,尤其不包含钨、钛、钽、铬、钴、镍、铁、钒、锆及锰。

[0284] 原则上,喷嘴的接触表面和其它部件有可能由相同或不同材料制成。优选地,喷嘴的其它部件包含与接触表面相同的材料。喷嘴的其它部件同样有可能包含与接触表面不同的材料。例如,接触表面可涂布有适合材料,例如玻璃或塑料。

[0285] 优选地,以喷嘴的总重量计,喷嘴有大于70重量%、例如大于75重量%或大于80重量%或大于85重量%或大于90重量%或大于95重量%、尤其优选大于99重量%由选自自由玻璃、塑料或玻璃与塑料的组合组成的群组的物料制成。

[0286] 优选地,喷嘴包含喷嘴板。喷嘴板优选由玻璃、塑料或玻璃与塑料的组合制成。优选地,喷嘴板由玻璃、尤其优选石英玻璃制成。优选地,喷嘴板由塑料制成。优选的塑料为聚烯烃,例如包含至少一种烯烃的均聚物或共聚物,尤其优选为包含聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或其中两种或多种的组合的均聚物或共聚物。优选地,喷嘴板不包含金属,尤其不包含钨、钛、钽、铬、钴、镍、铁、钒、锆及锰。

[0287] 优选地,喷嘴包含螺杆绞扭器。螺杆绞扭器优选由玻璃、塑料或玻璃与塑料的组合制成。优选地,螺杆绞扭器由玻璃、尤其优选石英玻璃制成。优选地,螺杆绞扭器由塑料制成。优选的塑料为聚烯烃,例如包含至少一种烯烃的均聚物或共聚物,尤其优选为包含聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或其中两种或多种的组合的均聚物或共聚物。优选地,螺杆绞扭器不包含金属,尤其不包含钨、钛、钽、铬、钴、镍、铁、钒、锆及锰。

[0288] 此外,喷嘴可包含其它构成部件。优选的其它构成部件为喷嘴体(尤其优选为包围螺杆绞扭器和喷嘴板的喷嘴体)、十字件和挡板。优选地,喷嘴包含一或多种、尤其优选所有的所述其它构成部件。所述其它构成部件可彼此独立地原则上由所属领域技术人员已知且适用于此目的的任何材料制成,例如由包含金属的材料、玻璃或塑料制成。优选地,喷嘴体由玻璃、尤其优选石英玻璃制成。优选地,所述其它构成部件由塑料制成。优选的塑料为聚烯烃,例如包含至少一种烯烃的均聚物或共聚物,尤其优选为包含聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或其中两种或多种的组合的均聚物或共聚物。优选地,所述其它构成部件不包含金属,尤其不包含钨、钛、钽、铬、钴、镍、铁、钒、锆及锰。

[0289] 优选地,喷雾塔包含气体入口和气体出口。气体可通过气体入口引入到喷雾塔的内部,且其可通过气体出口排出。也有可能将气体通过喷嘴引入到喷雾塔中。同样,气体可通过喷雾塔的内部排出。此外,气体优选可通过喷嘴和喷雾塔的气体入口引入,且通过喷雾塔的内部和喷雾塔的气体出口排出。

[0290] 优选地,在喷雾塔的内部存在选自空气、惰性气体、至少两种惰性气体或空气与至少一种惰性气体的组合的气氛,优选为空气与至少两种惰性气体的组合。惰性气体优选地

选自由氮气、氦气、氖气、氩气、氪气及氙气组成的清单。例如，在喷雾塔的内部存在空气、氮气或氩气，尤其优选空气。

[0291] 更优选地，喷雾塔中存在的气氛为部分气体流。气体流优选通过气体入口引入到喷雾塔中且通过气体出口排出。也有可能通过喷嘴引入部分气体流且通过固体出口排出部分气体流。气体流可接纳喷雾塔中的其它成分。这些其它成分可来自喷雾干燥期间的浆液且转移到气体流。

[0292] 优选地，干气体流馈入到喷雾塔。干气体流意谓在喷雾塔中低于冷凝点的设定温度下具有相对湿度的气体或气体混合物。100%的相对空气湿度对应于在20°C下为17.5g/m³的水含量。气体优选经预温热至在150到450°C、例如200到420°C或300到400°C、尤其优选350到400°C范围内的温度。

[0293] 喷雾塔的内部优选为温度可控的。优选地，喷雾塔的内部温度具有至多550°C、例如300到500°C、尤其优选350到450°C的值。

[0294] 气体流优选在气体入口处具有在150到450°C、例如200到420°C或300到400°C、尤其优选350到400°C范围内的温度。

[0295] 在固体出口处、在气体出口处或在两种位置处排出的气体流优选具有小于170°C、例如50到150°C、尤其优选100到130°C的温度。

[0296] 此外，引入时气体流与排出时气体流之间的温度差优选在100到330°C、例如150到300°C范围内。

[0297] 由此获得的二氧化硅细粒以二氧化硅粉末的个别粒子的附聚物形式存在。二氧化硅粉末的个别粒子于附聚物中继续可辨识。二氧化硅粉末的粒子的平均粒度优选在10到1000nm范围内，例如在20到500nm或30到250nm或35到200nm或40到150nm范围内，或尤其优选在50到100nm范围内。这些粒子的平均粒度是根据DIN ISO 13320-1测量。

[0298] 喷雾干燥可在助剂存在下执行。原则上，所属领域技术人员已知且适用于本申请的所有材料均可用作助剂。作为辅助材料，可考虑例如所谓的粘合剂。适合粘合材料的实例为金属氧化物，如氧化钙；金属碳酸盐，如碳酸钙；及多糖，如纤维素、纤维素醚、淀粉和淀粉衍生物。

[0299] 尤其优选地，喷雾干燥在本发明的情形下在无助剂的情况下执行。优选地，在从喷雾塔移出二氧化硅颗粒之前、之后或之前和之后，将一部分二氧化硅颗粒分离出来。所属领域技术人员已知且适合的所有方法均可考虑，以将其分离出来。优选地，通过筛检(screening)或筛分(sieving)来实现分离。

[0300] 优选地，在从喷雾塔移出已通过喷雾干燥形成的二氧化硅颗粒之前，具有小于50μm的粒度、例如具有小于70μm的粒度、尤其优选具有小于90μm的粒度的粒子通过筛检而分离出来。筛检优选使用漩涡配置实现，所述漩涡配置优选配置于喷雾塔的下部区域中、尤其优选配置于喷雾塔的出口上方。

[0301] 优选地，在从喷雾塔移出二氧化硅颗粒之后，具有大于1000μm的粒度、例如具有大于700μm的粒度、尤其优选具有大于500μm的粒度的粒子通过筛分而分离出来。粒子的筛分原则上可通过所属领域技术人员已知且适用于此目的的所有方法实现。优选地，筛分是使用振动式滑槽实现。

[0302] 根据一个优选实施例，通过喷嘴将浆液喷雾干燥到喷雾塔中的特征在于至少一

种、例如两种或三种、尤其优选所有的以下特征：

- [0303] a] 在喷雾塔中喷雾造粒；
- [0304] b] 在喷嘴处存在的浆液压力不超过40巴、例如在1.3到20巴、1.5到18巴或2到15巴或4到13巴范围内，或尤其优选在5到12巴范围内的，其中压力是以绝对项（相对于 $p=0\text{hPa}$ ）给出；
- [0305] c] 液滴在进入喷雾塔中时的温度在10到50℃范围内、优选在15到30℃范围内、尤其优选在18到25℃范围内；
- [0306] d] 在喷嘴朝向喷雾塔的一侧的温度在100到450℃范围内、例如在250到440℃范围内、尤其优选为350到430℃；
- [0307] e] 浆液通过喷嘴的通过量在0.05到 $1\text{m}^3/\text{h}$ 范围内、例如在0.1到 $0.7\text{m}^3/\text{h}$ 或0.2到 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 范围内、尤其优选在0.25到 $0.4\text{m}^3/\text{h}$ 范围内；
- [0308] f] 浆液固体含量为至少40重量%、例如在50到80重量%范围内或在55到75重量%范围内、尤其优选在60到70重量%范围内，在每种情况下均以浆液的总重量计；
- [0309] g] 进入喷雾塔中的气体流入在10到100kg/min范围内、例如20到80kg/min或30到70kg/min范围内、尤其优选40到60kg/min范围内；
- [0310] h] 气体流在进入喷雾塔时的温度在100到450℃范围内、例如在250到440℃范围内、尤其优选为350到430℃；
- [0311] i] 气体流在从出口离开喷雾塔时的温度低于170℃；
- [0312] j] 气体是选自由的空气、氮气和氦气或其中两种或多于两种的组合组成的群组；优选为空气；
- [0313] k] 颗粒在从喷雾塔移出时的残余水分含量小于5重量%、例如小于3重量%或小于1重量%或在0.01到0.5重量%范围内、尤其优选在0.1到0.3重量%范围内，在每种情况下均以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计；
- [0314] l] 以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计，至少50重量%的喷雾颗粒完成1到100s范围内、例如10到80s期间、尤其优选经25到70s期间的飞行时间；
- [0315] m] 以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计，至少50重量%的喷雾颗粒经过大于20m、例如大于30m或大于50m或大于70m或大于100m或大于150m或大于200m、或在20到200m或10到150m或20到100m范围内、尤其优选在30到80m范围内的飞行路径；
- [0316] n] 喷雾塔具有圆柱形几何形状；
- [0317] o] 喷雾塔高度大于10m、例如大于15m或大于20m或大于25m或大于30m或在10到25m范围内、尤其优选在15到20m范围内；
- [0318] p] 在从喷雾塔移出颗粒之前，筛检出尺寸小于 $90\mu\text{m}$ 的粒子；
- [0319] q] 在从喷雾塔移出颗粒之后，优选在振动式滑槽中，筛分出尺寸大于 $500\mu\text{m}$ 的粒子；
- [0320] r] 浆液的液滴以与竖直方向呈30到60度的角度、尤其优选与竖直方向呈45度的角度从喷嘴离开。
- [0321] 竖直意谓重力向量的方向。
- [0322] 飞行路径意谓浆液的液滴从用以形成细粒的喷雾塔的气体腔室中的喷嘴离开直到完成飞行和下落动作所经过的路径。飞行和下落动作经常以细粒与喷雾塔的底板冲击或

细粒与已位于喷雾塔底板上的其它细粒冲击结束,无论何种情况先发生。

[0323] 飞行时间是细粒经过喷雾塔中的飞行路径所需的时间。优选地,细粒在喷雾塔中具有螺旋飞行路径。

[0324] 优选地,以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少60重量%的喷雾颗粒经过大于20m、例如大于30m或大于50m或大于70m或大于100m或大于150m或大于200m或在20到200m或10到150m或20到100m范围内、尤其优选在30到80m范围内的平均飞行路径。

[0325] 优选地,以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少70重量%的喷雾颗粒经过大于20m、例如大于30m或大于50m或大于70m或大于100m或大于150m或大于200m或在20到200m或10到150m或20到100m范围内、尤其优选在30到80m范围内的平均飞行路径。

[0326] 优选地,以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少80重量%的喷雾颗粒经过大于20m、例如大于30m或大于50m或大于70m或大于100m或大于150m或大于200m或在20到200m或10到150m或20到100m范围内、尤其优选在30到80m范围内的平均飞行路径。

[0327] 优选地,以喷雾干燥中产生的二氧化硅颗粒的总重量计,至少90重量%的喷雾颗粒经过大于20m、例如大于30m或大于50m或大于70m或大于100m或大于150m或大于200m或在20到200m或10到150m或20到100m范围内、尤其优选在30到80m范围内的平均飞行路径。

[0328] 辊式造粒

[0329] 根据本发明的本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅颗粒是通过浆液辊式造粒而获得。

[0330] 辊式造粒通过在升高的温度下在气体存在下搅拌浆液来执行。优选地,辊式造粒在装配有搅拌工具的搅拌容器中实现。优选地,搅拌容器与搅拌工具相反地旋转。优选地,搅拌容器另外包含可将二氧化硅粉末引入到搅拌容器中所经的入口、可移出二氧化硅颗粒所经的出口、气体入口和气体出口。

[0331] 为了搅拌浆液,优选使用销式搅拌工具。销式搅拌工具意谓装配有多个长销的搅拌工具,所述销的纵轴与搅拌工具的旋转轴同轴。销的轨迹优选沿着围绕旋转轴的同轴圆。

[0332] 优选地,浆液设定为小于7的pH值,例如2到6.5范围内的pH值,尤其优选4到6范围内的pH值。为了设定pH值,优选使用无机酸,例如选自由盐酸、硫酸、硝酸和磷酸组成的群组的酸,尤其优选为盐酸。

[0333] 优选地,在搅拌容器中存在选自空气、惰性气体、至少两种惰性气体、或空气与至少一种惰性气体、优选至少两种惰性气体的组合的气氛。惰性气体优选地选自由氮气、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气组成的清单。例如,空气、氮气或氩气,尤其优选空气存在于搅拌容器中。

[0334] 此外,优选地,搅拌容器中存在的气氛为部分气体流。气体流优选通过气体入口引入到搅拌容器中且通过气体出口排出。气体流可接纳搅拌容器中的其它成分。这些其它成分可来源于辊式造粒中的浆液且转移到气体流中。

[0335] 优选地,干气体流引入到搅拌容器。干气体流意谓在搅拌容器中低于冷凝点的设定温度下具有相对湿度的气体或气体混合物。气体优选经预温热至在50到300℃、例如80到250℃、尤其优选100到200℃范围内的温度。

[0336] 优选地,对于每1kg的所用浆液,10到150m³气体/小时、例如20到100m³气体/小时、尤其优选30到70m³气体/小时引入到搅拌容器中。

[0337] 在混合期间,浆液通过气体流干燥以形成二氧化硅细粒。所形成的颗粒从搅拌容器移出。

[0338] 优选地,所移出的颗粒经进一步干燥。优选地,干燥是连续地例如在旋转窑中实现。用于干燥的优选温度在80到250℃范围内,例如在100到200℃范围内,尤其优选在120到180℃范围内。

[0339] 在本发明的情形下,对于方法而言的连续意谓其可连续地操作。此意谓,方法中所涉及的材料引入和移出可在方法运行的同时持续地实现。不需要为此而中断所述方法。

[0340] 连续作为物品的属性时,例如关于“连续烘箱”,意谓此物品经配置成使得于其中执行的方法或于其中执行的方法步骤可连续执行。

[0341] 获自辊式造粒的颗粒可经筛分。筛分在干燥之前或之后进行。优选地,颗粒在干燥之前筛分。优选地,筛分出具有小于50 μm 的粒度、例如具有小于80 μm 的粒度、尤其优选具有小于100 μm 的粒度的细粒。此外,优选地,筛分出具有大于900 μm 的粒度、例如具有大于700 μm 的粒度、尤其优选具有大于500 μm 的粒度的细粒。较大粒子的筛出原则上可通过所属领域技术人员已知且适用于此目的的任何方法执行。优选地,较大粒子的筛出通过振动式滑槽执行。

[0342] 根据一个优选实施例,辊式造粒特征在于至少一种、例如两种或三种、尤其优选所有的以下特征:

[0343] [a] 造粒是在旋转搅拌容器中执行;

[0344] [b] 造粒是在每小时和每1kg浆液为10到150kg气体的气体流中执行;

[0345] [c] 引入时的气体温度为40到200℃;

[0346] [d] 筛分出具有小于100 μm 且大于500 μm 的粒度的细粒;

[0347] [e] 所形成的细粒具有15到30重量%的残余水分含量;

[0348] [f] 所形成的细粒在80到250℃下干燥,优选在连续干燥管中干燥,尤其优选干燥到残余水分含量小于1重量%。

[0349] 优选地,的通过造粒、优选通过喷雾造粒或辊式造粒获得的二氧化硅细粒,也称为二氧化硅颗粒I,在其经加工以获得石英玻璃体之前经处理。此预处理可满足促进加工获得石英玻璃体或影响所得石英玻璃体的性质的各种目的。例如,二氧化硅颗粒I可经压实、纯化、表面改性或干燥。

[0350] 优选地,二氧化硅颗粒I可经历热处理、机械处理或化学处理或两种或多于两种处理的组合,其中获得二氧化硅颗粒II。

[0351] 化学处理

[0352] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅颗粒I具有碳含量 $w_{C(I)}$ 。碳含量 $w_{C(I)}$ 优选小于50ppm,例如在小于40ppm或小于30ppm范围内,尤其优选在1ppb到20ppm范围内,其各自以二氧化硅颗粒I的总重量计。

[0353] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅颗粒I包含至少两个粒子。优选地,至少两个粒子可相对于彼此运动。原则上所属领域技术人员已知且适合的所有手段均可考虑用作为引起相对运动的手段。尤其优选为混合。混合原则上可以任何方式执行。优选地,为此目的而选择给料烘箱。因此,所述至少两个粒子优选可通过在给料烘箱中(例如在旋转窑中)受搅动而相对于彼此运动。

[0354] 给料烘箱意谓烘箱的装载和卸载(所谓装料)连续执行的烘箱。给料烘箱的实例为旋转窑、翻转式炉、带状传送式烘箱、传送式烘箱、连续推进式炉。优选地,为了处理二氧化硅颗粒I,使用旋转窑。

[0355] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅颗粒I经反应物处理以获得二氧化硅颗粒II。所述处理经执行以改变二氧化硅颗粒中某些材料的浓度。二氧化硅颗粒I可具有杂质或某些含量应降低的官能团,如:OH基、含碳化合物、过渡金属、碱金属和碱土金属。杂质和官能团可来源于起始材料或可在方法过程中被引入。二氧化硅颗粒I的处理可供各种目的用。例如,利用经处理的二氧化硅颗粒I(即二氧化硅颗粒II)可简化从二氧化硅颗粒获得石英玻璃体的加工方法。此外,此选择可用以调节所得石英玻璃体的性质。例如,二氧化硅颗粒I可经纯化或表面改性。二氧化硅颗粒I的处理因此可用于改善所得石英玻璃体的性质。

[0356] 优选地,气体或多种气体的组合适用作反应物。也称为气体混合物。原则上,所属领域技术人员已知可用于指定处理且看来适合的所有气体均可使用。优选地,使用选自自由HCl、Cl₂、F₂、O₂、O₃、H₂、C₂F₄、C₂F₆、HClO₄、空气、惰性气体(例如N₂、He、Ne、Ar、Kr)或其中两种或多种的组合组成的群组的气体。优选地,处理是在一种气体或两种或多种气体的组合存在下执行。优选地,所述处理是在气体逆向流或气体同向流中执行。

[0357] 优选地,反应物是选自自由HCl、Cl₂、F₂、O₂、O₃或其中两种或多种的组合组成的群组。优选地,上文所提及气体中的两种或多种的混合物用于处理二氧化硅颗粒I。通过存在F、Cl或两者,二氧化硅颗粒I中所含作为杂质的金属(如过渡金属、碱金属和碱土金属)可去除。在这方面,上文所提及的金属可在方法条件下与气体混合物的成分一起转化以获得气体化合物,所述气体化合物随后抽取且因此不再存在于颗粒中。此外,优选地,二氧化硅颗粒I中的OH含量可通过用这些气体处理二氧化硅颗粒I而降低。

[0358] 优选地,HCl与Cl₂的气体混合物用作反应物。优选地,气体混合物具有在1到30体积%范围内、例如2到15体积%范围内、尤其优选3到10体积%范围内的HCl含量。同样,气体混合物优选具有在20到70体积%范围内、例如25到65体积%范围内、尤其优选30到60体积%范围内的Cl₂含量。补足至100体积%的剩余部分可由一或多种惰性气体(例如N₂、He、Ne、Ar、Kr)或空气构成。优选地,反应物中惰性气体的比例在0到小于50体积%范围内,例如在1到40体积%或5到30体积%范围内,尤其优选在10到20体积%范围内,在每种情况下均以反应物的总体积计。

[0359] O₂、C₂F₂或其与Cl₂的混合物优选用于纯化已由硅氧烷或多种硅氧烷的混合物制备的二氧化硅颗粒I。

[0360] 呈气体或气体混合物形式的反应物优选以通过量在50到2000L/h范围内、例如在100到1000L/h范围内、尤其优选在200到500L/h范围内的气体流或部分气体流形式与二氧化硅颗粒接触。所述接触的优选实施例为气体流与二氧化硅颗粒于给料烘箱中(例如于旋转窑中)的接触。所述接触的另一优选实施例为流化床方法。

[0361] 通过用反应物处理二氧化硅颗粒I,获得具有碳含量w_{C(2)}的二氧化硅颗粒II。以相应二氧化硅颗粒的总重量计,二氧化硅颗粒II的碳含量w_{C(2)}小于二氧化硅颗粒I的碳含量w_{C(1)}。优选地,w_{C(2)}比w_{C(1)}小0.5到99%、例如20到80%或50到95%、尤其优选60到99%。

[0362] 热处理

[0363] 优选地,二氧化硅颗粒I另外经历热处理或机械处理或这些处理的组合。这些额外处理中的一或多个可在反应物处理之前或期间执行。或者或另外,也可对二氧化硅颗粒II执行额外处理。在下文中,术语“二氧化硅颗粒”包含替代例“二氧化硅颗粒I”和“二氧化硅颗粒II”。同样有可能对“二氧化硅颗粒I”或对经处理的二氧化硅颗粒I(“二氧化硅颗粒II”)执行下文中描述的处理。

[0364] 二氧化硅颗粒的处理可供各种目的用。例如,这种处理促进二氧化硅颗粒加工以获得石英玻璃体。所述处理也可影响所得玻璃体的性质。例如,二氧化硅颗粒可经压实、纯化、表面改性或干燥。在这方面,比表面积(BET)可减小。同样,容积密度和平均粒度可因二氧化硅粒子的附聚而增加。热处理可动态或静态地执行。

[0365] 在动态热处理中,可在搅动的同时对二氧化硅颗粒进行热处理的所有烘箱原则上均为适合的。在动态热处理中,优选使用给料烘箱。

[0366] 二氧化硅颗粒于动态热处理中的优选平均保持时间是与数量相关的。优选地,二氧化硅颗粒于动态热处理中的平均保持时间在10到180min范围内,例如在20到120min或30到90min范围内。尤其优选地,二氧化硅颗粒于动态热处理中的平均保持时间在30到90min范围内。

[0367] 在连续方法的情况下,规定比例的二氧化硅颗粒流用作用于测量保持时间的样品负载,例如克、千克或吨。保持时间的开始和结束由引入到连续烘箱操作中和从连续烘箱操作离开确定。

[0368] 优选地,用于动态热处理的连续方法中二氧化硅颗粒的通过量在1到50kg/h范围内,例如在5到40kg/h或8到30kg/h范围内。尤其优选地,此处通过量在10到20kg/h范围内。

[0369] 在用于动态热处理的非连续方法的情况下,处理时间以烘箱的装载与后续卸载之间的时间段形式给出。

[0370] 在用于动态热处理的非连续方法的情况下,通过量在1到50kg/h范围内,例如在5到40kg/h或8到30kg/h范围内。尤其优选地,通过量在10到20kg/h范围内。通过量可使用经处理一小时的确定量的样品负载实现。根据另一实施例,通过量可通过每小时多个负载实现,其中单一负载的重量对应于每小时通过量除以负载的数目。在此情况下,处理时间对应于小时(60分钟)除以每小时的负载数目所得的比率。

[0371] 优选地,二氧化硅颗粒的动态热处理在至少500℃、例如在510到1700℃或550到1500℃或580到1300℃范围内、尤其优选在600到1200℃范围内的烘箱温度下执行。

[0372] 通常,烘箱在烘箱室中具有指示温度。优选地,以整个处理期间和整个烘箱长度计以及在处理时间中的每一点以及在烘箱中的每一位置,此温度与指示温度相比向下或向上偏离小于10%。

[0373] 或者,具体来说,二氧化硅颗粒的动态热处理的连续方法可在不同烘箱温度下执行。例如,烘箱在处理期间可具有恒定温度,其中温度在烘箱长度上各区段中变化。所述区段可具有相同长度或不同长度。优选地,在此情况下,温度从烘箱的入口到烘箱的出口增加。优选地,入口处的温度比出口处低至少100℃,例如低150℃或低200℃或低300℃或低400℃。此外,优选地,入口处的温度优选为至少500℃,例如在510到1700℃或550到1500℃或580到1300℃范围内,尤其优选在600到1200℃范围内。此外,优选地,入口处的温度优选为至少300℃,例如为400到1000℃或450到900℃或500到800℃或550到750℃,尤其优选为

600到700℃。此外,烘箱入口处给出的每一个温度范围可与烘箱出口处给出的每一个温度范围组合。优选的烘箱入口温度范围与烘箱出口温度范围的组合为:

[0374]

烘箱入口温度范围[℃]	烘箱出口温度范围[℃]
400-1000	510-1300
450-900	550-1260
480-850	580-1200
500-800	600-1100
530-750	630-1050

[0375] 在二氧化硅颗粒的静态热处理中,优选使用配置在烘箱中的坩埚。适合坩埚是烧结坩埚或金属片坩埚。优选为由多个铆接在一起的板片制成的辊压金属片坩埚。坩埚材料的实例为耐火金属,尤其钨、钼和钽。此外,坩埚可由石墨制成,或在为耐火金属的坩埚的实例中,其可内衬有石墨箔。此外,优选地,坩埚可由二氧化硅制成。尤其优选地,使用二氧化硅坩埚。

[0376] 二氧化硅颗粒于静态热处理中的平均保持时间是与数量相关的。优选地,就20kg量的二氧化硅颗粒I而言,二氧化硅颗粒于静态热处理中的平均保持时间在10到180min范围内,例如在20到120min范围内,尤其优选在30到90min范围内。

[0377] 优选地,二氧化硅颗粒的静态热处理在至少800℃、例如在900到1700℃或950到1600℃或1000到1500℃或1050到1400℃范围内、尤其优选在1100到1300℃范围内的烘箱温度下执行。

[0378] 优选地,二氧化硅颗粒I的静态热处理在恒定烘箱温度下执行。静态热处理也可在变化的烘箱温度下执行。优选地,在此情况下,温度在处理期间增加,其中在处理开始时温度比结束时低至少50℃,例如低70℃或低80℃或低100℃或低110℃,且其中在结束时温度优选为至少800℃,例如在900到1700℃或950到1600℃或1000到1500℃或1050到1400℃范围内,尤其优选在1100到1300℃范围内。

[0379] 机械处理

[0380] 根据另一优选实施例,二氧化硅颗粒I可经机械处理。机械处理可经执行以便增加容积密度。机械处理可与上文所提及的热处理组合。机械处理可避免二氧化硅颗粒中的附聚物,且因此避免二氧化硅颗粒中的个别经处理二氧化硅细粒的平均粒度变太大。附聚物的增大可能会阻碍进一步加工,或对通过本发明方法制备的石英玻璃体的性质具有不利影响,或具有两种效应的组合。二氧化硅颗粒的机械处理也促进个别二氧化硅细粒的表面与气体的均匀接触。尤其通过同时机械处理和用一或多种气体化学处理来实现。以这种方式,化学处理的效应可改善。

[0381] 二氧化硅颗粒的机械处理可通过使两个或多于两个二氧化硅细粒相对于彼此移动来执行,例如通过使旋转窑的管旋转来执行。

[0382] 优选地,二氧化硅颗粒I经化学处理、热处理和机械处理。优选地,对二氧化硅颗粒I同时执行化学处理、热处理和机械处理。

[0383] 在化学处理中,二氧化硅颗粒I中杂质的含量降低。为此,二氧化硅颗粒I可在旋转窑中在升高的温度下及在含氯气和氧气的气氛下经处理。二氧化硅颗粒I中存在的水蒸发,

有机材料反应以形成CO和CO₂。金属杂质可转化为挥发性含氯化合物。

[0384] 优选地,二氧化硅颗粒I在含氯气和氧气的气氛中在旋转窑中在至少500°C的温度下、优选在550到1300°C或600到1260°C或650到1200°C或700到1000°C温度范围中、尤其优选在700到900°C温度范围中经处理。含氯气的气氛含有例如HCl或Cl₂或两者的组合。此处理导致碳含量降低。

[0385] 此外,优选地,碱和铁杂质减少。优选地,实现OH基数目的减少。在低于700°C的温度下,处理期间可能较长;在高于1100°C的温度下,存在如下风险:颗粒的孔隙闭合,从而截留氯或气态氯化合物。

[0386] 优选地,也有可能依序执行多个化学处理步骤,各自与热处理和机械处理同时进行。例如,二氧化硅颗粒I可首先在含氯气气氛中和随后在含氧气气氛中经处理。由其导致的碳、羟基和氯的低浓度促进二氧化硅颗粒II的熔化。

[0387] 根据另一优选实施例,步骤II.2)特征在于至少一种以下特征、例如至少两种或至少三种以下特征、尤其优选所有的以下特征的组合:

[0388] N1) 反应物包含HCl、Cl₂或其组合;

[0389] N2) 处理是在旋转窑中执行;

[0390] N3) 处理是在600到900°C范围内的温度下执行;

[0391] N4) 反应物形成逆向流;

[0392] N5) 反应物具有在50到2000L/h、优选100到1000L/h、尤其优选200到500L/h范围内的气体流;

[0393] N6) 反应物具有0到小于50体积%范围内的惰性气体体积比例。

[0394] 优选地,二氧化硅颗粒I的粒径大于二氧化硅粉末的粒径。优选地,二氧化硅颗粒I的粒径为二氧化硅粉末的粒径的至多300倍大,例如至多250倍大或至多200倍大或至多150倍大或至多100倍大或至多50倍大或至多20倍大或至多10倍大,尤其优选2到5倍大。

[0395] 以这种方式获得的二氧化硅颗粒也称为二氧化硅颗粒II。尤其优选地,二氧化硅颗粒II是在旋转窑中通过热处理、机械处理和化学处理的组合从二氧化硅颗粒I获得。

[0396] 步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒优选地选自由二氧化硅颗粒I、二氧化硅颗粒II及其组合组成的群组。

[0397] “二氧化硅颗粒I”意谓通过对由硅化合物在燃料气火焰中热解所获得的二氧化硅粉末造粒而制造的二氧化硅颗粒。优选的燃料气是氢氧气体、天然气或甲烷气体,尤其优选为氢氧气体。

[0398] “二氧化硅颗粒II”意谓通过对二氧化硅颗粒I后处理而制造的二氧化硅颗粒。可能的后处理为化学处理、热处理和/或机械处理。这在描述提供二氧化硅颗粒(本发明第一方面的方法步骤II.)的情形中详细描述。

[0399] 尤其优选地,步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒为二氧化硅颗粒I。二氧化硅颗粒I具有以下特征:

[0400] [A] BET表面积在20到50m²/g范围内、例如在20到40m²/g范围内、尤其优选在25到35m²/g范围内;其中微孔比例优选占在4到5m²/g范围内、例如4.1到4.9m²/g范围内、尤其优选4.2到4.8m²/g范围内的BET表面积;和

[0401] [B] 平均粒度在180到300μm范围内。

[0402] 优选地,二氧化硅颗粒I特征在于至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征:

[0403] [C] 容积密度在 0.5 到 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、例如在 0.6 到 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选在 0.7 到 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内;

[0404] [D] 碳含量小于 50ppm 、例如小于 40ppm 或小于 30ppm 或小于 20ppm 或小于 10ppm 、尤其优选在 1ppb 到 5ppm 范围内;

[0405] [E] 铝含量小于 200ppb 、优选小于 100ppb 、例如小于 50ppb 或为 1 到 200ppb 或 15 到 100ppb 、尤其优选在 1 到 50ppb 范围内;

[0406] [F] 夯实密度在 0.5 到 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、例如在 0.6 到 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选在 0.75 到 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内;

[0407] [G] 孔隙体积在 0.1 到 $1.5\text{mL}/\text{g}$ 范围内、例如在 0.15 到 $1.1\text{mL}/\text{g}$ 范围内、尤其优选在 0.2 到 $0.8\text{mL}/\text{g}$ 范围内;

[0408] [H] 氯含量小于 200ppm 、优选小于 150ppm 、例如小于 100ppm 或小于 50ppm 或小于 1ppm 或小于 500ppb 或小于 200ppb 或在 1ppb 到小于 200ppm 或 1ppb 到 100ppm 或 1ppb 到 1ppm 或 10ppb 到 500ppb 或 10ppb 到 200ppb 范围内、尤其优选为 1ppb 到 80ppb ;

[0409] [I] 不同于铝的金属的金属含量小于 1000ppb 、优选在 1 到 900ppb 范围内、例如在 1 到 700ppb 范围内、尤其优选在 1 到 500ppb 范围内;

[0410] [J] 残余水分含量小于 10 重量%、优选在 0.01 重量%到 5 重量%范围内、例如为 0.02 到 1 重量%、尤其优选为 0.03 到 0.5 重量%;

[0411] 其中重量%、ppm和ppb各自以二氧化硅颗粒I的总重量计。

[0412] OH含量或羟基含量意谓材料(例如二氧化硅粉末、二氧化硅颗粒或石英玻璃体)中的OH基含量。OH基含量以光谱方式在红外线中通过比较第一OH带与第三OH带测量。

[0413] 氯含量意谓二氧化硅颗粒、二氧化硅粉末或石英玻璃体中元素氯或氯离子的含量。

[0414] 铝含量意谓二氧化硅颗粒、二氧化硅粉末或石英玻璃体中元素铝或铝离子的含量。

[0415] 优选地,二氧化硅颗粒I具有 4 到 $5\text{m}^2/\text{g}$ 范围内、例如 4.1 到 $4.9\text{m}^2/\text{g}$ 范围内、尤其优选 4.2 到 $4.8\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的微孔比例。

[0416] 二氧化硅颗粒I优选具有 2.1 到 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选 2.18 到 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0417] 二氧化硅颗粒I优选具有 180 到 $300\mu\text{m}$ 范围内、例如 220 到 $280\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选 230 到 $270\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。

[0418] 二氧化硅颗粒I优选具有 150 到 $300\mu\text{m}$ 范围内、例如 180 到 $280\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选 220 到 $270\mu\text{m}$ 范围内的粒度 D_{50} 。此外,优选地,二氧化硅颗粒I具有 50 到 $150\mu\text{m}$ 范围内、例如 80 到 $150\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选 100 到 $150\mu\text{m}$ 范围内的粒度 D_{10} 。此外,优选地,二氧化硅颗粒I具有 250 到 $620\mu\text{m}$ 范围内、例如 280 到 $550\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选 300 到 $450\mu\text{m}$ 范围内的粒度 D_{90} 。

[0419] 粒度意谓二氧化硅粉末、浆液或二氧化硅颗粒中存在的聚集的初始粒子的粒度。平均粒度意谓指定材料的所有粒度的算术平均值。 D_{50} 值指示,以粒子的总数目计, 50% 的粒子小于指定值。 D_{10} 值指示,以粒子的总数目计, 10% 的粒子小于指定值。 D_{90} 值指示,以粒子

的总数目计,90%的粒子小于指定值。粒度根据ISO 13322-2:2006-11通过动态光分析方法来测量。

[0420] 此外,尤其优选地,步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒为二氧化硅颗粒II。二氧化硅颗粒II具有以下特征:

[0421] (A) BET表面积在10到35m²/g范围内、尤其优选在20到30m²/g范围内;和

[0422] (B) 平均粒度在100到300μm范围内、例如在150到280μm或200到270μm范围内、尤其优选在230到260μm范围内。

[0423] 优选地,二氧化硅颗粒II具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征:

[0424] (C) 容积密度在0.7到1.2g/cm³范围内、例如在0.75到1.1g/cm³范围内、尤其优选在0.8到1.0g/cm³范围内;

[0425] (D) 碳含量小于5ppm、例如小于4.5ppm或在1ppb到4ppm范围内、尤其优选小于4ppm;

[0426] (E) 铝含量小于200ppb、例如小于150ppb或小于100ppb或为1到150ppb或1到100ppb、尤其优选在1到80ppb范围内;

[0427] (F) 夯实密度在0.7到1.2g/cm³范围内、例如在0.75到1.1g/cm³范围内、尤其优选在0.8到1.0g/cm³范围内;

[0428] (G) 孔隙体积在0.1到2.5mL/g范围内、例如在0.2到1.5mL/g范围内、尤其优选在0.4到1mL/g范围内;

[0429] (H) 氯含量小于500ppm、优选小于400ppm、例如小于350ppm或优选小于330ppm或在1ppb到500ppm或10ppb到450ppm范围内、尤其优选为50ppb到300ppm;

[0430] (I) 不同于铝的金属的金属含量小于1000ppb、例如在1到400ppb范围内、尤其优选在1到200ppb范围内;

[0431] (J) 残余水分含量小于3重量%、例如在0.001重量%到2重量%范围内、尤其优选为0.01到1重量%;

[0432] 其中重量%、ppm和ppb各自以二氧化硅颗粒II的总重量计。

[0433] 优选地,二氧化硅颗粒II具有在1到2m²/g范围内、例如1.2到1.9m²/g范围内、尤其优选1.3到1.8m²/g范围内的微孔比例。

[0434] 二氧化硅颗粒II优选具有在0.5到2.0g/cm³范围内、例如0.6到1.5g/cm³、尤其优选0.8到1.2g/cm³的密度。密度是根据测试方法中所描述的方法测量。

[0435] 二氧化硅颗粒II优选具有在150到250μm范围内、例如180到250μm范围内、尤其优选200到250μm范围内的粒度D₅₀。此外,优选地,二氧化硅颗粒II具有在50到150μm范围内、例如80到150μm范围内、尤其优选100到150μm范围内的粒度D₁₀。此外,优选地,二氧化硅颗粒II具有在250到450μm范围内、例如280到420μm范围内、尤其优选300到400μm范围内的粒度D₉₀。

[0436] 步骤ii.)

[0437] 根据步骤ii.),从二氧化硅颗粒形成玻璃熔体。通常,使二氧化硅颗粒升温直到获得玻璃熔体。使二氧化硅颗粒升温以获得玻璃熔体原则上可通过所属领域技术人员已知用于此目的的任何方式执行。

[0438] 制备玻璃熔体

[0439] 从二氧化硅颗粒形成玻璃熔体(例如通过升温)可通过连续方法执行。在根据本发明的用于制备石英玻璃体的方法中,二氧化硅颗粒优选可连续引入到烘箱中或玻璃熔体可从烘箱连续移出或两种情况都存在。尤其优选地,二氧化硅颗粒连续引入到烘箱中且玻璃熔体从烘箱连续移出。

[0440] 为此,具有至少一个入口和至少一个出口的烘箱原则上是适合的。入口意谓二氧化硅和任选地其它材料可引入到烘箱中所经的开口。出口意谓至少一部分二氧化硅可从烘箱移出所经的开口。烘箱可例如竖直或水平地配置。优选地,烘箱是竖直地配置。优选地,至少一个入口位于至少一个出口上方。“上方”关于烘箱的夹具和特征(尤其关于入口和出口)时意谓,配置于另一夹具或特征“上方”的夹具和特征具有在绝对高度为零的上方的较高位置。“竖直”意谓直接连接烘箱的入口与出口的线与重力方向偏离不大于 30° 。

[0441] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,烘箱包含悬挂式金属片坩埚。向悬挂式金属片坩埚中引入二氧化硅颗粒且升温以获得玻璃熔体。金属片坩埚意谓包含至少一个辊压金属片的坩埚。优选地,金属片坩埚具有多个辊压金属片。悬挂式金属片坩埚意谓如先前所描述以悬挂位置配置在烘箱中的金属片坩埚。

[0442] 悬挂式金属片坩埚原则上可由所属领域技术人员已知且适用于熔融二氧化硅的所有材料制成。优选地,悬挂式金属片坩埚的金属片包含烧结材料,例如烧结金属。烧结金属意谓通过烧结金属粉末而获得的金属或合金。

[0443] 优选地,金属片坩埚的金属片包含至少一种选自耐火金属组成的群组的物料。耐火金属意谓第4族(Ti、Zr、Hf)、第5族(V、Nb、Ta)和第6族(Cr、Mo、W)的金属。

[0444] 优选地,金属片坩埚的金属片包含选自钼、钨或其组合组成的群组的烧结金属。此外,优选地,金属片坩埚的金属片包含至少一种其它耐火金属,尤其优选铌、钽、钇或其中两种或多于两种的组合。

[0445] 优选地,金属片坩埚的金属片包含钼与耐火金属或钨与耐火金属的合金。尤其优选的合金金属为铌、钽、钇或其中两种或多于两种的组合。根据另一实例,金属片坩埚的金属片为钼与钨、铌、钽、钇或其中两种或多于两种的合金。例如,金属片坩埚的金属片可为钨与钼、铌、钽、钇或其中两种或多于两种的合金。

[0446] 优选地,金属片坩埚的上文所描述的金属片可涂布有耐火金属。根据一个优选实例,金属片坩埚的金属片涂布有铌、钽、钇、钼或钨或其中两种或多于两种的组合。

[0447] 优选地,金属片与涂层具有不同组成。例如,钼金属片可涂布有一或多个涂层的铌、钽、钇、钨或其中两种或多于两种的组合。根据另一实例,钨金属片涂布有一或多层的铌、钽、钇、钼或其中两种或多于两种的组合。根据另一实例,金属片坩埚的金属片可由与铌合金化的钼制成或与铌合金化的钨制成,且可于坩埚的内侧上涂布有包含铌、钽、钇或其中两种或多于两种的组合的一或多层。

[0448] 优选地,悬挂式金属片坩埚的金属片具有为95%或大于95%、例如95%到98%或96%到98%理论密度的密度。更优选为更高的理论密度,尤其在98到99.95%范围内。基本材料的理论密度对应于不含孔隙且100%致密材料的密度。金属片坩埚的金属片大于95%理论密度的密度可例如通过对烧结金属进行烧结且随后压实经烧结金属而获得。尤其优选地,可通过对烧结金属进行烧结、辊压以获得金属片和加工所述金属片以获得坩埚而获得金属片坩埚。

[0449] 优选地,金属片坩埚至少具有盖、壁和底板。优选地,悬挂式金属片坩埚具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种或所有的以下特征:

[0450] (a) 至少一层、例如多于一层或至少两层或至少三层或至少五层、尤其优选三层或四层的金属片;

[0451] (b) 至少一个金属片,例如至少三个或至少四个或至少六个或至少八个或至少十二个或至少15个或至少16个或至少20个金属片,尤其优选十二个或16个金属片;

[0452] (c) 在两个金属片部件之间的至少一个接合点,例如至少两个或至少五个或至少十个或至少18个或至少24个或至少36个或至少48个或至少60个或至少72个或至少48个或至少96个或至少120个或至少160个在悬挂式金属片坩埚的两个相同金属片部件之间或多个不同金属片部件之间的接合点,尤其优选为36个或48个接合点;

[0453] (d) 悬挂式金属片坩埚的金属片部件是铆接的(例如至少一个接合点),例如通过深抽(deep drawing),例如通过深抽与形成金属片凸缘(collaring)的组合工艺;或悬挂式金属片坩埚的金属片部件通过穿孔(countersinking)、螺纹连接(screwed)或焊接连接在一起,焊接例如通过电子束焊接和焊接点的烧结来进行;尤其优选地,悬挂式金属片坩埚的金属片部件是铆接的;

[0454] (e) 悬挂式金属片坩埚的金属片可通过与提高物理密度相关的成形步骤而获得,优选通过使经烧结金属或经烧结合金成形而获得;此外,优选地,所述成形为辊压;

[0455] (f) 铜、铝、钢、铁、镍或耐火金属(例如坩埚材料)的吊架组件,优选为铜或钢的水冷却吊架组件;

[0456] (g) 喷嘴,优选为永久性固定到坩埚的喷嘴;

[0457] (h) 芯轴,例如用销固定到喷嘴的芯轴或用支撑棒固定到盖的芯轴或用支撑棒连接于坩埚下面的芯轴;

[0458] (i) 至少一个气体入口,例如呈填注管形式或单独入口形式;

[0459] (j) 至少一个气体出口,例如呈盖或坩埚壁中的单独出口形式;

[0460] (k) 冷却夹套,优选为水冷却夹套;

[0461] (l) 外部绝缘,优选为由氧化锆制成的外部绝缘。

[0462] 悬挂式金属片坩埚原则上可以所属领域技术人员已知且其看来适合的任何方式加热。悬挂式金属片坩埚可例如通过电加热元件(电阻)或通过感应来加热。在电阻加热的情况下,金属片坩埚的固体表面从外部升温且将能量从此处传递到其内侧。在感应加热情况下,能量使用线圈直接耦合到熔融坩埚的侧壁中且从此处传递到坩埚的内侧。在电阻加热的情况下,能量通过辐射耦合,由此固体表面从外部升温且将能量从此处传递到内部。优选地,熔融坩埚是感应加热的。

[0463] 根据本发明的一个优选实施例,转移到熔融坩埚中的能量,特别是用于熔融散装材料的能量并非通过使用火焰(如定向到熔融坩埚中或定向到熔融坩埚上的燃烧器火焰)使熔融坩埚或存在于其中的散装材料或两者升温来执行。

[0464] 通过悬挂式配置,悬挂式金属片坩埚可在烘箱中移动。优选地,所述坩埚可至少部分移入和移出烘箱。如果烘箱中存在不同加热区,则其温度分布将转移到烘箱中存在的坩埚。通过改变坩埚在烘箱中的位置,可在坩埚中产生多个加热区、变化的加热区或多个变化的加热区。

[0465] 金属片坩埚具有喷嘴。喷嘴由喷嘴材料制成。优选地,喷嘴材料包含预压实的材料,例如密度在大于95%、例如98到100%、尤其优选99到99.999%范围内,在每种情况下均以喷嘴材料的理论密度计。优选地,喷嘴材料包含耐火金属,例如钼、钨或其与另一耐火金属的组合。钼为尤其优选的喷嘴材料。优选地,包含钼的喷嘴可具有为100%理论密度的密度。

[0466] 优选地,金属片坩埚中包含的底板比金属片坩埚的侧面更厚。优选地,底板由与金属片坩埚的侧面相同的材料制成。优选地,金属片坩埚的底板不是辊压金属片。底板每当与金属片坩埚的壁相比时为例如1.1到5000倍厚或2到1000倍厚或4到500倍厚、尤其优选5到50倍厚。

[0467] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,烘箱包含悬挂式或立式烧结坩埚。二氧化硅颗粒引入到悬挂式或立式烧结坩埚中且升温以获得玻璃熔体。

[0468] 烧结坩埚意谓由烧结材料制成的坩埚,所述烧结材料包含至少一种烧结金属且密度不大于所述金属的理论密度的96%。烧结金属意谓通过烧结金属粉末而获得的合金金属。烧结坩埚中的烧结材料和烧结金属不经辊压。

[0469] 优选地,烧结坩埚的烧结材料具有为烧结材料理论密度的85%或大于85%的密度,例如85%到95%或90%到94%、尤其优选91%到93%的密度。

[0470] 烧结材料原则上可由所属领域技术人员已知且适用于熔融二氧化硅的任何材料制成。优选地,烧结材料由选自耐火金属组成的群组的元素、石墨或内衬有石墨箔的材料中的至少一种制成。

[0471] 优选地,烧结材料包含选自钼、钨及其组合组成的群组的第一烧结金属。此外,优选地,烧结材料另外包含至少一种不同于第一烧结金属的其它耐火金属,尤其优选地选自钼、钨、铌、钽、钇或其中两种或多种的组合组成的群组。

[0472] 优选地,烧结材料包含钼与耐火金属的合金或钨与耐火金属的合金。尤其优选的合金金属为铌、钽、钇、钇或其中两种或多种的组合。根据另一实例,烧结材料包含钼与钨、铌、钽、钇或其中两种或多种的组合的合金。例如,烧结材料可包含钨与钼、铌、钽、钇或其中两种或多种的组合的合金。

[0473] 根据另一优选实施例,上文所描述的烧结材料可包括含耐火金属、尤其铌、钽、钇、钇或其中两种或多种的组合的涂层。根据一个优选实例,涂层包含铌、钽、钇、钇、钼或钨或其中两种或多种的组合。

[0474] 优选地,烧结材料与其涂层具有不同组成。一个实例是包含钼涂布有一或多层铌、钽、钇、钇、钼或其中两种或多种的组合的烧结材料。根据另一实例,包含钨的烧结材料涂布有一或多层铌、钽、钇、钇、钼或其中两种或多种的组合。根据另一实例,烧结材料可由与铌合金化的钼制成或与铌合金化的钨制成,且可于坩埚的内侧上涂布有包含铌、钽、钇、钇或包含其中两种或多种的组合的一或多层。

[0475] 优选地,烧结坩埚通过对烧结材料进行烧结以获得模具来进行。烧结坩埚可在模具中整体制得。也可在模具中制造烧结坩埚的个别部件且随后加工以获得烧结坩埚。优选地,坩埚由多于一个部件(例如底板和一或多个侧部部件)制成。侧部部件优选基于坩埚的周长一件式制造。优选地,烧结坩埚可由相互堆放地配置的多个侧部部件制成。优选地,烧结坩埚的侧部部件通过旋拧或通过榫槽连接进行密封。旋拧优选通过制造在边界处具有螺

- [0486] {c} 喷嘴,优选为永久性连接到坩埚的喷嘴;
- [0487] {d} 芯轴,例如用销固定到喷嘴的芯轴或用支撑棒固定到盖的芯轴或用支撑棒连接于坩埚下面的芯轴;
- [0488] {e} 至少一个气体入口,例如呈填注管形式或单独入口形式,尤其优选呈填注管形式;
- [0489] {f} 至少一个气体出口,例如在盖处或坩埚壁中的出口;
- [0490] {g} 冷却夹套,尤其优选为水冷却夹套;
- [0491] {h} 在坩埚外部,例如在冷却夹套外部的绝缘,优选为由氧化锆制成的绝缘层。
- [0492] 悬挂组件优选为在悬挂式烧结坩埚构造期间安装的悬挂组件,例如作为坩埚的整体式组件提供的悬挂组件,尤其优选由烧结材料提供的作为坩埚的整体式组件的悬挂组件。此外,悬挂组件优选为安装到烧结坩埚上且由不同于烧结材料的材料(例如铝、钢、铁、镍或铜,优选铜)制成的悬挂组件,尤其优选为安装于烧结坩埚上且由铜制成的冷却(例如水冷却)悬挂组件。
- [0493] 利用悬挂组件,悬挂式烧结坩埚可在烘箱中移动。优选地,所述坩埚可至少部分引入烘箱和从烘箱抽出。如果在烘箱中存在不同加热区,则其温度分布将转移到烘箱中存在的坩埚。通过改变坩埚在烘箱中的位置,可在坩埚中产生多个加热区、变化的加热区或多个变化的加热区。
- [0494] 立式烧结坩埚意谓先前所描述的以立式配置在烘箱中的烧结坩埚类型。
- [0495] 优选地,立式烧结坩埚具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选所有的以下特征:
- [0496] /a/作为站立区域形成的区域,优选在坩埚底座上作为站立区域形成的区域,更优选在坩埚底板中作为站立区域形成的区域,尤其优选在坩埚基底外缘处作为站立区域形成的区域;
- [0497] /b/密封在一起的至少两个环作为侧部部件,优选通过榫槽连接密封在一起的至少两个环作为侧部部件;
- [0498] /c/喷嘴,优选为永久性连接到坩埚的喷嘴,尤其优选为坩埚基底不作为站立区域形成的区域;
- [0499] /d/芯轴,例如用销固定到喷嘴的芯轴或用销固定到盖的芯轴或用支撑棒从坩埚下面连接的芯轴;
- [0500] /e/至少一个气体入口,例如呈填注管形式或单独入口形式;
- [0501] /f/至少一个气体出口,例如呈盖或坩埚壁中的单独出口形式;
- [0502] /g/盖。
- [0503] 立式烧结坩埚优选在烘箱中与烘箱下面的区域中具有气体隔室的分隔。烘箱下面的区域意谓在喷嘴下面的区域,所移出的玻璃熔体存在于所述区域中。优选地,气体隔室由坩埚所处的表面分隔。存在于烘箱内壁与坩埚外壁之间的烘箱气体隔室中的气体无法渗漏到烘箱下面的区域中。所移出的玻璃熔体不接触烘箱气体隔室的气体。优选地,从烧结坩埚呈立式配置的烘箱移出的玻璃熔体和由其形成的石英玻璃体的表面纯度高于从烧结坩埚呈悬挂式配置的烘箱移出的熔体和由其形成的石英玻璃体。
- [0504] 优选地,坩埚与烘箱的入口和出口连接,使得二氧化硅颗粒可通过坩埚入口且通

过烘箱入口进入坩埚中并且玻璃熔体可通过坩埚出口和烘箱出口移出。

[0505] 优选地,除了至少一个入口之外,坩埚包含至少一个开口、优选多个开口,气体可通过所述一或多个开口引入和移出。优选地,坩埚包含至少两个开口,由此至少一个可用作气体入口且至少一个可用作气体出口。优选地,使用至少一个开口作为气体入口和至少一个开口作为气体出口在坩埚中产生气体流。

[0506] 二氧化硅颗粒通过坩埚入口引入到坩埚中且随后在坩埚中升温。所述升温可在一种气体或两种或多于两种气体的气体混合物存在下执行。此外,在升温期间,附着于二氧化硅颗粒的水可转移到气相且形成另一气体。所述气体或所述两种或多于两种气体的混合物存在于坩埚的气体隔室中。坩埚的气体隔室意谓坩埚内部不被固相或液相占用的区域。适合气体为例如氢气、惰性气体以及其中两种或多于两种。惰性气体意谓在高达2400°C的温度下不会与坩埚中存在的材料反应的那些气体。优选的惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气及氙气,尤其优选为氩气和氦气。优选地,所述升温是在还原气氛中执行。这可通过氢气或氢气与惰性气体的组合(例如氢气与氦气的组合、或氢气与氮气的组合、或氢气与氩气的组合,尤其优选氢气与氦气的组合)提供。

[0507] 优选地,对二氧化硅颗粒执行空气、氧气和水的至少部分气体交换以换取氢气、至少一种惰性气体;或换取氢气与至少一种惰性气体的组合。在二氧化硅颗粒引入期间或在升温之前或在升温期间或在至少两个前述活动期间对二氧化硅颗粒执行至少部分气体交换。优选地,使二氧化硅颗粒经升温以在氢气和至少一种惰性气体(例如氩气或氦气)的气体流中熔融。

[0508] 优选地,气体在通过气体出口离开时的露点低于0°C。露点意谓这样一种温度,低于所述温度时,在固定压力下部分所讨论的气体或气体混合物冷凝。一般而言,此意谓水冷凝。露点是根据方法章节中所描述的测试方法用露点镜式湿度计测量。

[0509] 优选地,烘箱具有至少一个气体出口,其中所见的熔融坩埚优选也具有至少一个气体出口,通过所述至少一个气体出口,引入到烘箱中的气体且在烘箱运行期间形成的气体被移出。烘箱可另外具有至少一个专用气体入口。或者或另外,气体可通过也称为固体入口的入口,例如与二氧化硅粒子一起或预先、随后或通过前述可能性中的两种或多于两种的组合而引入。

[0510] 优选地,通过气体出口从烘箱移出的气体在通过气体出口从烘箱离开时具有低于0°C、例如低于-10°C或低于-20°C的露点。露点是根据方法章节中所描述的测试方法,在5到20毫巴的轻微过压下测量。适合测量装置为例如来自密析尔仪器有限公司(Michell Instruments GmbH),D-61381腓特烈斯多夫(Friedrichsdorf)的“Optidew”装置。

[0511] 气体的露点优选在距烘箱的气体出口10cm或大于10cm距离的测量位置处测量。通常,此距离在10cm与5m之间。在此距离范围(此处称为“离开时”)中,测量位置距烘箱的气体出口的距离对于露点测量的结果无关紧要。气体通过流体连接(例如于软管或管中)传送到测量位置。气体在测量位置处的温度通常在10与60°C之间,例如为20到50°C,尤其为20到30°C。

[0512] 已描述适合气体和气体混合物。在单独测试的情形下确定上文所公开的值适用于每一种所提及气体和气体混合物。

[0513] 根据另一优选实施例,气体或气体混合物在进入烘箱中、尤其进入熔融坩埚中之

前具有低于 -50°C 、例如低于 -60°C 或低于 -70°C 或低于 -80°C 的露点。露点通常不超过 -60°C 。此外,在进入烘箱中时以下露点范围是优选的: -50 到 -100°C 、 -60 到 -100°C 及 -70 到 -100°C 。

[0514] 根据另一优选实施例,气体在进入烘箱中之前的露点比在从熔融坩埚离开时低至少 50°C 、例如至少 60°C 或甚至到 80°C 。对于测量从熔融坩埚离开时的露点,以上公开内容适用。对于测量在进入烘箱之前的露点,所述公开内容类似地适用。因为不存在贡献至水分的来源且不可能在测量位置与烘箱之间冷凝出,所以测量位置到烘箱气体入口的距离是不相关的。

[0515] 根据一个优选实施例,烘箱、尤其熔融坩埚以 200 到 3000L/h 范围内的气体交换速率操作。

[0516] 根据一个优选实施例,在测量单元中测量露点,通过膜将所述测量单元与通过气体出口的气体分隔。所述膜优选对水分为可渗透的。通过这些方式,测量单元可受保护免遇粉尘以及免遇存在于气体流中且与气体流一起从熔融烘箱(尤其从熔融坩埚)传送出的其它粒子。通过这些方式,测量探针的工作时间可显著增加。工作时间意谓烘箱操作的期间,在此期间既不需要替换测量探针也不需要清洁测量探针。

[0517] 根据一个优选实施例,利用露点镜式测量装置。

[0518] 烘箱气体出口处的露点可经设定。优选地,一种设定烘箱出口处的露点的方法包含以下步骤:

[0519] I) 在烘箱中提供输入材料,其中所述输入材料具有残余水分;

[0520] II) 操作烘箱,其中气体流通过烘箱,和

[0521] III) 改变输入材料的残余水分或气体流的气体替换速率。

[0522] 优选地,这种方法可用以将露点设定到低于 0°C 、例如低于 -10°C 、尤其优选低于 -20°C 的范围。更优选地,露点可经设定到低于 0°C 到 -100°C 、例如低于 -10°C 到 -80°C 、尤其优选低于 -20°C 到 -60°C 的范围。

[0523] 关于石英玻璃体的制备,“输入材料”意谓所提供的二氧化硅粒子,优选二氧化硅颗粒、二氧化硅粉粒或其组合。二氧化硅粒子、颗粒和粉粒优选由在第一方面的情形下所描述的特征表征。

[0524] 烘箱和气体流优选由在第一方面的情形下所描述的特征表征。优选地,通过将气体经由入口引入烘箱中和通过经由出口从烘箱移出气体而形成气体流。“气体替换速率”意谓每单位时间通过出口从烘箱通过的气体体积。气体替换速率也称为气体流通过量或体积通过量。

[0525] 露点的设定尤其可通过改变输入材料的残余水分或气体流的气体替换速率来执行。例如,可通过增加输入材料的残余水分来升高露点。通过减少输入材料的残余水分,可降低露点。气体替换速率的增加可导致露点的降低。另一方面,减小的气体替换速率可产生升高的露点。

[0526] 优选地,气体流的气体替换速率在 200 到 3000L/h 、例如 200 到 2000L/h 、尤其优选 200 到 1000L/h 范围内。

[0527] 输入材料的残余水分优选在 0.001 重量%到 5 重量%、例如 0.01 到 1 重量%、尤其优选 0.03 到 0.5 重量%范围内,在每种情况下均以输入材料的总重量计。

[0528] 优选地,露点也可能受其它因素影响。所述因素的实例为气体流在进入烘箱中时的露点、烘箱温度和气体流的组成。气体流在进入烘箱中时的露点的降低、烘箱温度的降低或气体流在烘箱出口处的温度的降低可导致气体流在出口处的露点的降低。气体流在烘箱出口处的温度只要高于露点就对露点没有影响。

[0529] 尤其优选地,露点通过改变气体流的气体替换速率来设定。

[0530] 优选地,所述方法特征在于至少一种、例如至少两种或至少三种、尤其优选至少四种以下特征:

[0531] I} 输入材料的残余水分在0.001到5重量%、例如0.01到1重量%、尤其优选0.03到0.5重量%范围内,在每种情况下均以输入材料的总重量计;

[0532] II} 气体流的气体替换速率在200到3000L/h、例如200到2000L/h、尤其优选200到1000L/h范围内;

[0533] III} 烘箱温度在1700到2500℃范围内、例如在1900到2400℃范围内、尤其优选在2100到2300℃范围内;

[0534] IV} 气体流在进入烘箱中时的露点在-50℃到-100℃、例如-60℃到-100℃、尤其优选-70℃到-100℃范围内;

[0535] V} 气体流包含氦气、氢气或其组合,优选为20:80到95:5比率的氦气和氢气;

[0536] VI} 气体在出口处的温度在10到60℃、例如20到50℃、尤其优选20到30℃范围内。

[0537] 当利用具有高残余水分的二氧化硅颗粒时,尤其优选地利用具有高气体替换速率和在烘箱入口处具有低露点的气体流。相比之下,当利用具有低残余水分的二氧化硅颗粒时,可使用具有低气体替换速率和在烘箱入口处具有高露点的气体流。

[0538] 尤其优选地,当利用具有小于3重量%的残余水分的二氧化硅颗粒时,包含氦气和氢气的气体流的气体替换速率可在200到3000L/h范围内。

[0539] 如果具有0.1%的残余水分的二氧化硅颗粒以30kg/h馈入到烘箱,则在He/H₂=50:50的情况下选择在2800到3000L/h范围内的气体流气体替换速率且在He/H₂=30:70的情况下选择在2700到2900L/h范围内的气体流气体替换速率,且选择气体流在进入烘箱之前为-90℃的露点。由此在气体出口处获得低于0℃的露点。

[0540] 如果具有0.05%的残余水分的二氧化硅颗粒以30kg/h馈入到烘箱,则在He/H₂=50:50的情况下选择在1900到2100L/h范围内的气体流气体替换速率且在He/H₂=30:70的情况下选择在1800到2000L/h范围内的气体流气体替换速率,且选择气体流在进入烘箱之前为-90℃的露点。由此在气体出口处获得低于0℃的露点。

[0541] 如果具有0.03%的残余水分的二氧化硅颗粒以30kg/h馈入到烘箱,则在He/H₂=50:50的情况下选择在1400到1600L/h范围内的气体流气体替换速率且在He/H₂=30:70的情况下选择在1200到1400L/h范围内的气体流气体替换速率,且选择气体流在进入烘箱之前为-90℃的露点。由此在气体出口处获得低于0℃的露点。

[0542] 用于熔融二氧化硅颗粒的烘箱温度优选在1700到2500℃范围内,例如在1900到2400℃范围内,尤其优选在2100到2300℃范围内。

[0543] 优选地,在烘箱中的保持时间在1小时到50小时、例如1到30小时、尤其优选5到20小时范围内。在本发明的情形下,保持时间意谓当实施根据本发明的方法时,以根据本发明的方式从熔融烘箱(玻璃熔体于其中形成)移出熔融烘箱的装填量所需的时间。装填量是熔

融烘箱中二氧化硅的全部质量。在这方面,二氧化硅可以固体形式和以玻璃熔体形式存在。

[0544] 优选地,烘箱温度在长度上沿材料输送的方向升高。优选地,烘箱温度在长度上沿材料输送的方向升高至少100℃、例如至少300℃或至少500℃或至少700℃、尤其优选至少1000℃。优选地,烘箱中的最高温度为1700到2500℃、例如1900到2400℃、尤其优选2100到2300℃。烘箱温度的升高可均匀地进行或根据温度分布进行。

[0545] 优选地,烘箱温度在玻璃熔体从烘箱移出之前降低。优选地,烘箱温度在玻璃熔体从烘箱移出之前降低50到500℃、例如100℃或400℃、尤其优选150到300℃。优选地,玻璃熔体在移出时的温度为1750到2100℃、例如1850到2050℃、尤其优选1900到2000℃。

[0546] 优选地,烘箱温度在长度上沿材料输送的方向升高且在玻璃熔体从烘箱移出之前降低。在这方面,烘箱温度优选在长度上沿材料输送的方向升高至少100℃、例如至少300℃或至少500℃或至少700℃、尤其优选至少1000℃。优选地,烘箱中的最高温度为1700到2500℃、例如1900到2400℃、尤其优选2100到2300℃。优选地,烘箱温度在玻璃熔体从烘箱移出之前降低50到500℃、例如100℃或400℃、尤其优选150到300℃。

[0547] 预加热区段

[0548] 优选地,烘箱具有彼此通过通道接合的至少第一腔室和另一腔室,第一腔室和另一腔室具有不同温度,第一腔室的温度低于另一腔室的温度。在另一腔室中,玻璃熔体由二氧化硅颗粒形成。此腔室在下文中称为熔融腔室。通过管道接合到熔融腔室但位于其上游的腔室也称为预加热区段。一个实例是至少一个出口直接与熔融腔室的入口连接的那些腔室。以上配置也可在个别烘箱中进行,在所述情况下熔融腔室是熔融烘箱。然而,在进一步描述中,术语‘熔融烘箱’可视为等同于术语‘熔融腔室’:因此关于熔融烘箱所陈述的要素也可视为适用于熔融腔室,且反之亦然。术语‘预加热区段’在两种情况下意思相同。

[0549] 优选地,二氧化硅颗粒在进入烘箱中时具有20到1300℃范围内的温度。

[0550] 根据第一实施例,二氧化硅颗粒在进入熔融腔室中之前不经回火。二氧化硅颗粒在进入烘箱中时具有例如在20到40℃、尤其优选20到30℃范围内的温度。如果根据步骤i.)提供二氧化硅颗粒II,则其优选在进入烘箱中时具有在20到40℃、尤其优选20到30℃范围内的温度。

[0551] 根据另一实施例,二氧化硅颗粒在进入烘箱中之前回火至在40到1300℃范围内的温度。回火意谓将温度设定为所选值。所述回火原则上可以所属领域技术人员已知且已知用于对二氧化硅颗粒回火的任何方式执行。例如,回火可在与熔融腔室分开配置的烘箱中或在连接到熔融腔室的烘箱中执行。

[0552] 优选地,回火是在连接到熔融腔室的腔室中执行。优选地,烘箱因此包含预加热区段,在所述区段中二氧化硅可经回火。优选地,预加热区段本身为给料烘箱,尤其优选为旋转窑。给料烘箱意谓在操作中实现将二氧化硅从给料烘箱的入口移动到给料烘箱出口的加热腔室。优选地,所述出口直接连接到熔融烘箱的入口。以这种方式,二氧化硅颗粒可在无其它中间步骤或构件的情况下从预加热区段到达熔融烘箱中。

[0553] 更优选地,预加热区段包含至少一个气体入口和至少一个气体出口。通过气体入口,气体可到达内部、预加热区段的气体腔室;且通过气体出口,其可移出。也有可能通过预加热区段的二氧化硅颗粒入口将气体引入到预加热区段中。此外,气体可通过预加热区段的出口移出且随后与二氧化硅颗粒分离。此外,优选地,气体可通过二氧化硅颗粒的入口和

预加热区段的气体入口引入,且通过预加热区段的出口和预加热区段的气体出口移出。

[0554] 优选地,通过使用气体入口和气体出口在预加热区段中产生气体流。适合气体为例如氢气、惰性气体以及其中两种或多于两种。优选的惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气及氙气,尤其优选为氮气和氦气。优选地,在预加热区段中存在还原气氛。这可以氢气或氢气与惰性气体的组合(例如氢气与氦气的组合、或氢气与氮气的组合,尤其优选氢气与氦气的组合)形式提供。此外,优选地,在预加热区段中存在氧化气氛。这优选可以氧气或氧气与一或多种其它气体的组合(空气为尤其优选的)形式提供。更优选地,二氧化硅有可能在减压下于预加热区段中回火。

[0555] 例如,二氧化硅颗粒在进入烘箱中时可具有在100到1100℃或300到1000℃或600到900℃范围内的温度。如果二氧化硅颗粒II根据步骤i.)提供,则其在进入烘箱中时优选具有在100到1100℃或300到1000℃或600到900℃范围内的温度。

[0556] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,烘箱包含至少两个腔室。优选地,烘箱包含第一腔室和至少一个另一腔室。所述第一腔室与所述另一腔室通过通道彼此连接。

[0557] 至少两个腔室原则上可以任何方式、优选竖直或水平地、尤其优选竖直地配置在烘箱中。优选地,腔室被配置于烘箱中,其配置方式使得在执行根据本发明第一方面的方法时,二氧化硅颗粒通过第一腔室且随后于另一腔室中加热以获得玻璃熔体。另一腔室优选具有上文所描述的熔融烘箱的特征和配置于其中的坩埚的特征。

[0558] 优选地,每一个腔室包含入口和出口。优选地,烘箱的入口通过通道连接到第一腔室的入口。优选地,烘箱的出口通过通道连接到另一腔室的出口。优选地,第一腔室的出口通过通道连接到另一腔室的入口。

[0559] 优选地,腔室经配置,其方式为使得二氧化硅颗粒可通过烘箱的入口到达第一腔室。优选地,腔室经配置,其方式为使得二氧化硅玻璃熔体可通过烘箱的出口从另一腔室移出。尤其优选地,二氧化硅颗粒可通过烘箱的入口到达第一腔室,且二氧化硅玻璃熔体可通过烘箱的出口从另一腔室移出。

[0560] 呈颗粒或粉末形式的二氧化硅可通过通道沿如所述方法所定义的材料输送方向从第一腔室进入另一腔室中。提及通过通道连接的腔室时,包括其它中间元件沿材料输送方向配置于第一腔室与另一腔室之间的配置。原则上,气体、液体和固体均可通过通道。优选地,二氧化硅粉末、二氧化硅粉末的浆液和二氧化硅颗粒可通过第一腔室与另一腔室之间的通道。在执行根据本发明的方法的同时,所有引入到第一腔室中的材料均可通过第一腔室与另一腔室之间的通道到达另一腔室。优选地,仅有呈颗粒或粉末形式的二氧化硅通过第一腔室与另一腔室之间的通道到达另一腔室。优选地,第一腔室与另一腔室之间的通道由二氧化硅所封闭,使得第一腔室与另一腔室的气体腔室彼此分隔,优选使得不同气体或气体混合物、不同压力或两者可存在于气体腔室中。根据另一优选实施例,通道由闸门、优选旋转闸门阀形成。

[0561] 优选地,烘箱的第一腔室具有至少一个气体入口和至少一个气体出口。气体入口原则上可具有所属领域技术人员已知且适用于引入气体的任何形式,例如喷嘴、通气口或管。气体出口原则上可具有所属领域技术人员已知且适用于移出气体的任何形式,例如喷嘴、通气口或管。

[0562] 优选地,二氧化硅颗粒是通过烘箱的入口引入到第一腔室中且升温。所述升温可

在一种气体或两种或多于两种气体的组合存在下执行。为此目的,所述气体或所述两种或多于两种气体的组合存在于第一腔室的气体腔室中。第一腔室的气体腔室意谓第一腔室不被固相或液相占用的区域。适合气体例如氢气、氧气、惰性气体以及其中两种或多于两种。优选的惰性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气及氙气,尤其优选为氮气、氦气及其组合。优选地,所述升温是在还原气氛中执行。这优选可以氢气或氢气与氦气的组合形式提供。优选地,二氧化硅颗粒在第一腔室中于所述气体的流中或于所述两种或多于两种气体的组合的流中升温。

[0563] 更优选地,二氧化硅颗粒在第一腔室中在减压下升温,例如在低于500毫巴或低于300毫巴,例如200毫巴或低于200毫巴的压力下升温。

[0564] 优选地,第一腔室具有至少一个用以移动二氧化硅颗粒的装置。原则上,所属领域技术人员已知用于此目的且看来适合的所有装置均可选用。优选地,为搅拌装置、摇动装置和回转装置。

[0565] 根据本发明第一方面的一个优选实施例,第一腔室与另一腔室中的温度不同。优选地,第一腔室中的温度低于另一腔室中的温度。优选地,第一腔室与另一腔室之间的温度差在600到2400℃范围内,例如在1000到2000℃或1200到1800℃范围内,尤其优选在1500到1700℃范围内。此外,优选地,第一腔室的温度比另一腔室中的温度低600到2400℃、例如1000到2000℃或1200到1800℃、尤其优选1500到1700℃。

[0566] 根据一个优选实施例,烘箱的第一腔室是预加热区段,尤其优选为如上文所描述的预加热区段,其具有如上文所描述的特征。优选地,预加热区段是通过通道连接到另一腔室。优选地,二氧化硅通过通道从预加热区段进入另一腔室中。预加热区段与另一腔室之间的通道可关闭,使得无引入到预加热区段中的气体通过通道进入另一腔室中。优选地,预加热区段与另一腔室之间的通道关闭,使得二氧化硅不与水接触。预加热区段与另一腔室之间的通道可关闭,使得预加热区段与第一腔室的气体腔室彼此分隔,其方式为使得不同气体或气体混合物、不同压力或两者可存在于气体腔室中。适合通道优选为如上文所描述的实施例。

[0567] 根据另一优选实施例,烘箱的第一腔室不是预加热区段。例如,第一腔室可为平衡室。平衡室为所述烘箱的一个腔室,其上游预加热区段中的通过量的变化或预加热区段与另一腔室之间的通过量差异在此腔室中平衡化。例如,如上文所描述,旋转窑可配置于第一腔室的上游。这通常具有变化可达平均通过量的6%的量的通过量。优选地,二氧化硅以其到达平衡室时所处温度保持于平衡室中。

[0568] 烘箱也有可能具有第一腔室;和多于一个其它腔室,例如两个其它腔室或三个其它腔室或四个其它腔室或五个其它腔室或多于五个其它腔室,尤其优选两个其它腔室。如果烘箱具有两个其它腔室,则第一腔室优选为预加热区段,基于材料输送方向,所述其它腔室中的第一个是平衡室且所述其它腔室中的第二个是熔融腔室。

[0569] 根据另一优选实施例,添加剂存在于第一腔室中。添加剂优选地选自以下组成的群组:卤素、惰性气体、碱、氧气或其中两种或多于两种的组合。

[0570] 原则上,元素形式的卤素和卤素化合物是适合添加剂。优选的卤素是选自自由氯、氟、含氯化合物及含氟化合物组成的群组。尤其优选为元素氯和氯化氢。

[0571] 原则上,所有惰性气体以及其中两种或多于两种的混合物是适合添加剂。优选的

惰性气体为氮气、氦气或其组合。

[0572] 原则上,碱也是适合添加剂。优选的适用作添加剂的碱是无机碱和有机碱。

[0573] 此外,氧气是适合添加剂。氧气优选以含氧气氛形式存在,例如与一种惰性气体或两种或多于两种惰性气体的混合物组合存在,尤其优选与氮气、氦气或氮气和氦气组合存在。

[0574] 第一腔室原则上可包含所属领域技术人员已知且适用于加热二氧化硅的任何材料。优选地,第一腔室包含至少一种选自石英玻璃、耐火金属、铝及其中两种或多于两种的组合组成的群组的要素,尤其优选地,第一腔室包含石英玻璃或铝。

[0575] 优选地,如果第一腔室包含聚合物或铝,则第一腔室中的温度不超过600°C。优选地,如果第一腔室包含石英玻璃,则第一腔室中的温度为100到1100°C。优选地,第一腔室主要包含石英玻璃。

[0576] 在通过第一腔室与另一腔室之间的通道将二氧化硅从第一腔室输送到另一腔室时,二氧化硅原则上可以任何状态存在。优选地,二氧化硅以固体形式,例如以粒子、粉末或颗粒形式存在。根据本发明第一方面的一个优选实施例,二氧化硅以颗粒形式从第一腔室输送到另一腔室。

[0577] 根据另一优选实施例,另一腔室是由金属片或烧结材料制成的坩埚,其中烧结材料包含烧结金属,其中所述金属片或烧结金属是选自钼、钨及其组合组成的群组。玻璃熔体是通过出口、优选通过喷嘴从烘箱移出。

[0578] 步骤iii.)

[0579] 石英玻璃体由至少一部分玻璃熔体制成。为此,优选移出至少一部分在步骤ii)中制得的玻璃熔体且由其制成石英玻璃体。

[0580] 所述移出部分在步骤ii)中制得的玻璃熔体原则上可从熔融烘箱或从熔融腔室连续地执行,或在玻璃熔体的制造已结束之后执行。优选地,一部分玻璃熔体被连续地移出。玻璃熔体是通过烘箱的出口或通过熔融腔室的出口移出,在每种情况下优选通过喷嘴移出。

[0581] 玻璃熔体可在移出之前、期间或之后冷却到使得能够形成玻璃熔体的温度。玻璃熔体的粘度上升与玻璃熔体的冷却相关。玻璃熔体优选被冷却,其冷却程度使得在成型时,所产生的形式得以保持,且所述成型同时是尽可能容易且可靠的且可在少量工作下执行。所属领域技术人员可通过改变玻璃熔体在成型工具处的温度容易地确定用于成型的玻璃熔体的粘度。优选地,玻璃熔体在移出时具有在1750到2100°C、例如1850到2050°C、尤其优选1900到2000°C范围内的温度。优选地,玻璃熔体在移出之后冷却到低于500°C、例如低于200°C或低于100°C或低于50°C的温度,尤其优选冷却到在20到30°C范围内的温度。

[0582] 所成型的石英玻璃体可为实心体或中空体。实心体意谓主要由单一材料制成的本体。尽管如此,实心体可具有一或多个夹杂物,例如气泡。实心体中的所述夹杂物通常具有 65mm^3 或小于 65mm^3 、例如小于 40mm^3 或小于 20mm^3 或小于 5mm^3 或小于 2mm^3 、尤其优选小于 0.5mm^3 的尺寸。优选地,实心体包含小于0.02体积%、例如小于0.01体积%或小于0.001体积%的其体积作为夹杂物,在每种情况下均以实心体的总体积计。

[0583] 石英玻璃体具有外部形式。外部形式意谓石英玻璃体的截面外缘的形式。石英玻璃体截面的外部形式优选为圆形、椭圆形或具有三个或多于三个边角(例如4、5、6、7或8个

边角)的多边形,尤其优选地,石英玻璃体为圆形。

[0584] 优选地,石英玻璃体具有在100到10000mm、例如1000到4000mm、尤其优选1200到3000mm范围内的长度。

[0585] 优选地,石英玻璃体具有在1到500mm范围内、例如2到400mm范围内、尤其优选5到300mm范围内的外部直径。

[0586] 石英玻璃体的成型是通过喷嘴执行。玻璃熔体是通过喷嘴传送。通过喷嘴成型的石英玻璃体的外部形式由喷嘴开口的形式决定。如果开口为圆形,则在使石英玻璃体成型时将制得圆柱。如果喷嘴的开口具有结构,则此结构将转移到石英玻璃体的外部形式。通过在开口处具有结构的喷嘴制得的石英玻璃体沿玻璃丝束在长度方向上具有所述结构的图像。

[0587] 喷嘴整合于熔融烘箱中。优选地,喷嘴整合于熔融烘箱中作为坩埚的一部分、尤其优选作为坩埚出口的一部分。

[0588] 优选地,至少一部分玻璃熔体通过喷嘴移出。石英玻璃体的外部形式通过经由喷嘴移出所述至少部分玻璃熔体而成型。

[0589] 优选地,石英玻璃体在成型之后冷却,以维持其形式。优选地,石英玻璃体在成型之后冷却到一定温度,所述温度比成型中玻璃熔体的温度低至少1000°C、例如低至少1500°C或至少1800°C、尤其优选低1900到1950°C。优选地,石英玻璃体被冷却到低于500°C、例如低于200°C或低于100°C或低于50°C的温度,尤其优选冷却到在20到30°C范围内的温度。

[0590] 根据本发明,在所述方法的步骤iv.)中,在步骤iii.)中所获得的石英玻璃体可经至少一种选自由化学处理、热处理或机械处理组成的群组的工序处理,以获得经处理的石英玻璃体。

[0591] 优选地,石英玻璃体经化学后处理。后处理是指处理已制得的石英玻璃体。对石英玻璃体的化学后处理原则上意谓所属领域技术人员已知且看来适用于改变石英玻璃体的表面的化学结构或组成的材料,或两者的任何工序。优选地,化学后处理包含至少一种选自由氟化合物处理和超声波清洁组成的群组的方式。

[0592] 可能的氟化合物尤其为氟化氢和含氟酸(例如氢氟酸)。液体优选具有在35到55重量%范围内、优选35到45重量%范围内的氟化合物含量,重量%在每种情况下均以液体的总量计。补足到100重量%的剩余部分通常是水。优选地,水是完全脱盐水或去离子水。

[0593] 用氟化合物处理石英玻璃体优选通过将石英玻璃体引入到包含氟化合物的浸渍溶液中来实现。石英玻璃体在浸渍溶液中的停留时间优选为30到60min。浸渍溶液的温度优选为20到30°C。超声波清洁优选在液浴中、尤其优选在清洁剂存在下执行。在超声波清洁的情况下,通常没有氟化合物,例如既没有氢氟酸也没有氟化氢。

[0594] 对石英玻璃体的超声波清洁优选在至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种或至少五种、尤其优选所有的以下条件下执行:

[0595] -超声波清洁于连续方法中执行。

[0596] -用于超声波清洁的设备具有六个通过管彼此连接的腔室。

[0597] -石英玻璃体于各腔室中的保持时间可经设定。优选地,石英玻璃体于各腔室中的保持时间相同。优选地,于各腔室中的保持时间在1到120min范围内,例如为少于5min或1到5min或2到4min或少于60min或10到60min或20到50min,尤其优选在5到60min范围内。

- [0598] -第一腔室包含优选含有水和碱的碱性介质,和超声波清洁剂。
- [0599] -第三腔室包含优选含有水和酸的酸性介质,和超声波清洁剂。
- [0600] -在第二腔室和第四到第六腔室中,石英玻璃体经水、优选脱盐水清洁。
- [0601] -第四到第六腔室是在水的级联下操作。优选地,水仅引入第六腔室中且从第六腔室进入第五腔室中且从第五腔室进入第四腔室中。
- [0602] 优选地,石英玻璃体经热后处理。对石英玻璃体的热后处理原则上意谓所属领域技术人员已知且看来适用于通过温度改变石英玻璃体的形式或结构或两者的工序。优选地,热后处理包含至少一种选自由回火、压缩、充气、拉伸、焊接及其中两种或多于两种的组合组成的群组的方式的。优选地,热后处理并非为了去除材料的目的执行。
- [0603] 回火优选通过在烘箱中,优选在900到1300℃范围内、例如900到1250℃或1040到1300℃范围内、尤其优选1000到1050℃或1200到1300℃范围内的温度下加热石英玻璃体来执行。优选地,在热处理中,不得超过1300℃的温度多于1h的连续时间,尤其优选地,在热处理的整个持续期间均不得超过1300℃的温度。回火原则上可在减压下、在常压下或在加压下执行,优选在减压下执行,尤其优选在真空中执行。
- [0604] 压缩优选通过以下方式执行:将石英玻璃体加热到优选约2100℃的温度,随后在旋转转动运动期间、优选在约60rpm的旋转速度下成型。例如,呈杆形式的石英玻璃体可成型为圆柱。
- [0605] 优选地,石英玻璃体可通过将气体注入到石英玻璃体中而充气。例如,石英玻璃体可通过充气成型为大直径的管。为此,优选地,将石英玻璃体加热到约2100℃的温度,同时优选在约60rpm的旋转速度下执行旋转转动运动,且用气体冲洗内部,优选在高达约100毫巴的已定义且受控制的内部压力下冲洗。大直径的管意谓具有至少500mm外径的管。
- [0606] 石英玻璃体优选可经拉伸。拉伸优选通过以下方式执行:将石英玻璃体加热到优选约2100℃的温度,随后在受控制的牵拉速度下牵拉到石英玻璃体所要的外径。例如,灯管可由石英玻璃体通过拉伸形成。
- [0607] 优选地,石英玻璃体经机械后处理。对石英玻璃体的机械后处理原则上意谓所属领域技术人员已知且看来适用于使用研磨构件改变石英玻璃体的形状或将石英玻璃体分割为多片的任何工序。具体来说,机械后处理包含至少一种选自由研磨、钻削、珩磨、锯割、喷水切割、激光切割、喷砂粗糙化、碾磨及其中两种或多于两种的组合组成的群组的方式。
- [0608] 优选地,石英玻璃体经这些工序的组合处理,例如经化学与热后处理或化学与机械后处理或热与机械后处理的组合处理,尤其优选经化学、热与机械后处理的组合处理。此外,优选地,石英玻璃体可经历若干上文所提及的工序,所述工序彼此各自独立。
- [0609] 根据本发明第一方面的一个实施例,所述方法包含以下方法步骤:
- [0610] v.) 从所述石英玻璃体制造具有至少一个开口的中空体。
- [0611] 制得的中空体具有内部和外部形式。内部形式意谓中空体的截面的内缘的形式。中空体的截面的内部与外部形式可相同或不同。中空体的截面的内部和外部形式可为圆形、椭圆形或具有三个或多于三个边角(例如4、5、6、7或8个边角)的多边形。
- [0612] 优选地,截面的外部形式对应于中空体的内部形式。尤其优选地,中空体的截面具有圆形内部和圆形外部形式。
- [0613] 在另一实施例中,中空体的内部与外部形式可不同。优选地,中空体的截面具有圆

形外部形式和多边形内部形式。尤其优选地,中空体的截面具有圆形外部形式和六边形内部形式。

[0614] 优选地,中空体具有在100到10000mm、例如1000到4000mm、尤其优选1200到2000mm范围内的长度。

[0615] 优选地,中空体具有在0.8到50mm范围内、例如1到40mm或2到30mm或3到20mm范围内、尤其优选4到10mm范围内的壁厚。

[0616] 优选地,中空体具有为2.6到400mm、例如在3.5到450mm范围内、尤其优选在5到300mm范围内的外径。

[0617] 优选地,中空体具有为1到300mm、例如在5到280mm或10到200mm范围内、尤其优选在20到100mm范围内的内径。

[0618] 中空体包含一或多个开口。优选地,中空体包含一个开口。优选地,中空体具有偶数个开口,例如2、4、6、8、10、12、14、16、18或20个开口。优选地,中空体包含两个开口。优选地,中空体为管。如果光导仅包含一个芯,则此中空体形式尤其优选。中空体可包含多于两个开口。开口优选成对彼此相对定位地位于石英玻璃体的末端。例如,石英玻璃体的各末端可具有2、3、4、5、6、7个或多于7个开口,尤其优选5、6或7个开口。优选的形式为例如管,双联管,即具有两个平行通道的管;及多通道管,即具有多于两个平行通道的管。中空体原则上可通过所属领域技术人员已知的任何方法形成。优选地,中空体是通过喷嘴形成。优选地,喷嘴在其开口中间包含在形成时使玻璃熔体偏离的装置。以这种方式,中空体可由玻璃熔体形成。

[0619] 中空体可通过使用喷嘴和随后的后处理来制造。适合后处理原则上为所属领域技术人员已知用于从实心体制造中空体的所有方法,例如通道冲孔、钻削、珩磨或研磨。优选地,适合后处理是传送实心体覆盖在一或多个芯轴上,由此形成中空体。此外,芯轴可引入到实心体中以制造中空体。优选地,中空体在形成之后冷却。

[0620] 优选地,中空体在形成之后冷却到低于500°C、例如低于200°C或低于100°C或低于50°C的温度,尤其优选冷却到在20到30°C范围内的温度。

[0621] 预压实

[0622] 原则上有可能使步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒于在步骤ii.)中将其升温以获得玻璃熔体之前经历一或多个预处理步骤。可能的预处理步骤为例如热或机械处理步骤。例如,二氧化硅颗粒可在于步骤ii.)中升温之前经压实。“压实”意谓减小BET表面积和减小孔隙体积。

[0623] 二氧化硅颗粒优选通过加热二氧化硅颗粒或通过向二氧化硅颗粒施加压力(例如辊压或压制二氧化硅颗粒)以机械方式来压实。优选地,二氧化硅颗粒通过加热来压实。尤其优选地,二氧化硅颗粒的压实通过借助于连接到熔融烘箱的预加热区段加热来执行。

[0624] 优选地,二氧化硅通过在800到1400°C范围内的温度下、例如在850到1300°C范围内的温度下、尤其优选在900到1200°C范围内的温度下加热来压实。

[0625] 在本发明第一方面的一个优选实施例中,二氧化硅颗粒的BET表面积在于步骤ii.)中升温之前不减小到小于 $5\text{m}^2/\text{g}$,优选不减小到小于 $7\text{m}^2/\text{g}$ 或不减小到小于 $10\text{m}^2/\text{g}$,尤其优选不减小到小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,优选地,与步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒相比,二氧化硅颗粒的BET表面积在于步骤ii.)中升温之前不减小。在本发明第一方面的一个优选实施例

中,二氧化硅颗粒的BET表面积被减小到小于 $20\text{m}^2/\text{g}$,例如减小到小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 或减小到小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或减小到大于5至小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或7到 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,尤其优选减小到9至 $12\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。优选地,与步骤i.)中提供的二氧化硅颗粒相比,二氧化硅颗粒的BET表面积在于步骤ii.)中加热之前减小要小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、例如1到 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或2到 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、尤其优选3到 $8\text{m}^2/\text{g}$,在压实之后BET表面积大于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0626] 经压实的二氧化硅颗粒在下文中称为二氧化硅颗粒III。优选地,二氧化硅颗粒III具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征:

[0627] A. BET表面积在大于5到小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 范围内、例如10到 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、尤其优选15到 $25\text{m}^2/\text{g}$ 范围内;

[0628] B. 粒度 D_{10} 在100到 $300\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选在120到 $200\mu\text{m}$ 范围内;

[0629] C. 粒度 D_{50} 在150到 $550\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选在200到 $350\mu\text{m}$ 范围内;

[0630] D. 粒度 D_{90} 在300到 $650\mu\text{m}$ 范围内、尤其优选在400到 $500\mu\text{m}$ 范围内;

[0631] E. 容积密度在 0.8 到 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选为 1.0 到 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$;

[0632] F. 夯实密度在 1.0 到 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选为 1.15 到 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$;

[0633] G. 碳含量小于5ppm、例如小于4.5ppm、尤其优选小于4ppm;

[0634] H. Cl含量小于500ppm、尤其优选为1ppb到200ppm,

[0635] 其中ppm和ppb各自以二氧化硅颗粒III的总重量计。

[0636] 优选地,在至少一个方法步骤中,引入不同于二氧化硅的硅组分。不同于二氧化硅的硅组分的引入在下文中也称为Si掺杂。原则上,Si掺杂可在任何方法步骤中执行。优选地,Si掺杂优选是在步骤i.)中或在步骤ii.)中进行。

[0637] 不同于二氧化硅的硅组分原则上可以任何形式,例如以固体形式、以液体形式、以气体形式、于溶液中或以分散液形式引入。优选地,不同于二氧化硅的硅组分是以粉末形式引入。此外,优选地,不同于二氧化硅的硅组分可以液体形式或以气体形式引入。

[0638] 不同于二氧化硅的硅组分优选是以在1到100,000ppm范围内、例如10到10,000ppm或30到1000ppm范围内或50到500ppm范围内、尤其优选80到200ppm范围内、更尤其优选200到300ppm范围内的量引入,在每种情况下均以二氧化硅的总重量计。

[0639] 不同于二氧化硅的硅组分可为固体、液体或气体。如果其为固体,则其优选具有至多10mm、例如至多 $1000\mu\text{m}$ 、至多 $400\mu\text{m}$ 或在1到 $400\mu\text{m}$ 范围内、例如2到 $200\mu\text{m}$ 或3到 $100\mu\text{m}$ 、尤其优选5到 $50\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。所述粒度值是基于不同于二氧化硅的硅组分在室温下的状态。

[0640] 硅组分优选具有至少99.5重量%、例如至少99.8重量%或至少99.9重量%或至少99.99重量%、尤其优选至少99.999重量%的纯度,在每种情况下均以硅组分的总重量计。优选地,硅组分具有不大于10ppm、例如不大于50ppm、尤其优选不大于1ppm的碳含量,在每种情况下均以硅组分的总重量计。尤其优选地,这适用于用作硅组分的硅。优选地,硅组分具有不大于250ppm、例如不大于150ppm、尤其优选不大于100ppm的量的选自Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、Hf、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Ti、V、W、Zn、Zr组成的群组的杂质,在每种情况下均以硅组分的总重量计。尤其优选地,这在硅用作硅组分时适用。

[0641] 优选地,不同于二氧化硅的硅组分是在方法步骤i.)中引入。优选地,不同于二氧化硅的硅组分是在加工二氧化硅粉末以获得二氧化硅颗粒(步骤II.)期间引入。例如,不同

于二氧化硅的硅组分可在造粒之前、期间或之后引入。

[0642] 优选地,二氧化硅可通过将不同于二氧化硅的硅组分引入到包含二氧化硅粉末的浆液而经Si掺杂。例如,不同于二氧化硅的硅组分可与二氧化硅粉末混合且随后成浆液,或不同于二氧化硅的硅组分可引入到二氧化硅粉末于液体中的浆液中且随后成浆液,或二氧化硅粉末可引入到不同于二氧化硅的硅组分于液体中的浆液或溶液中且随后成浆液。

[0643] 优选地,二氧化硅可通过在造粒期间引入不同于二氧化硅的硅组分而经Si掺杂。原则上,有可能在造粒期间的任何时间点引入不同于二氧化硅的硅组分。在喷雾造粒的情况下,不同于二氧化硅的硅组分可例如通过喷嘴与浆液一起喷雾到喷雾塔中。在辊式造粒的情况下,不同于二氧化硅的硅组分优选可例如在将浆液引入到搅拌容器中之后以固体形式或以浆液形式引入。

[0644] 此外,优选地,二氧化硅可通过在造粒之后引入不同于二氧化硅的硅组分而经Si掺杂。例如,二氧化硅可在处理二氧化硅颗粒I以获得二氧化硅颗粒II期间、优选在热或机械处理二氧化硅颗粒I期间通过引入不同于二氧化硅的硅组分而经掺杂。

[0645] 优选地,二氧化硅颗粒II经不同于二氧化硅的硅组分掺杂。

[0646] 此外,优选地,不同于二氧化硅的硅组分也可在若干上文所提及的区段期间、尤其在热或机械处理二氧化硅颗粒I以获得二氧化硅颗粒II期间和之后引入。

[0647] 不同于二氧化硅的硅组分原则上可为硅或所属领域技术人员已知且具有还原效应的任何含硅化合物。优选地,不同于二氧化硅的硅组分是硅、硅-氢化合物(例如硅烷)、硅-氧化合物(例如一氧化硅)或硅-氢-氧化合物(例如二硅氧烷)。优选的硅烷的实例是单硅烷、二硅烷、三硅烷、四硅烷、五硅烷、六硅烷、七硅烷、高碳同系化合物以及前述的异构体,和环状硅烷,如环五硅烷。

[0648] 优选地,不同于二氧化硅的硅组分是在方法步骤ii.)中引入。

[0649] 优选地,不同于二氧化硅的硅组分可与二氧化硅颗粒一起直接引入到熔融坩埚中。优选地,硅作为不同于二氧化硅的硅组分可与二氧化硅颗粒一起引入到熔融坩埚中。硅优选是以粉末形式引入,所述粉末尤其具有先前关于不同于二氧化硅的硅组分给出的粒度。

[0650] 优选地,不同于二氧化硅的硅组分是在引入到熔融坩埚中之前添加到二氧化硅颗粒中。添加原则上可在形成颗粒之后的任何时间,例如在预加热区段中、在预压实二氧化硅颗粒II之前或期间执行或对二氧化硅颗粒III执行。

[0651] 通过添加不同于二氧化硅的硅组分获得的二氧化硅颗粒在下文中称为“Si掺杂颗粒”。优选地,Si掺杂颗粒具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征:

[0652] [1] BET表面积在大于5到小于40m²/g范围内、例如10到30m²/g、尤其优选在15到25m²/g范围内;

[0653] [2] 粒度D₁₀在100到300μm范围内、尤其优选在120到200μm范围内;

[0654] [3] 粒度D₅₀在150到550μm范围内、尤其优选在200到350μm范围内;

[0655] [4] 粒度D₉₀在300到650μm范围内、尤其优选在400到500μm范围内;

[0656] [5] 容积密度在0.8到1.6g/cm³范围内、尤其优选1.0到1.4g/cm³;

[0657] [6] 夯实密度在1.0到1.4g/cm³范围内、尤其优选1.15到1.35g/cm³;

- [0658] [7]碳含量小于5ppm、例如小于4.5ppm、尤其优选小于4ppm；
- [0659] [8]Cl含量小于500ppm、尤其优选1ppb到200ppm；
- [0660] [9]Al含量小于200ppb、尤其优选1ppb到100ppb；
- [0661] [10]不同于铝的金属的金属含量小于1000ppb、例如在1到400ppb范围内、尤其优选在1到200ppb范围内；
- [0662] [11]残余水分含量小于3重量%、例如在0.001重量%到2重量%范围内、尤其优选为0.01到1重量%；
- [0663] 其中重量%、ppm和ppb各自以Si掺杂颗粒的总重量计。
- [0664] 在本发明第一方面的一个优选实施例中，熔融能量是通过固体表面转移到二氧化硅颗粒。
- [0665] 固体表面意谓不同于二氧化硅颗粒表面且在二氧化硅颗粒经加热以便熔融的温度下不熔融或崩塌的表面。适用于固体表面的材料是例如适用作坩埚材料的材料。
- [0666] 固体表面原则上可为所属领域技术人员已知且适用于此目的的任何表面。例如，坩埚或不为坩埚的单独组件可用作固体表面。
- [0667] 固体表面原则上可以所属领域技术人员已知且适用于此目的的任何方式加热，以便将熔融能量转移到二氧化硅颗粒。优选地，固体表面是通过电阻加热或感应加热来加热。在感应加热的情况下，能量是通过线圈直接耦合到固体表面中且从此处传递到其内侧。在电阻加热的情况下，固体表面从外侧升温且将能量从此处传递到其内侧。在这方面，具有低热容量的加热腔室气体（例如氩气气氛或含氩气的气氛）是有利的。例如，固体表面可电加热或另外通过从外部用火焰焙烧固体表面来加热。优选地，将固体表面加热到一定温度，所述温度可将足以熔融二氧化硅颗粒的量的能量转移到二氧化硅颗粒和/或部分熔融的二氧化硅颗粒。
- [0668] 根据本发明的一个优选实施例，转移到坩埚中的能量并非通过使用火焰（如定向到坩埚中或定向到坩埚上的燃烧器火焰）使坩埚或存在于其中的散装材料或两者升温来执行。
- [0669] 如果使用单独组件作为固体表面，则其可以任何方式与二氧化硅颗粒接触，例如通过将所述组件布置在二氧化硅颗粒上；或通过二氧化硅颗粒的细粒之间引入所述组件；或通过坩埚与二氧化硅颗粒之间插入所述组件；或通过其中两种或多种的组合。所述组件可在熔融能量转移之前或期间或之前和期间被加热。
- [0670] 优选地，熔融能量是通过坩埚的内侧转移到二氧化硅颗粒。在此情况下，将坩埚加热到足以使二氧化硅颗粒熔融。坩埚优选地电阻或感应地加热。温暖是从坩埚的外侧转移到内侧。坩埚内侧的固体表面将熔融能量转移到二氧化硅颗粒。
- [0671] 根据本发明的另一优选实施例，熔融能量并非通过气体隔室转移到二氧化硅颗粒。此外，优选地，熔融能量并非通过用火焰焙烧二氧化硅颗粒而转移到二氧化硅颗粒。这些排除的转移能量的方式的实例是从上方引导一或多个燃烧器火焰于熔融坩埚中或到二氧化硅上或两者。
- [0672] 根据本发明第一方面的上文所描述的方法涉及石英玻璃体的制备。
- [0673] 优选地，石英玻璃体具有以下特征中的至少一种，例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征：

- [0674] A]OH含量小于500ppm、例如小于400ppm、尤其优选小于300ppm；
- [0675] B]氯含量小于60ppm、优选小于40ppm、例如小于40ppm或小于2ppm或小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；
- [0676] C]铝含量小于200ppb、例如小于100ppb、尤其优选小于80ppb；
- [0677] D]ODC含量小于 $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 、例如在 $0.1 \cdot 10^{15}$ 到 $3 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选在 $0.5 \cdot 10^{15}$ 到 $2.0 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内；
- [0678] E]不同于铝的金属的金属含量小于1ppm、例如小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；
- [0679] F]粘度($p=1013\text{hPa}$) 在 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.4$ 到 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.9$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.1$ 到 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.2$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=10.5$ 到 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.5$ 范围内；
- [0680] G]以所述石英玻璃体的OH含量A]计,OH含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0681] H]以所述石英玻璃体的氯含量B]计,氯含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0682] I]以所述石英玻璃体的铝含量C]计,铝含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0683] J]折射率均质性小于 10^{-4} ；
- [0684] K]圆柱形；
- [0685] L]钨含量小于1000ppb、例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb,或在1到500ppb或1到300ppb范围内、尤其优选在1到100ppb范围内；
- [0686] M]钼含量小于1000ppb、例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb,或在1到500ppb或1到300ppb范围内、尤其优选在1到100ppb范围内的；
- [0687] 其中ppb和ppm各自以所述石英玻璃体的总重量计。
- [0688] 优选地,石英玻璃体具有小于1000ppb、例如小于500ppb、尤其优选小于100ppb的不同于铝的金属的金属含量,在每种情况下均以石英玻璃体的总重量计。然而,通常,石英玻璃体具有至少1ppb的不同于铝的金属的含量。所述金属例如钠、锂、钾、镁、钙、锶、锆、铜、钼、钛、铁及铬。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子或离子或络合物的一部分存在。
- [0689] 石英玻璃体可包含其它成分。优选地,石英玻璃体包含少于500ppm、例如少于450ppm、尤其优选少于400ppm的其它成分,ppm在每种情况下均以石英玻璃体的总重量计。可能的其它成分是例如碳、氟、碘、溴和磷。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子、离子或络合物的一部分存在。然而,通常,石英玻璃体具有至少1ppb的其它成分的含量。
- [0690] 优选地,石英玻璃体包含少于5ppm、例如少于4.5ppm、尤其优选少于4ppm碳,在每种情况下均以石英玻璃体的总重量计。然而,通常,石英玻璃体具有至少1ppb的碳含量。
- [0691] 优选地,石英玻璃体具有均质分布的OH含量、Cl含量或Al含量。石英玻璃体的均质性的指示可以OH含量、Cl含量或Al含量的标准差表示。标准差是变量(此处为OH含量、氯含量或铝含量)的值从其算术平均值的扩散的量度。为了测量标准差,在至少七个测量位置测量样品中所讨论的组分(例如OH、氯或铝)的含量。
- [0692] 本发明的第二方面是一种可通过根据本发明第一方面的方法获得的石英玻璃体。
- [0693] 优选地,石英玻璃体具有以下特征中的至少一种,例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征：
- [0694] A]OH含量小于500ppm、例如小于400ppm、尤其优选小于300ppm；

- [0695] B] 氯含量小于60ppm、优选小于40ppm、例如小于40ppm或小于2ppm或小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；
- [0696] C] 铝含量小于200ppb、例如小于100ppb、尤其优选小于80ppb；
- [0697] D] ODC含量小于 $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 、例如在 $0.1 \cdot 10^{15}$ 到 $3 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选在 $0.5 \cdot 10^{15}$ 到 $2.0 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内；
- [0698] E] 不同于铝的金属的金属含量小于1ppm、例如小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；
- [0699] F] 粘度($p=1013\text{hPa}$) 在 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.4$ 到 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.9$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.1$ 到 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.2$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=10.5$ 到 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.5$ 范围内；
- [0700] G] 以所述石英玻璃体的OH含量A]计, OH含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0701] H] 以所述石英玻璃体的氯含量B]计, 氯含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0702] I] 以所述石英玻璃体的铝含量C]计, 铝含量标准差不大于10%、优选不大于5%；
- [0703] K] 圆柱形；
- [0704] L] 钨含量小于1000ppb、例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb, 或在1到500ppb或1到300ppb范围内、尤其优选在1到100ppb范围内；
- [0705] M] 钼含量小于1000ppb、例如小于500ppb或小于300ppb或小于100ppb, 或在1到500ppb或1到300ppb范围内、尤其优选在1到100ppb范围内；
- [0706] 其中ppb和ppm各自以所述石英玻璃体的总重量计。
- [0707] 本发明的第三方面是一种制备光导的方法, 其包含以下步骤:
- [0708] A/提供
- [0709] A1/可通过根据本发明第一方面的包含步骤iv.)的方法获得的具有至少一个开口的中空体, 或
- [0710] A2/根据本发明第二方面的石英玻璃体, 其中所述石英玻璃体首先被加工以获得具有至少一个开口的中空体；
- [0711] B/通过所述至少一个开口将一或多个芯棒引入到所述石英玻璃体中以获得前体；
- [0712] C/在温暖处拉伸来自步骤B/的所述前体以获得具有一或多个芯和夹套M1的光导。
- [0713] 步骤A/
- [0714] 步骤A/中提供的石英玻璃体是具有至少一个开口的中空体。步骤A/中提供的石英玻璃体优选由根据本发明第二方面的特征表征。步骤A/中提供的石英玻璃体优选可通过根据本发明第一方面的方法获得, 所述方法包含从所述石英玻璃体制备中空体作为步骤iv.)。尤其优选地, 由此获得的石英玻璃体具有根据本发明第二方面的特征。
- [0715] 步骤B/
- [0716] 通过石英玻璃体的至少一个开口引入一或多个芯棒(步骤B/)。在本发明的情形下, 芯棒意谓经设计以引入到夹套(例如夹套M1)中且经加工以获得光导的物品。芯棒具有石英玻璃的芯。优选地, 芯棒包含石英玻璃的芯和包围芯的夹套层M0。
- [0717] 各芯棒具有经选择以使其适合石英玻璃体的形式。优选地, 芯棒的外部形式对应于石英玻璃体的开口的形式。尤其优选地, 石英玻璃体是管且芯棒是具有圆形截面的棒。
- [0718] 芯棒的直径小于中空体的内径。优选地, 芯棒的直径比中空体的内径小0.1到3mm、例如小0.3到2.5mm或小0.5到2mm或小0.7到1.5mm、尤其优选小0.8到1.2mm。

[0719] 优选地,石英玻璃体的内径与芯棒的直径的比率在2:1到1.0001:1范围内,例如在1.8:1到1.01:1范围内或在1.6:1到1.005:1范围内或在1.4:1到1.01:1范围内,尤其优选在1.2:1到1.05:1范围内。

[0720] 优选地,石英玻璃体内部未被芯棒填充的区域可填充至少一种其它组分,例如二氧化硅粉末或二氧化硅颗粒。

[0721] 还可以将已存在于另一石英玻璃体中的芯棒引入到一个石英玻璃体中。在此情况下,所述另一石英玻璃体的外径小于所述石英玻璃体的内径。引入到石英玻璃体中的芯棒也可存在于两个或多于两个其它石英玻璃体中,例如存在于3或4或5或6个或多于6个其它石英玻璃体中。

[0722] 以这种方式可获得的具有一或多个芯棒的石英玻璃体在下文中将称为“前体”。

[0723] 步骤C/

[0724] 在温暖处拉伸前体(步骤C/)。所获得的产物是具有一或多个芯和至少一个夹套M1的光导。

[0725] 优选地,前体的拉伸是以1到100m/h范围内的速度、例如以2到50m/h或3到30m/h范围内的速度执行。尤其优选地,石英玻璃体的拉伸是以5到25m/h范围内的速度执行。

[0726] 优选地,拉伸是在温暖处在至多2500°C的温度下、例如在1700到2400°C范围内的温度下、尤其优选在2100到2300°C范围内的温度下执行。

[0727] 优选地,将前体传送到烘箱,所述烘箱从外部加热前体。

[0728] 优选地,将前体拉伸直到达成光导的所要厚度。优选地,将前体拉伸至1,000到6,000,000倍长度,例如拉伸至10,000到500,000倍长度或30,000到200,000倍长度,在每种情况下均以步骤A/中提供的石英玻璃体的长度计。尤其优选地,将前体拉伸至100,000到10,000,000倍长度,例如拉伸至150,000到5,800,000倍长度或160,000到640,000倍长度或1,440,000到5,760,000倍长度或1,440,000到2,560,000倍长度,在每种情况下均以步骤A/中提供的石英玻璃体的长度计。

[0729] 优选地,前体的直径通过拉伸以在100到3,500范围内、例如300到3,000或400到800或1,200到2,400或1,200到1,600范围内的倍数减小,在每种情况下均以步骤A/中提供的石英玻璃体的直径计。

[0730] 光导,也称为光波导,可包含适用于传导或引导电磁辐射、尤其光的任何材料。

[0731] 传导或引导辐射意谓使辐射在光导的长度延伸上传播,而没有显著阻塞或辐射强度的衰减。为此,辐射是通过光导的一端耦合到光导中。优选地,光导传导在170到5000nm波长范围内的电磁辐射。优选地,所讨论的波长范围内,通过光导的辐射衰减在0.1到10dB/km范围内。优选地,光导具有至多50Tbit/s的转移速率。

[0732] 光导优选具有大于6m的卷曲参数。在本发明的情形下,卷曲参数意谓以不受外力的自由移动的纤维形式存在的纤维(例如光导或夹套M1)的弯曲半径。

[0733] 光导优选被制得为柔性的。在本发明的情形下,柔性的意谓光导的特征在于20mm或小于20mm、例如10mm或小于10mm、尤其优选小于5mm或更小的弯曲半径。弯曲半径意谓在不使光导断裂的情况下且在不削弱光导传导辐射的能力的情况下可形成的最小半径。在传送到光导中的弯曲部的光衰减大于0.1dB时存在削弱。衰减优选是在1550nm的参考波长下提及。

[0734] 优选地,石英由二氧化硅与少于1重量%其它物质、例如少于0.5重量%其它物质、尤其优选少于0.3重量%其它物质构成,在每种情况下均以石英的总重量计。此外,优选地,以石英的总重量计,石英包含至少99重量%二氧化硅。

[0735] 光导优选具有细长形式。光导的形式由其长度延伸L和其截面Q界定。光导优选沿着其长度延伸L具有圆形外壁。光导的截面Q始终确定于垂直于光导外壁的平面中。如果光导在长度延伸L上是弯曲的,则截面Q确定为垂直于光导外壁上一点处的切线。光导优选具有在0.04到1.5mm范围内的直径 d_L 。光导优选具有在1m到100km范围内的长度。

[0736] 根据本发明,光导包含一或多个芯,例如一个芯或两个芯或三个芯或四个芯或五个芯或六个芯或七个芯或多于七个芯,尤其优选一个芯。优选地,通过光导传导的多于90%、例如多于95%、尤其优选多于98%的电磁辐射是在芯中传导。为了在芯中传输光,适用所述优选的波长范围,其已关于光导给出。优选地,芯的材料是选自自由玻璃或石英玻璃或两者的组合组成的群组,尤其优选为石英玻璃。芯可彼此独立地由相同材料或不同材料制成。优选地,所有芯均由相同材料、尤其优选由石英玻璃制成。

[0737] 各芯具有优选圆形的截面 Q_k 且具有长度为 L_k 的细长形式。一个芯的截面 Q_k 与各个其它芯的截面 Q_k 无关。多个芯的截面 Q_k 可相同或不同。优选地,所有芯的截面 Q_k 均相同。芯的截面 Q_k 始终确定于垂直于芯外壁或光导外壁的平面中。如果芯在长度延伸上是弯曲的,则截面 Q_k 将垂直于芯外壁上一点处的切线。一个芯的长度 L_k 独立于各个其它芯的长度 L_k 。多个芯的长度 L_k 可相同或不同。优选地,所有芯的长度 L_k 均相同。各芯优选具有在1m到100km范围内的长度 L_k 。各芯具有直径 d_k 。一个芯的直径 d_k 独立于各个其它芯的直径 d_k 。多个芯的直径 d_k 可相同或不同。优选地,所有芯的直径 d_k 均相同。优选地,各芯的直径 d_k 在0.1到1000 μm 、例如0.2到100 μm 或0.5到50 μm 、尤其优选1到30 μm 范围内。

[0738] 各芯具有至少一个垂直于芯的最大延伸的折射率分布。“折射率分布”意谓折射率在垂直于芯的最大延伸的方向上恒定或变化。优选的折射率分布对应于同心折射率分布,例如同心折射率轮廓,其中具有最大折射率的第一区域存在于芯的中心处且其由具有较低折射率的另一区域包围。优选地,各芯在其长度 L_k 上仅具有一个折射率分布。一个芯的折射率分布独立于各个其它芯中的折射率分布。多个芯的折射率分布可相同或不同。优选地,所有芯的折射率分布均相同。原则上,一个芯也有可能具有多个不同折射率分布。

[0739] 垂直于芯的最大延伸的各折射率分布具有最大折射率 n_k 。垂直于芯的最大延伸的各折射率分布也可具有其它较低折射率。折射率分布的最低折射率优选比折射率分布的最大折射率 n_k 小不超过0.5。折射率分布的最低折射率优选比折射率分布的最大折射率 n_k 小0.0001到0.15、例如0.0002到0.1、尤其优选0.0003到0.05。

[0740] 优选地,芯具有在1.40到1.60范围内、例如1.41到1.59范围内、尤其优选1.42到1.58范围内的折射率 n_k ,在每种情况下均在 $\lambda_r = 589\text{nm}$ (钠D线)的参考波长、在20 $^{\circ}\text{C}$ 的温度且在正常压力($p = 1013\text{hPa}$)下测量。关于就此而言的其它细节,参见测试方法章节。一个芯的折射率 n_k 独立于各个其它芯的折射率 n_k 。多个芯的折射率 n_k 可相同或不同。优选地,所有芯的折射率 n_k 均相同。

[0741] 优选地,光导的各芯具有在1.9到2.5 g/cm^3 范围内、例如2.0到2.4 g/cm^3 范围内、尤其优选2.1到2.3 g/cm^3 范围内的密度。优选地,芯具有小于100ppb、例如小于20ppb或小于5ppb、尤其优选小于1ppb的残余水分含量,在每种情况下均以芯的总重量计。一个芯的密度

独立于各个其它芯的密度。多个芯的密度可相同或不同。优选地,所有芯的密度均相同。

[0742] 如果光导包含多于一个芯,则各芯独立于其它芯由以上特征表征。所有芯优选均具有相同特征。

[0743] 根据本发明,芯由至少一个夹套M1包围。夹套M1优选在芯的整个长度上包围芯。优选地,夹套M1包围芯的至少95%、例如至少98%或至少99%、尤其优选100%(即芯的整个外壁)的外表面。通常,芯完全被夹套M1包围直到末端(在每种情况下为最后1-5cm)。这用以保护芯免受机械损害。

[0744] 夹套M1可包含折射率低于沿芯的截面 Q_k 的轮廓的至少一个点P的任何材料,包括二氧化硅。优选地,芯的截面 Q_k 的轮廓中的所述至少一个点是处于芯的中心处的点。此外,优选地,芯的截面的轮廓中的点P是芯中具有最大折射率 n_{kmax} 的点。优选地,夹套M1的折射率 n_{M1} 比芯的截面Q的轮廓中的至少一个点处的芯的折射率 n_k 低至少0.0001。优选地,夹套M1的折射率 n_{M1} 比芯的折射率 n_k 低,差值在0.0001到0.5范围内、例如在0.0002到0.4范围内、尤其优选在0.0003到0.3范围内。

[0745] 夹套M1优选具有在0.9到1.599范围内、例如1.30到1.59范围内、尤其优选1.40到1.57范围内的折射率 n_{M1} 。优选地,夹套M1形成具有恒定折射率 n_{M1} 的光导区域。具有恒定折射率的区域意谓折射率与 n_{M1} 的平均值相差不大于0.0001的区域。

[0746] 原则上,光导可包含其它夹套。尤其优选地,所述其它夹套中的至少一个、优选其中若干个或所有夹套的折射率低于各个芯的折射率 n_k 。优选地,光导具有一个或两个或三个或四个或多于四个包围夹套M1的其它夹套。优选地,包围夹套M1的其它夹套的折射率低于夹套M1的折射率 n_{M1} 。

[0747] 优选地,光导具有一个或两个或三个或四个或多于四个包围芯且被夹套M1包围(即定位于芯与夹套M1之间)的其它夹套。此外,优选地,定位于芯与夹套M1之间的其它夹套的折射率高于夹套M1的折射率 n_{M1} 。

[0748] 优选地,折射率从光导的芯到最外层夹套减小。折射率从芯到最外层夹套的减小可逐步发生或连续地发生。折射率的减小可具有不同区段。此外,优选地,折射率可在至少一个区段中为步阶式的且在至少一个其它区段中为连续的。所述步阶可具有相同或不同高度。当然,可将折射率递增的区段配置在折射率递减的区段之间。

[0749] 不同夹套的不同折射率可例如通过掺杂夹套M1、其它夹套和/或芯来设定。

[0750] 视制备芯的方式而定,芯在其制备之后可能已具有第一夹套层M0。直接靠近芯的所述夹套层M0有时也称为整体式夹套层。夹套层M0定位成比夹套M1和所述其它夹套(如果其存在)更接近芯的中间点。夹套层M0通常不起光传导或辐射传导的作用。实际上,夹套层M0更多地用于在辐射传输时使其保持于芯内部。芯中传导的辐射由此优选在从芯到夹套层M0的界面处被反射。所述从芯到夹套层M0的界面优选以折射率的变化表征。夹套层M0的折射率优选低于芯的折射率 n_k 。优选地,夹套层M0包含与芯相同的材料,但由于掺杂或由于添加剂而具有低于芯的折射率。

[0751] 根据本发明,至少夹套M1是由二氧化硅制成且具有至少一种、优选若干或所有的以下特征:

[0752] a) OH含量小于10ppm、例如小于5ppm、尤其优选小于1ppm;

[0753] b) 氯含量小于60ppm、优选小于40ppm、例如小于20ppm或小于2ppm、尤其优选小于

0.5ppm;

[0754] c) 铝含量小于200ppb、优选小于100ppb、例如小于80ppb、尤其优选小于60ppb;

[0755] d) ODC含量小于 $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 、例如在 $0.1 \cdot 10^{15}$ 到 $3 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选在 $0.5 \cdot 10^{15}$ 到 $2.0 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ 范围内;

[0756] e) 不同于铝的金属的金属含量小于1ppm、例如小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm;

[0757] f) 粘度 ($p=1013\text{hPa}$) 在 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.4$ 到 $\log_{10}(\eta(1250^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.9$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.1$ 到 $\log_{10}(\eta(1300^\circ\text{C})/\text{dPas})=12.2$ 和/或 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=10.5$ 到 $\log_{10}(\eta(1350^\circ\text{C})/\text{dPas})=11.5$ 范围内;

[0758] g) 卷曲参数大于6m;

[0759] h) 以夹套M1的OH含量a)计,OH含量标准差不大于10%、优选不大于5%;

[0760] i) 以夹套M1的氯含量b)计,氯含量标准差不大于10%、优选不大于5%;

[0761] j) 以夹套M1的铝含量c)计,铝含量标准差不大于10%、优选不大于5%;

[0762] k) 折射率均质性小于 $1 \cdot 10^{-4}$;

[0763] l) 转变点 T_g 在1150到1250°C范围内、尤其优选1180到1220°C范围内,

[0764] 其中ppb和ppm各自以夹套M1的总重量计。

[0765] 优选地,夹套具有小于 $1 \cdot 10^{-4}$ 的折射率均质性。折射率均质性指示以样品中所测量的所有折射率的平均值计,样品(例如夹套M1或石英玻璃体)的各位置处折射率的最大偏差。为了测量平均值,在至少七个测量位置测量折射率。

[0766] 优选地,夹套M1具有小于1000ppb、例如小于500ppb、尤其优选小于100ppb的不同于铝的金属的金属含量,在每种情况下均以夹套M1的总重量计。然而,通常,夹套M1具有至少1ppb的不同于铝的金属的含量。所述金属例如钠、锂、钾、镁、钙、锶、锆、铜、钼、钛、铁及铬。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子或离子或络合物的一部分存在。

[0767] 夹套M1可包含其它成分。优选地,夹套包含少于500ppm、例如少于450ppm、尤其优选少于400ppm的其它成分,ppm在每种情况下均以夹套M1的总重量计。可能的其它成分例如碳、氟、碘、溴及磷。其可例如以元素形式、以离子形式、或作为分子、离子或络合物的一部分存在。然而,通常,夹套M1具有至少1ppb的其它成分的含量。

[0768] 优选地,夹套M1包含少于5ppm、例如少于4ppm或少于3ppm、尤其优选少于2ppm的碳,在每种情况下均以夹套M1的总重量计。然而,通常,夹套M1具有至少1ppb的碳含量。

[0769] 优选地,夹套M1具有均质分布的OH含量、Cl含量或Al含量。

[0770] 在光导的一个优选实施例中,夹套M1以重量计贡献至少80重量%、例如至少85重量%、尤其优选至少90重量%,在每种情况下均以夹套M1和芯的总重量计。优选地,夹套M1以重量计贡献至少80重量%、例如至少85重量%、尤其优选至少90重量%,在每种情况下均以夹套M1、芯和位于夹套M1与芯之间的其它夹套的总重量计。优选地,夹套M1以重量计贡献至少80重量%、例如至少85重量%、尤其优选至少90重量%,在每种情况下均以光导的总重量计。

[0771] 优选地,夹套M1具有在 2.1 到 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、尤其优选 2.18 到 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0772] 另一方面涉及一种光导,其可通过一种包含以下步骤的方法获得:

[0773] A/提供

[0774] A1/可通过根据本发明第一方面的包含步骤iv.)的方法获得的具有至少一个开口的中空体,或

[0775] A2/根据本发明第二方面的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得具有至少一个开口的中空体;

[0776] B/通过所述至少一个开口将一或多个芯棒引入到所述石英玻璃体中以获得前体;

[0777] C/在温暖处拉伸步骤B/的所述前体以获得具有一或多个芯和夹套M1的光导。

[0778] 步骤A/、B/及C/优选由在本发明的第三方面的情形下所描述的特征表征。

[0779] 光导优选由在本发明的第三方面的情形下所描述的特征表征。

[0780] 本发明的第四方面涉及一种制备照明体的方法,其包含以下步骤:

[0781] (i) 提供

[0782] (i-1) 可通过根据本发明第一方面的包含步骤iv.)的方法获得的具有至少一个开口的中空体;或

[0783] (i-2) 根据本发明第二方面的石英玻璃体,其中所述石英玻璃体首先被加工以获得中空体;

[0784] (ii) 任选地将所述中空体与电极装配;

[0785] (iii) 用气体填充所述中空体。

[0786] 步骤(i)

[0787] 在步骤(i)中,提供中空体。步骤(i)中提供的中空体包含至少一个开口,例如一个开口或两个开口或三个开口或四个开口,尤其优选一个开口或两个开口。

[0788] 优选地,在步骤(i)中提供可通过根据本发明第一方面的包含步骤iv.)的方法获得的具有至少一个开口的中空体(步骤(i-1))。优选地,中空体具有在本发明的第一或第二方面的情形下所描述的特征。

[0789] 优选地,在步骤(i)中提供可获自根据本发明第二方面的石英玻璃体的中空体(步骤(i-2))。关于加工根据本发明第二方面的石英玻璃体以获得中空体,存在许多可能性。

[0790] 优选地,具有两个开口的中空体可类似于本发明第一方面的步骤iv.)从石英玻璃体形成。

[0791] 加工石英玻璃体以获得具有开口的中空体原则上可通过所属领域技术人员已知且适用于制备具有开口的玻璃中空体的任何方法执行。例如,包含压制、吹制、抽吸或其组合的方法是适合的。也可以通过封闭一个开口(例如通过熔融闭塞)从具有两个开口的中空体形成具有一个开口的中空体。

[0792] 所获得的中空体优选具有在本发明的第一和第二方面的情形下所描述的特征。

[0793] 中空体由优选以包含在98到100重量%的范围、例如99.9到100重量%的范围、尤其优选100重量%二氧化硅的材料制成,在每种情况下均以中空体的总重量计。

[0794] 制备中空体的材料优选具有至少一种、优选若干、例如两种或优选所有的以下特征:

[0795] HK1.以中空体的总重量计,二氧化硅含量优选大于95重量%、例如大于97重量%、尤其优选大于99重量%;

[0796] HK2.密度在2.1到2.3g/cm³范围内、尤其优选2.18到2.22g/cm³范围内;

[0797] HK3.以中空体内部产生的光的量计,在350到750nm可见光范围内的至少一个波长

下的透光率在10到100%范围内、例如30到99.99%范围内、尤其优选50到99.9%范围内；

[0798] HK4.OH含量小于500ppm、例如小于400ppm、尤其优选小于300ppm；

[0799] HK5.氯含量小于60ppm、优选小于40ppm、例如小于40ppm或小于2ppm或小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；

[0800] HK6.铝含量小于200ppb、例如小于100ppb、尤其优选小于80ppb；

[0801] HK7.碳含量小于5ppm、例如小于4.5ppm、尤其优选小于4ppm；

[0802] HK8.ODC含量小于 $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ ；

[0803] HK9.不同于铝的金属的金属含量小于1ppm、例如小于0.5ppm、尤其优选小于0.1ppm；

[0804] HK10.粘度($p=1013\text{hPa}$) 在 $\log_{10}\eta(1250^\circ\text{C})=11.4$ 到 $\log_{10}\eta(1250^\circ\text{C})=12.9$ 和/或 $\log_{10}\eta(1300^\circ\text{C})=11.1$ 到 $\log_{10}\eta(1350^\circ\text{C})=12.2$ 和/或 $\log_{10}\eta(1350^\circ\text{C})=10.5$ 到 $\log_{10}\eta(1350^\circ\text{C})=11.5$ 范围内；

[0805] HK11.转变点 T_g 在1150到1250°C范围内、尤其优选1180到1220°C范围内；

[0806] 其中ppm和ppb各自以中空体的总重量计。

[0807] 步骤(ii)

[0808] 优选地,步骤(i)的中空体在用气体填充之前与电极、优选两个电极装配。优选地,电极连接到电流的来源。优选地,电极连接到照明体插口。

[0809] 电极的材料优选地选自金属的群组。原则上,电极材料可选自在照明体的操作条件下不会氧化、腐蚀、熔融或以其它方式损害其形式或作为电极时的电导率的任何金属。电极材料优选地选自自由铁、钼、铜、钨、铈、金及铂组成的群组或选自其中的至少两种,钨、钼或铈是优选的。

[0810] 步骤(iii)

[0811] 用气体填充在步骤(i)中提供且在步骤(ii)中任选地与电极装配的中空体。

[0812] 填充可以所属领域技术人员已知且适用于填充的任何方法执行。优选地,气体是通过至少一个开口馈入到中空体中。

[0813] 优选地,中空体在用气体填充之前抽真空,优选抽真空到小于2毫巴的压力。通过随后引入气体,用气体填充中空体。可重复这些步骤以便减少空气杂质、尤其氧气。优选地,重复这些步骤至少两次、例如至少三次或至少四次、尤其优选至少五次直到其它气体杂质(如空气,尤其氧气)的量足够低。此工序对于填充具有一个开口的中空体而言是尤其优选的。

[0814] 在包含两个或多于两个开口的中空体中,中空体优选是通过一个开口填充。在用气体填充之前中空体中存在的空气可通过至少一个其它开口离开。气体被馈入到中空体直到其它气体杂质(如空气,尤其氧气)的量足够低。

[0815] 优选地,中空体是用惰性气体,或用两种或多于两种惰性气体的组合填充,例如用氮气、氦气、氖气、氩气、氙气、氪气或其中两种或多于两种的组合填充,尤其优选用氦气、氩气或氮气和氩气的组合填充。用于照明体的中空体的更优选的填充材料是氦和汞。

[0816] 优选地,中空体在填充气体之后封闭,以使得在进一步加工期间气体不会离开、在进一步加工期间无空气从外部进入或两种情况皆有。封闭可通过熔融或置放帽盖来执行。适合帽盖是例如石英玻璃帽盖(其例如熔融到中空体上)或照明体插口。优选地,中空体是

通过熔融来封闭。

[0817] 根据本发明第四方面的照明体包含中空体和任选地电极。照明体优选具有至少一种、例如至少两种或至少三种或至少四种、尤其优选至少五种以下特征：

[0818] i. 体积在 0.1cm^3 到 10m^3 范围内、例如在 0.3cm^3 到 8m^3 范围内、尤其优选在 0.5cm^3 到 5m^3 范围内；

[0819] ii. 长度在1mm到100m范围内、例如在3mm到80m范围内、尤其优选在5mm到50m范围内；

[0820] iii. 辐射角在 2 到 360° 范围内、例如在 10 到 360° 范围内、尤其优选在 30 到 360° 范围内；

[0821] iv. 光辐射在145到4000nm波长范围内、例如在150到450nm或800到4000nm范围内、尤其优选在160到280nm范围内；

[0822] v. 功率在1mW到100kW范围内、尤其优选在1kW到100kW范围内或在1到100W范围内。

[0823] 另一方面涉及一种可通过包含以下步骤的方法获得的照明体：

[0824] (i) 提供：

[0825] (i-1) 可通过根据本发明第一方面的包含步骤iv.)的方法获得的具有至少一个开口的中空体；或

[0826] (i-2) 根据本发明第二方面的石英玻璃体，其中所述石英玻璃体首先被加工以获得中空体；

[0827] (ii) 任选地将所述中空体与电极装配；

[0828] (iii) 用气体填充所述中空体。

[0829] 步骤(i)、(ii)和(iii)优选由在第四方面的情形下所描述的特征表征。

[0830] 照明体优选由在第四方面的情形下所描述的特征表征。

[0831] 本发明的第五方面涉及一种制备成型体的方法，其包含以下步骤：

[0832] (1) 提供根据本发明的第一或第二方面的石英玻璃体；

[0833] (2) 使所述石英玻璃体成型以获得所述成型体。

[0834] 步骤(1)中提供的石英玻璃体是根据本发明第二方面或可通过根据本发明第一方面的方法获得的石英玻璃体。优选地，所提供的石英玻璃体具有本发明的第一或第二方面的特征。

[0835] 步骤(2)

[0836] 为了形成步骤(1)中提供的石英玻璃体，原则上所属领域技术人员已知且适用于形成石英玻璃的任何方法都是可能的。优选地，如在本发明的第一、第三和第四方面的情形下所描述形成石英玻璃体以获得成型体。此外，优选地，成型体可通过玻璃吹制者已知的技术成型。

[0837] 成型体原则上可呈可从石英玻璃成型的任何形状。优选的成型体是例如：

[0838] -具有至少一个开口的中空体，如圆底烧瓶和立式烧瓶，

[0839] -用于所述中空体的夹具和帽盖，

[0840] -开放式制品，如碗和舟(晶片载体)，

[0841] -开放式或可封闭配置的坩埚，

[0842] -板片和窗，

- [0843] -比色管，
- [0844] -管和中空圆柱，例如反应管、截面管、立方体腔室，
- [0845] -棒、杆和块，例如呈圆形或角形、对称或不对称形式，
- [0846] -在一端或两端封闭的管和中空圆柱，
- [0847] -圆顶和钟状物，
- [0848] -凸缘，
- [0849] -透镜和棱镜，
- [0850] -彼此焊接的部件，
- [0851] -弯曲部件，例如凸面或凹面表面和板片，弯曲棒和管。
- [0852] 根据一个优选实施例，成型体可在成型之后进行处理。为此，原则上结合本发明的第一方面所描述的适用于后处理石英玻璃体的所有方法都是可能的。优选地，成型体可机械加工，例如通过钻削、珩磨、外部研磨、减小尺寸或拉伸进行机械加工。
- [0853] 另一方面涉及一种可通过包含以下步骤的方法获得的成型体：
- [0854] (1) 提供根据本发明的第一或第二方面的石英玻璃体；
- [0855] (2) 使所述石英玻璃体成型以获得所述成型体。
- [0856] 步骤(1)和(2)优选由在第五方面的情形下所描述的特征表征。
- [0857] 成型体优选由在第五方面的情形下所描述的特征表征。

附图说明

- [0858] 图1流程图(制备石英玻璃体的方法)
- [0859] 图2流程图(制备二氧化硅颗粒I的方法)
- [0860] 图3流程图(制备二氧化硅颗粒II的方法)
- [0861] 图4流程图(制备光导的方法)
- [0862] 图5流程图(制备照明体的方法)
- [0863] 图6烘箱中的悬挂式坩埚的示意图
- [0864] 图7烘箱中的立式坩埚的示意图
- [0865] 图8具有冲洗环的坩埚的示意图
- [0866] 图9喷雾塔的示意图
- [0867] 图10光导的截面的示意图
- [0868] 图11光导的视图的示意图
- [0869] 图12具有露点测量装置的坩埚的示意图
- [0870] 图13气压烧结烘箱(GDS烘箱)的示意图
- [0871] 图14流程图(制备成型体的方法)

具体实施方式

- [0872] 图1制备石英玻璃体
- [0873] 图1展示根据本发明制备石英玻璃体的方法100的流程图，其含有步骤101到104。在第一步骤101中，提供二氧化硅颗粒。在第二步骤102中，从二氧化硅颗粒制造玻璃熔体。
- [0874] 优选地，将可引入到烘箱中且从烘箱移出的模具用于熔融。所述模具通常由石墨

制成。其向浇铸物件提供阴性形式。在步骤103中使二氧化硅颗粒填充到模具中且首先在模具中熔融。随后,通过冷却熔体在同一模具中形成石英玻璃体。随后使其从模具脱离且例如在任意的步骤104中进一步加工。此工序是不连续的。熔体的形成优选是在减压下、尤其在真空中执行。此外,在步骤103期间有可能间歇地向烘箱馈入还原性含氢气气氛。

[0875] 在另一工序中,优选利用悬挂式或立式坩埚。熔融优选是在还原性含氢气气氛中执行。在第三步骤103中,形成石英玻璃体。石英玻璃体的形成优选是通过从坩埚移出至少一部分玻璃熔体并冷却来执行。所述移出优选是通过坩埚下端的喷嘴执行。在此情况下,石英玻璃体的形式可由喷嘴的设计确定。以这种方式,例如,可获得实心体。例如,如果喷嘴另外具有芯轴,则获得中空体。制备石英玻璃体的方法的这一实例和尤其步骤103优选是连续地执行。在第四步骤104中,对石英玻璃体进行后处理。此类后处理可以用化学物质处理、在高温下处理或机械处理。在任意的步骤105中,可从实心石英玻璃体形成中空体。

[0876] 图2制备二氧化硅颗粒I

[0877] 图2展示制备二氧化硅颗粒I的方法200的流程图,其含有步骤201、202和203。在第一步骤201中,提供二氧化硅粉末。二氧化硅粉末优选获自含硅材料(例如硅氧烷、硅醇盐或硅卤化物)在热解方法中转化为二氧化硅的合成方法。在第二步骤202中,使二氧化硅粉末与液体、优选与水混合以获得浆液。在第三步骤203中,使浆液中所含有的二氧化硅转变为二氧化硅颗粒。造粒是通过喷雾造粒执行。为此,将浆液通过喷嘴喷雾到喷雾塔中并干燥以获得细粒,其中喷嘴与浆液之间的接触表面包含玻璃或塑料。

[0878] 图3制备二氧化硅颗粒II

[0879] 图3展示制备二氧化硅颗粒II的方法300的流程图,其含有步骤301、302、303和304。步骤301、302和303对应于根据图2的步骤201、202和203进行。在步骤304中,加工在步骤303中获得的二氧化硅颗粒I以获得二氧化硅颗粒II。这优选通过使二氧化硅颗粒I在含氯气氛中升温来执行。

[0880] 图4制备光导

[0881] 图4展示制备光导的方法的流程图,其含有步骤401、403和404以及任意的步骤402。在第一步骤401中,提供石英玻璃体、优选根据方法100制备的石英玻璃体。这种石英玻璃体可为实心或中空石英玻璃体。在第二步骤402中,对应于步骤104,从步骤401中提供的实心石英玻璃体形成中空石英玻璃体。在第三步骤403中,将一个或多个芯棒引入到中空中。在第四步骤404中,加工装配有一个或多个芯棒的石英玻璃体以获得光导。为此,装配有一个或多个芯棒的石英玻璃体优选通过升温而软化并经拉伸直到达成光导的所要厚度。

[0882] 图5制备照明体

[0883] 图5展示制备照明体的方法的流程图,其含有步骤501、503和504以及任意的步骤502。在第一步骤501中,提供石英玻璃体、优选根据方法100制备的石英玻璃体。这种石英玻璃体可为实心或中空石英玻璃体。如果步骤501中提供的石英玻璃体是实心的,则对应于步骤104,任意地在第二步骤502中使其成型以获得中空石英玻璃体。在任意的第三步骤中,将中空石英玻璃体与电极装配。在第四步骤504中,用气体、优选氩气、氦气、氙气或其组合填充中空石英玻璃体。优选地,首先提供实心石英玻璃体(501)、使其成型以获得中空体(502)、将其与电极装配(503)以及用气体填充(504)。

[0884] 图6烘箱中的悬挂式坩埚

[0885] 在图6中,展示具有悬挂式坩埚的烘箱800的优选实施例。坩埚801以悬挂式配置于烘箱800中。坩埚801在其上部区域中具有吊架组件802,以及固体入口803和作为出口的喷嘴804。坩埚801通过固体入口803经二氧化硅颗粒805填充。在操作中,二氧化硅颗粒805存在于坩埚801的上部区域中,而玻璃熔体806存在于坩埚的下部区域中。坩埚801可通过配置于坩埚壁810外侧上的加热元件807加热。烘箱还在加热元件807与烘箱的外壁808之间具有绝热层809。绝热层809与坩埚壁810中间的空间可经气体填充且为此目的,具有气体入口811和气体出口812。石英玻璃体813可通过喷嘴804从烘箱移出。

[0886] 图7烘箱中的立式坩埚

[0887] 在图7中,展示具有立式坩埚的烘箱900的优选实施例。坩埚901以立式配置于烘箱900中。坩埚901具有站立区域902、固体入口903和作为出口的喷嘴904。坩埚901通过入口903经二氧化硅颗粒905填充。在操作中,二氧化硅颗粒905存在于坩埚的上部区域中,而玻璃熔体906存在于坩埚的下部区域中。坩埚可通过配置于坩埚壁910外侧上的加热元件907加热。烘箱还在加热元件907与外壁908之间具有绝热层909。绝热层909与坩埚壁910中间的空间可经气体填充且为此目的,具有气体入口911和气体出口912。石英玻璃体913可通过喷嘴904从坩埚901移出。

[0888] 图8具有气帘的坩埚

[0889] 图8中展示坩埚1000的优选实施例。坩埚1000具有固体入口1001和作为出口的喷嘴1002。坩埚1000通过固体入口1001经二氧化硅颗粒1003填充。在操作中,二氧化硅颗粒1003以静止锥1004形式存在于坩埚1000的上部区域中,而玻璃熔体1005存在于坩埚的下部区域中。坩埚1000可经气体填充。其具有气体入口1006和气体出口1007。气体入口是安装在二氧化硅颗粒上方的坩埚壁上的冲洗环。坩埚内部的气体通过接近于熔融水平面和/或静止锥上方、靠近坩埚壁的冲洗环(此处未展示气体馈入)释放,且沿以环形式配置在坩埚1000的盖1008中的气体出口1007的方向流动。以这种方式产生的气流1010沿坩埚壁移动并将其浸没。石英玻璃体1009可通过喷嘴1002从坩埚1000移出。

[0890] 图9喷雾塔

[0891] 图9中展示用于对二氧化硅喷雾造粒的喷雾塔1100的优选实施例。喷雾塔1100包含给料端1101,含有二氧化硅粉末和液体的加压浆液通过所述给料端馈入到喷雾塔中。在管线的末端是喷嘴1102,浆液通过所述喷嘴以精细扩散的分布形式引入到喷雾塔中。优选地,喷嘴向上倾斜,以使得浆液沿喷嘴方向以精细液滴形式喷雾到喷雾塔中,且随后在重力影响下以弧形落下。在喷雾塔的上端存在气体入口1103。通过经由气体入口1103引入气体,气流沿与浆液从喷嘴1102离开方向相反的方向产生。喷雾塔1100还包含筛检装置1104和筛分装置1105。小于规定粒度的粒子是通过筛检装置1104提取并通过排出口1106移出。筛检装置1104的提取强度可被配置成对应于待提取的粒子的粒度。大于规定粒度的粒子通过筛分装置1105筛分出来并通过排出口1107移出。筛分装置1105的筛透过率可经选择以对应于待筛分出的粒度。剩余粒子(具有所要粒度的二氧化硅颗粒)是通过出口1108移出。

[0892] 图10光导的截面

[0893] 图10中展示根据本发明的光导1200的示意性截面,所述光导具有芯1201和包围芯1201的夹套M1 1202。

[0894] 图11光导的俯视图

[0895] 图11示意性地展示具有光缆结构的光导1300的俯视图。为了表示芯1301和围绕芯1301的夹套M1 1302的配置,一部分芯1301展示为不具有夹套M1 1302。然而,典型地,芯1301在其整个长度上均由夹套M1 1302包覆。

[0896] 图12露点测量

[0897] 图12展示坩埚1400的优选实施例。坩埚具有固体入口1401和出口1402。在操作中,二氧化硅颗粒1403以静止锥1404形式存在于坩埚1400的上部区域中,而玻璃熔体1405存在于坩埚的下部区域中。坩埚1400具有气体入口1406和气体出口1407。气体入口1406和气体出口1407配置在二氧化硅颗粒1403的静止锥1404上方。气体出口1406包含气体料管线1408和测量离开气体的露点的装置1409。装置1409包含露点镜式湿度计(此处未展示)。坩埚与测量露点的装置1409之间的分隔可变化。石英玻璃体1410可通过坩埚1400的出口1402移出。

[0898] 图15 GDS烘箱

[0899] 图15展示适用于真空烧结方法、气压烧结方法并且尤其是其组合的烘箱1500的优选实施例。烘箱从外部向内具有耐压夹套1501和绝热层1502。由此封围的空间,称为烘箱内部,可通过气体给料端1504馈送气体或气体混合物。此外,烘箱内部具有气体出口1505,气体可通过所述气体出口移出。根据气体给料端1504与1505处气体移出之间的气体输送平衡,可在烘箱1500的内部产生过压、真空或是气体流。此外,在烘箱内部1500存在加热元件1506。这些加热元件通常安装在绝热层1502上(此处未展示)。为了保护熔体材料免受污染,在烘箱内部存在所谓的“衬垫”1507,其将烘箱室1503与加热元件1506分隔开。具有待熔融材料1509的模具1508可引入到烘箱室1503中。模具1508可在一侧打开(此处展示)或可完全封围熔体材料1509(未展示)。

[0900] 图16制备成型体

[0901] 图16展示制备成型体的方法的流程图,其含有步骤1601和1602。在第一步骤1601中,提供石英玻璃体、优选根据方法100制备的石英玻璃体。这种石英玻璃体可为实心或中空体石英玻璃体。在第二步骤1602中,从步骤1601中提供的实心石英玻璃体形成成型体。

[0902] 测试方法

[0903] a. 假定温度

[0904] 假定温度是通过拉曼光谱分析(Raman spectroscopy),使用约 606cm^{-1} 下的拉曼散射强度来测量。工序和分析描述于弗莱德尔(Pfleiderer)等人:“具有不同的热历史和化学计量的熔融二氧化硅中紫外线诱导的210nm吸收带(The UV-induced 210nm absorption band in fused Silica with different thermal history and stoichiometry)”;非结晶固体杂志(Journal of Non-Crystalline Solids),第159卷(1993),第145-153页的稿件中。

[0905] b. OH含量

[0906] 玻璃的OH含量是通过红外光谱分析来测量。利用D.M.多德和D.M.弗雷泽(D.M.Dodd&D.M.Fraser)“光学测定熔融二氧化硅中的OH(Optical Determinations of OH in Fused Silica)”(J.A.P.37,3991(1966))的方法。替代其中所提及的装置,利用FTIR光谱仪(傅立叶变换(Fourier transform)红外光谱仪,珀金埃尔默(Perkin Elmer)的现行

System2000)。对光谱的分析原则上可对约 3670cm^{-1} 下的吸收带或约 7200cm^{-1} 下的吸收带执行。带的选择是基于通过OH吸收的透射率损失在10与90%之间来进行。

[0907] c. 缺氧中心 (Oxygen Deficiency Centers, ODC)

[0908] 在定量检测中, ODC (I) 吸收是在 165nm 下, 通过测量透射率, 以粗度在 $1\text{-}2\text{mm}$ 之间的探针, 使用美国麦克弗森公司 (McPherson, Inc. (USA)) 的VUVAS 2000型真空UV光谱仪测量。

[0909] 则:

[0910] $N = \alpha / \sigma$

[0911] 其中

[0912] $N = \text{缺陷浓度} [1/\text{cm}^3]$

[0913] $\alpha = \text{ODC (I) 带的光学吸收} [1/\text{cm}, \text{基线e}]$

[0914] $\sigma = \text{有效截面} [\text{cm}^2]$

[0915] 其中有效截面设定为 $\sigma = 7.5 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ (来自L. 斯库贾 (L. Skuja), “颜色中心和其在玻璃态 SiO_2 中的转变 (Color Centers and Their Transformations in Glassy SiO_2)”, 暑期学校讲座“光学波导和玻璃的光敏性 (Photosensitivity in optical Waveguides and glasses)”, 1998年7月13-18日, 瑞士维茨瑙 (Vitznau, Switzerland))。

[0916] d. 元素分析

[0917] d-1) 将固体样品碾碎。随后, 通过以下方式清洁约 20g 样品: 将其引入到耐HF的容器中, 用HF完全覆盖, 且在 100°C 下热处理一小时。在冷却之后, 丢弃酸并用高纯度水清洁样品数次。随后, 在干燥箱中干燥容器和样品。

[0918] 随后, 称取约 2g 固体样品 (如上述的清洁过的碾碎材料; 无预处理的粉尘等) 放到耐HF的萃取容器中并溶解于 15ml HF (50重量%) 中。将萃取容器封闭并在 100°C 下热处理直到样品完全溶解。随后, 打开萃取容器且在 100°C 下进一步热处理, 直到溶液完全蒸发。同时, 用 15ml 高纯度水填充萃取容器3次。将 1ml HNO_3 引入到萃取容器中, 以便溶解分离的杂质并用高纯度水填充到 15ml 。样品溶液随后准备好。

[0919] d-2) ICP-MS/ICP-OES测量

[0920] 根据预期元素浓度而利用OES抑或MS。典型地, MS的测量值是 1ppb , 且OES的测量值是 10ppb (在每种情况下均以所称重量样品计)。根据装置制造商 (ICP-MS: 安捷伦 (Agilent) 7500ce; ICP-OES: 珀金埃尔默7300DV) 的规定且使用经认证的校准用参考液体, 用所述测量装置测量元素浓度。随后以探针的初始重量 (2g) 计, 转化通过所述装置测量的溶液 (15ml) 中的元素浓度。

[0921] 注意: 应记住, 为了测量所讨论的元素浓度, 酸、容器、水和装置必须足够纯。这可通过萃取不具有石英玻璃的空白样品来检查。

[0922] 以下元素是以这种方式测量: Li、Na、Mg、K、Ca、Fe、Ni、Cr、Hf、Zr、Ti、(Ta)、V、Nb、W、Mo、Al。

[0923] d-3) 如上文所描述执行以液体形式存在的样品的测量, 其中省略根据步骤d-1) 的样品制备。将 15ml 液体样品引入到萃取烧瓶中。无需进行以初始样品重量计的转化。

[0924] e. 测定液体的密度

[0925] 为了测量液体的密度, 称取精确规定体积的液体放到测量装置中, 所述测量装置对液体和其成分为惰性的, 其中测量所述容器的空重量和填充后重量。密度以所述两个重

量测量值之间的差值除以所引入液体的体积给出。

[0926] f. 氟离子测定

[0927] 将15g石英玻璃样品碾碎且通过在70℃下在硝酸中处理来清洁。随后将样品用高纯度水洗涤数次,且随后干燥。称取2g样品放到镍坩锅中并用10g Na₂CO₃和0.5g ZnO覆盖。将坩锅用Ni盖封闭并在1000℃下烘烤一小时。随后将镍坩锅用水填充并使其沸腾直到熔体滤饼完全溶解。将溶液转移到200ml测量烧瓶并用高纯度水填充到200ml。在使未溶解成分沉降之后,取30ml且转移到100ml测量烧瓶,添加0.75ml冰乙酸和60ml TISAB并用高纯度水填满。将样品溶液转移到150ml玻璃烧杯。

[0928] 通过适用于预期浓度范围的离子敏感(氟离子)电极和显示装置(此处为氟离子选择性电极和参考电极F-500与R503/D,连接到pMX 3000/pH/ION,来自科学技术工厂有限公司(Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH)),如制造商所说明的,执行样品溶液中氟离子含量的测量。用溶液中的氟离子浓度、稀释倍数和样品重量,计算石英玻璃中的氟离子浓度。

[0929] g. 测定氯 (>=50ppm)

[0930] 将15g石英玻璃样品碾碎且通过在约70℃下用硝酸处理来清洁。随后,将样品用高纯度水冲洗数次,且随后干燥。随后将2g样品填充到用于压力容器的PTFE插入物中,用15ml NaOH(c=10mol/l)溶解,用PTFE盖封闭并置放于压力容器中。将其封闭且在约155℃下热处理24小时。在冷却之后,将PTFE插入物移出并将溶液完全转移到100ml测量烧瓶。添加10ml HNO₃(65重量%)和15ml乙酸盐缓冲液,使其冷却并用高纯度水填充到100ml。将样品溶液转移到150ml玻璃烧杯。样品溶液的pH值在5与7之间的范围内。

[0931] 通过适用于预期浓度范围的离子敏感(氯离子)电极和显示装置(此处为Cl-500型电极和R-503/D型参考电极,连接到pMX 3000/pH/ION,来自科学技术工厂有限公司),如制造商所说明的,执行样品溶液中氯离子含量的测量。

[0932] h. 氯含量 (<50ppm)

[0933] 石英玻璃中<50ppm达到0.1ppm的氯含量是通过中子活化分析(NAA)来测量。为此,从所研究的石英玻璃体取3个直径为3mm且长度为1cm的钻孔。将其送到研究机构进行分析(德国美因茨的约翰内斯古腾堡大学(Johannes-Gutenberg University in Mainz, Germany)的核化学研究所)。为了排除样品受氯污染,在测量之前直接在HF浴中对样品彻底清洁。每个孔测量数次。结果和钻孔随后由研究机构送回。

[0934] i. 光学性质

[0935] 石英玻璃样品的透射率是用来自珀金埃尔默的商业光栅-或FTIR-光谱仪(Lambda900[190-3000nm]或System 2000[1000-5000nm])测量。由所需测量范围确定选择哪一种。

[0936] 为了测量绝对透射率,在平行平面上对样品体抛光(表面粗糙度RMS<0.5nm)并通过超声波处理,清除掉表面的所有残余物。样品厚度为1cm。在归因于杂质、掺杂剂等的预期强透射损失的情况下,可选择更厚或更薄样品以便保持在所述装置的测量范围内。选择样品厚度(测量长度),在所述样品厚度下仅产生轻微伪影(由于辐射通过样品)且同时测量到足够检测的效应。

[0937] 测量不透明度时,将样品置放于积分球之前。使用所测量的透射率值T根据下式计

算不透明度： $0=1/T=I_0/I$ 。

[0938] j. 管或棒中的折射率和折射率分布

[0939] 管/棒的折射率分布可通过约克科技有限公司 (York Technology Ltd.) 的 Preform Profiler P102或P104表征。为此,将棒置放于测量腔室中,腔室紧闭。随后以浸油填充测量腔室,所述浸油在633nm测试波长下的折射率极类似于最外玻璃层在633nm下的折射率。激光束随后穿过测量腔室。在测量腔室后面(沿辐射的方向)安装有测量偏向角(进入所述测量腔室的辐射与离开所述测量腔室的辐射相比)的检测器。在假定所述棒的折射率分布具径向对称下,可通过逆阿贝尔变换(inverse Abel transformation)重现直径上的折射率分布。这些计算是通过装置制造商约克的软件执行。

[0940] 样品的折射率类似于上文描述用约克科技有限公司的Preform Profiler P104测量。在各向同性样品的情况下,折射率分布的测量仅给出一个值,即折射率。

[0941] k. 碳含量

[0942] 二氧化硅颗粒和二氧化硅粉末的表面碳含量的定量测量是用来自美国力可公司 (Leco Corporation, USA) 的碳分析仪RC612,通过用氧气使所有表面碳污染物(除SiC之外)完全氧化以获得二氧化碳来执行。为此,称取4.0g样品并引入到碳分析仪的石英玻璃盘中。将样品浸润于纯氧气中并加热到900℃维持180秒。所形成的CO₂是通过碳分析仪的红外检测器测量。在这些测量条件下,检测极限处于≤1ppm(重量ppm)碳。

[0943] 适用于这项使用以上所提及的碳分析仪的分析方法的石英玻璃舟可于实验室供应市场获得(在本发明的情况下获自德国杜塞尔多夫福勒街21, D-40235的戴斯理拉伯汗德尔(Deslis Laborhandel, Flurstraße 21, D-40235 Dusseldorf (Germany)),作为力可分析仪(力可编号781-335)的消耗品,戴斯理编号LQ-130XL。这种舟具有约25mm/60mm/15mm的宽度/长度/高度尺寸。石英玻璃舟用样品材料填充到其高度的一半。对于二氧化硅粉末,可达到1.0g样品材料的样品重量。检测下限则为<1重量ppm碳。在相同舟中,就相同填充高度而言,达到4g二氧化硅颗粒的样品重量(平均粒度在100到500μm范围内)。检测下限则为约0.1重量ppm碳。当样品的测量表面积分不大于空样品(空样品=以上方法但用空石英玻璃舟)的测量表面积分的三倍时,达到检测下限。

[0944] l. 卷曲参数

[0945] 卷曲参数(也称为:“纤维卷曲(Fibre Curl)”)是根据DIN EN 60793-1-34:2007-01(德语版的IEC 60793-1-34:2006标准)测量。测量是根据附件A于章节A.2.1、A.3.2和A.4.1中描述的方法(“极值技术”)进行。

[0946] m. 衰减

[0947] 衰减是根据DIN EN 60793-1-40:2001(德语版的IEC 60793-1-40:2001标准)测量。所述测量是根据附件中描述的方法(“回切法”)在λ=1550nm的波长下进行。

[0948] n. 浆液的粘度

[0949] 将浆液用脱矿质水(Direct-Q 3UV,密理博(Millipore),水质:18.2MΩ cm)设定为30重量%固体含量的浓度。粘度随后用来自安东帕(Anton-Paar)的MCR102测量。为此,粘度是在5rpm下测量。所述测量是在23℃的温度和1013hPa的气压下进行。

[0950] o. 触变性

[0951] 将浆液的浓度用脱矿质水(Direct-Q 3UV,密理博,水质:18.2MΩ cm)设定为30重

量%固体的浓度。触变性随后用来自安东帕的具有锥与板配置的MCR102测量。粘度是在5rpm和50rpm下测量。第一值与第二值的商给出触变指数。所述测量是在23°C的温度下进行。

[0952] p. 浆液的ζ电位

[0953] 为了测量ζ电位,利用ζ电位单元(Flow Cell,贝克曼库尔特(Beckman Coulter))。将样品溶解于脱矿质水(Direct-Q 3UV,密理博,水质:18.2MΩ cm)中以获得具有1g/L浓度的20mL溶液。通过添加具有0.1mol/L和1mol/L浓度的HNO₃溶液以及具有0.1mol/L浓度的NaOH溶液将pH设定为7。所述测量是在23°C的温度下进行。

[0954] q. 浆液的等电点

[0955] 等电点,利用ζ电位测量单元(Flow Cell,贝克曼库尔特)和自动滴定仪(DelsaNanoAT,贝克曼库尔特)。将样品溶解于脱矿质水(Direct-Q 3UV,密理博,水质:18.2MΩ cm)中以获得具有1g/L浓度的20mL溶液。通过添加具有0.1mol/L和1mol/L浓度的HNO₃溶液以及具有0.1mol/L浓度的NaOH溶液改变pH。等电点为ζ电位等于0所处的pH值。所述测量是在23°C的温度下进行。

[0956] r. 浆液的pH值

[0957] 浆液的pH值是使用来自科学技术工厂有限公司的WTW 3210测量。来自WTW的pH 3210Set 3用作电极。所述测量是在23°C的温度下进行。

[0958] s. 固体含量

[0959] 将样品的称重部分m₁加热到500°C维持4小时,在冷却之后再称重(m₂)。固体含量w以m₂/m₁*100[重量%]给出。

[0960] t. 容积密度

[0961] 容积密度是根据DIN ISO 697:1984-01标准,用来自宝泰(Powtec)的SMG 697测量。散装材料(二氧化硅粉末或颗粒)不会结块。

[0962] u. 夯实密度(颗粒)

[0963] 夯实密度是根据DIN ISO 787:1995-10标准测量。

[0964] v. 测量孔隙尺寸分布

[0965] 孔隙尺寸分布是根据DIN 66133(在480mN/m的表面张力和140°的接触角下)测量。为了测量小于3.7nm的孔隙尺寸,使用来自宝罗泰(Porotec)的Pascal 400。为了测量3.7nm到100μm的孔隙尺寸,使用来自宝罗泰的Pascal 140。在测量之前使样品经历压力处理。为此,使用手动液压机(来自英国肯特BR5 4HE奥平顿克雷大道97号河畔之家的斯贝凯有限公司(Specac Ltd., River House, 97Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U.K.), 订单编号15011)。称取250mg样品材料放到来自斯贝凯有限公司的具有13mm内径的制锭模中且负载有1t,根据显示。维持此负载5s且视需要再调节。随后释放样品上的负载,并将样品在再循环空气干燥箱中在105±2°C下干燥4小时。

[0966] 称取样品放到精确度为0.001g的10号穿透计中,且为了得到良好测量再现性,其经选择以使得所用的主干体积(即用于填充穿透计可能使用的Hg体积的百分比)在总Hg体积的20%到40%之间的范围内。随后将穿透计缓慢抽真空到50μm Hg并在此压力下保持5分钟。以下参数直接由所述测量装置的软件提供:总孔隙体积、总孔隙表面积(假定为圆柱形孔隙)、平均孔隙半径、众数孔隙半径(最常出现的孔隙半径)、峰值n.2孔隙半径(μm)。

[0967] w. 初始粒度

[0968] 初始粒度是使用扫描电子显微镜 (SEM) 型号 Zeiss Ultra 55 测量。将样品悬浮于脱矿质水 (Direct-Q 3UV, 密理博, 水质: 18.2 MΩ cm) 中以获得极稀的悬浮液。将悬浮液用超声波探针 (UW 2070, 班德琳电子 (Bandelin electronic), 70W, 20kHz) 处理 1 分钟, 且随后涂覆到碳粘合垫。

[0969] x. 悬浮液中平均粒度

[0970] 悬浮液中平均粒度是使用激光偏转法, 根据用户手册, 使用可获自英国马尔文仪器有限公司 (Malvern Instruments Ltd., UK) 的 Mastersizer 2000 测量。将样品悬浮于脱矿质水 (Direct-Q 3UV, 密理博, 水质: 18.2 MΩ cm) 中以获得具有 1g/L 浓度的 20mL 悬浮液。将悬浮液用超声波探针 (UW 2070, 班德琳电子, 70W, 20kHz) 处理 1 分钟。

[0971] y. 固体的粒度和芯尺寸

[0972] 固体的粒度及芯尺寸是根据用户手册, 使用可获自德国瑞奇科技有限公司 (Retsch Technology GmbH, Deutschland) 的 Camsizer XT 测量。软件给出样品的 D10、D50 和 D90 值。

[0973] z. BET 测量

[0974] 为了测量比表面积, 使用根据 DIN ISO 9277:2010 的静态体积 BET 法。在 BET 测量中, 使用“NOVA 3000”或“Quadratorb” (可获自康塔 (Quantachrome)), 其根据 SMART 法 (“自适应投加速率下的吸附方法 (Sorption Method with Adaptive dosing Rate)”) 操作。微孔分析是使用 t-曲线 (t-plot) 方法 ($p/p_0=0.1-0.3$) 执行, 且中孔分析是使用 MBET 方法 ($p/p_0=0.0-0.3$) 执行。作为参考材料, 使用可获自康塔的标准氧化铝 SARM-13 和 SARM-214。称取所述测量单元 (清洁且干燥) 的皮重。所述测量单元的类型经选择, 以使得引入的样品材料和填料棒尽可能多地填充测量单元且无效腔 (dead space) 减到最小。将样品材料引入到测量单元中。样品材料的量经选择以使得预期的测量值对应于 10-20m²/g。将测量单元固定于 BET 测量装置 (无填料棒) 的烘烤位置中且抽真空到 <200 毫巴。抽真空的速度经设定以使得无材料从测量单元渗漏。在此状态下, 在 200℃ 下执行烘烤 1 小时。在冷却之后, 对经样品填充的测量单元称重 (原始值)。随后从重量原始值减去皮重 = 净重 = 样品重量。随后将填充棒引入到测量单元中, 再次将其固定在 BET 测量装置的测量位置处。在开始测量之前, 将样品鉴别和样品重量输入软件中。开始测量。测量氮气 (N₂ 4.0) 的饱和压力。将测量单元抽真空并使用氮气浴冷却到 77K。使用氦气 (He 4.6) 测量无效腔。再次将测量单元抽真空。执行具有至少 5 个测量点的多点分析。N₂ 4.0 因具吸收性而使用。比表面积是以 m²/g 给出。

[0975] za. 玻璃体的粘度

[0976] 玻璃的粘度是根据 DIN ISO 7884-4:1998-02 标准使用来自 TA 仪器的 401 型弯曲梁粘度计以制造商的软件 WinTA (当前版本 9.0) 在 Windows 10 中测量。支撑物之间的支撑宽度是 45mm。从均质材料的区域切割出具有矩形截面的样品棒 (样品的顶侧和底侧通过使用具有至少 “1000” 目 (grit) 的砂纸研磨/抛光而制成)。在加工之后样品表面具有粒度 = 9μm 与 RA = 0.15μm。样品棒具有以下尺寸: 长度 = 50mm, 宽度 = 5mm 与高度 = 3mm (次序: 长度、宽度、高度, 如同标准文件中一般)。测量三个样品并计算平均值。样品温度是使用热电偶紧靠着样品表面测量。使用以下参数: 加热速率 = 25K 至最大值 1500℃, 负载重量 = 100g, 最大弯曲 = 3000μm (与标准文件的偏差)。

[0977] zb.露点测量

[0978] 使用密析尔仪器有限公司 (Michell Instruments GmbH; D-61381 腓特烈斯多夫 (Friedrichsdorf)) 的称为“Optidew”的露点镜式湿度计测量露点。露点镜式湿度计的测量单元配置在距烘箱的气体出口100cm距离处。为此,具有测量单元的所述测量装置通过T型件和软管 (世伟洛克 (Swagelok) PFA, 外径:6mm) 气体连通地连接到烘箱的气体出口。测量单元处的过压是 10 ± 2 毫巴。气体通过测量单元的通过流量是1-2标准升/分钟。测量单元处于具有25°C温度、30%相对空气湿度和1013hPa平均压力的室内。

[0979] zc.残余水分 (水含量)

[0980] 二氧化硅颗粒样品的残余水分的测量是使用来自梅特勒-托利多 (Mettler Toledo) 的水分分析仪HX204执行。所述装置使用热解重量分析的原理运作。HX204配备有卤素光源作为加热元件。干燥温度为220°C。样品的起始重量为 $10g \pm 10\%$ 。选择“标准”测量方法。进行所述干燥直到重量变化不大于 $1mg/140s$ 。残余水分是以样品初始重量与样品最终重量之间的差值除以样品初始重量的形式给出。

[0981] 二氧化硅粉末的残余水分的测量是根据DIN EN ISO 787-2:1995 (2h, 105°C) 执行。

[0982] 实例

[0983] 实例在下文通过实例进一步说明。本发明不受实例限制。

[0984] A.1. 制备二氧化硅粉末 (OMCTS途径)

[0985] 将通过用空气 (A) 使硅氧烷雾化形成的气雾剂在压力下引入到通过点燃富氧空气 (B) 与氢气的混合物所形成的火焰中。此外,引入包围火焰的气体流 (C) 且随后用工艺气体冷却工艺混合物。在过滤器处分离出产物。方法参数给予于表1中,且所得产物的规格给予于表2中。这一实例的实验数据以A1-x表示。

[0986] 2. 修改1:增加的碳含量

[0987] 如A.1中所描述执行方法,但硅氧烷的燃烧是以也形成一定量的碳的方式执行。这一实例的实验数据以A2-x表示。

[0988] 表1

实例		A1-1	A2-1	A2-2
[0989] <u>气溶胶形成</u>				
硅氧烷		OMCTS*	OMCTS*	OMCTS*
馈入速率	kg/h (kmol/h)	10 (0.0337)	10 (0.0337)	10 (0.0337)

[0990]	空气(A)的馈入速率	Nm ³ /h	14	10	12
	压力	barO	1.2	1.2	1.2
	燃烧器给料				
	富氧空气(B)	Nm ³ /h	69	65	68
	O ₂ 含量	体积%	32	30	32
	总 O ₂ 馈入速率	Nm ³ /h	25.3	21.6	24.3
		kmol/h	1.130	0.964	1.083
	氢气馈入速率	Nm ³ /h	27	27	12
		kmol/h	1.205	1.205	0.536
	给料		--	--	
碳化合物				甲烷	
材料				5.5	
量	Nm ³ /h				
气体流(C)	Nm ³ /h	60	60	60	
化学计量比					
V		2.099	1.789	2.011	
X		0.938	0.80	2.023	
Y		0.991	0.845	0.835	

[0991] V=所用O₂/完成硅氧烷氧化所需的O₂的摩尔比;X=O₂/H₂摩尔比;Y=(所用O₂/使OMCTS+燃料气化学计量转化所需的O₂的摩尔比);bar0=过压;

[0992] *OMCTS=八甲基环四硅氧烷。

[0993] 表2

[0994]

实例		A1-1	A2-1	A2-2
BET	m ² /g	30	33	34
容积密度	g/ml	0.114 +- 0.011	0.105 +- 0.011	0.103 +- 0.011
夯实密度	g/ml	0.192 +- 0.015	0.178 +- 0.015	0.175 +- 0.015
初始粒度	nm	94	82	78
粒度分布 D10	μm	3.978±0.380	5.137±0.520	4.973±0.455
粒度分布 D50	μm	9.383±0.686	9.561±0.690	9.423±0.662
粒度分布 D90	μm	25.622±1.387	17.362±0.921	18.722±1.218
C 含量	ppm	34±4	73±6	80±6
Cl 含量	ppm	< 60	< 60	< 60
Al 含量	ppb	20	20	20
除 Al 外的金属的总含量	ppb	< 700	< 700	< 700
残余水分含量	重量%	0.02-1.0	0.02-1.0	0.02-1.0
4%于水中的 pH 值(IEP)	-	4.8	4.6	4.5
在 5 rpm, 30 重量%水性悬浮液, 23°C 下的粘度	mPas	753	1262	1380
碱土金属含量	ppb	538	487	472

[0995] B.1.制备二氧化硅粉末(硅源:SiCl₄)

[0996] 使一部分四氯化硅(SiCl₄)在温度T蒸发且以压力P引入到通过点燃富氧空气与氢气的混合物所形成的燃烧器火焰中。使朝向出口的平均正规化气体流保持恒定。随后用工艺气体冷却工艺混合物。在过滤器处分离出产物。方法参数给于表3中,且所得产物的规格给于表4中。其以B1-x表示。

[0997] 2.修改1:增加的碳含量

[0998] 如B.1中所描述执行方法,但四氯化硅的燃烧是以也形成一定量的碳的方式执行。这一实例的实验数据以B2-x表示。

[0999] 表3

实例		B1-1	B2-1
气溶胶形成			
四氯化硅给料	kg/h (kmol)	50 (0.294)	50 (0.294)
温度 T	°C	90	90
压力 p	barO	1.2	1.2
燃烧器给料			
富氧空气 其中的 O ₂ 含量	Nm ³ /h 体积%	145 45	115 30
给料 碳化合物 材料 量	Nm ³ /h	--	甲烷 2.0
氢气给料	Nm ³ /h kmol/h	115 5.13	60 2.678
化学计量比			
X		0.567	0.575
Y		0.946	0.85

[1000] X=O₂/H₂摩尔比;Y=所用O₂/使SiCl₄+H₂+CH₄进行化学计量反应所需的O₂的摩尔比;bar0=过压。

[1002] 表4

[1003]

实例		B1-1	B2-1
BET	m ² /g	49	47
容积密度	g/ml	0.07±0.01	0.06±0.01
夯实密度	g/ml	0.11±0.01	0.10±0.01
初始粒度	nm	48	43
粒度分布 D10	µm	5.0±0.5	4.5±0.5
粒度分布 D50	µm	9.3±0.6	8.7±0.6
粒度分布 D90	µm	16.4±0.5	15.8±0.7
C 含量	ppm	< 4	76

[1004]

Cl 含量	ppm	280	330
Al 含量	ppb	20	20
Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、Hf、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Ti、V、W、Zn、Zr 的总浓度	ppb	< 1300	< 1300
残余水分含量	重量%	0.02-1.0	0.02-1.0
4%于水中的 pH 值(IEP)	pH	3.8	3.8
在 5 rpm, 30 重量%水性悬浮液, 23°C 下的粘度	mPas	5653	6012
碱土金属含量	ppb	550	342

[1005] C. 蒸汽处理

[1006] 通过立式管柱顶部引入二氧化硅粉末的粒子流。通过管柱底部馈入温度 (A) 的蒸汽和空气。通过位于内部的加热器将管柱在管柱顶部维持在温度 (B) 且在管柱底部维持在第二温度 (C)。在离开管柱 (保持时间 (D)) 之后, 二氧化硅粉末尤其具有表6中展示的性质。方法参数给予表5中。

[1007] 表5

实例		C-1	C-2
离析物: 产物来自于		B1-1	B2-1
离析物给料	kg/h	100	100
蒸汽给料	kg/h	5	5
蒸汽温度(A)	°C	120	120
空气给料	Nm ³ /h	4.5	4.5
管柱			
高度	m	2	2
内径	mm	600	600
T (B)	°C	260	260
T (C)	°C	425	425
二氧化硅粉末的保持时间(D)	s	10	10

[1009] 表6

实例		C-1	C-2
4%于水中的 pH 值(IEP)	-	4.6	4.6
Cl 含量	ppm	< 60	< 60
C 含量	ppm	< 4	36
在 5 rpm, 30 重量%水性悬浮液, 23°C 下的粘度	mPas	1523	1478

[1011] 实例C-1和C-2中获得的二氧化硅粉末各自具有低氯含量以及在悬浮液中的中等 pH 值。实例C-2的碳含量高于C-1。

[1012] D. 用中和剂处理

[1013] 通过立式管柱顶部引入二氧化硅粉末的粒子流。通过管柱底部馈入中和剂和空气。通过位于内部的加热器将管柱在管柱顶部维持在温度 (B) 且在管柱底部维持在第二温度 (C)。在离开管柱 (保持时间 (D)) 之后, 二氧化硅粉末尤其具有表8中展示的性质。方法参

数给于表7中。

[1014] 表7

[1015]	实例		D-1
	离析物: 产物来自于		B1-1
	离析物给料	kg/h	100
	中和剂		氨
	中和剂给料	kg/h	1.5
	中和剂规格		可获自液化空气集团 (Air Liquide): 氨 N38, 纯度 \geq 99.98 体积%
	空气给料	Nm ³ /h	4.5
	管柱		
	高度	m	2
	内径	mm	600
T (B)	°C	200	
T (C)	°C	250	
二氧化硅粉末的保持时间(D)	s	10	

[1016] 表8

[1017]

实例		D-1
4%于水中的pH值 (IEP)	-	4.8
Cl含量	ppm	210
C含量	ppm	<4
在5rpm, 30重量%水性悬浮液, 23°C下的粘度	mPas	821

[1018] E.1. 从二氧化硅粉末制备二氧化硅颗粒

[1019] 将二氧化硅粉末分散于完全脱盐的水中。为此, 使用来自古斯塔夫-爱立许 (Gustav Eirich) 机器工厂的R型强混合器。将所得悬浮液用膜泵泵送并由此加压, 且通过喷嘴转化为液滴。将其于喷雾塔中干燥且在塔底板上收集。方法参数给于表9中, 且所获得颗粒的性质给于表10中。这一实例的实验数据以E1-x表示。

[1020] 2. 修改1: 增加的碳含量

[1021] 方法类似于E.1中描述的方法。另外, 将碳粉末分散到悬浮液中。这些实例的实验数据以E2-x表示。

[1022] 3. 修改2: 添加硅

[1023] 方法类似于E.1中描述的方法。另外, 将硅组分分散到悬浮液中。这些实例的实验数据以E3-1标识。

[1024] 表9

[1025]

实例		E1-1	E1-2	E1-3	E1-4	E1-5	E2-1	E3-1	E3-2
离析物=产物来自于		A1-1	A2-1	B1-1	C-1	C-2	A1-1	A1-1	A2-1
离析物的量	kg	10	10	10	10	10	10	10	10
碳粉末 材料 最大粒度 量		--	--	--	--	--	C** 75 μm 1 g	--	--
硅组分 材料		--	--	--	--	--	--	硅粉末***	--
粉粒尺寸(d50) 量 碳含量								8 μm 1000 ppm 0.5 ppm	
Ca、Co、Cr、Cu、 Fe、Ge、Hf、K、 Li、Mg、Mn、Mo、 Na、Nb、Ni、Ti、 V、W、Zn、Zr 的总浓度								5 ppm	
水	等级* 升	FD 5.4	FD 5.4						
分散液 固体含量	重量%	65	65	65	65	65	65	65	65
喷嘴 直径 温度 压力 安装高度	mm °C 巴 m	2.2 25 16 6.5	2.2 25 16 6.5						
喷雾塔 高度 内径	m m	18.20 6.30	18.20 6.30						
T(所引入气体)	°C	380	380	380	380	380	380	380	380
T(排气)	°C	110	110	110	110	110	110	110	110
气体流	m ³ /h	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500

[1026] 安装高度=喷嘴与喷雾塔内部沿重力方向的最低点之间的距离。

[1027] *FD=完全脱盐的,电导 $\leq 0.1\mu\text{S}$;

[1028] **C 006011:石墨粉末,最大粒度:75μm,高纯度(可获自德国巴特瑙海姆的古德雷夫有限公司(Goodfellow GmbH,Bad Nauheim(Germany)));

[1029] ***可获自德国慕尼黑的瓦克化学股份公司(Wacker Chemie AG(Munich, Germany))。

[1030] 表10

[1031]

实例		E1-1	E1-2	E1-3	E1-4	E1-5	E2-1	E3-1	E3-2
BET	m ² /g	30	33	49	49	47	28	31	35
容积密度	g/ml	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1
夯实密度	g/ml	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1
平均粒度	μm	255	255	255	255	255	255	255	255
粒度分布 D10	μm	110	110	110	110	110	110	110	110
粒度分布 D50	μm	222	222	222	222	222	222	222	222
粒度分布 D90	μm	390	390	390	390	390	390	390	390
SPHT3	无量纲	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98	0.64-0.98
纵横比 W/L (宽度比长度)	无量纲	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94	0.64-0.94
C 含量	ppm	< 4	39	< 4	< 4	32	100	< 4	39
Cl 含量	ppm	< 60	< 60	280	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60
Al 含量	ppb	20	20	20	20	20	20	20	20
Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、Hf、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Ti、V、W、Zn、Zr 的总浓度	ppb	< 700	< 700	< 1300	< 1300	< 1300	< 700	< 700	< 700
残余水分含量	重量%	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
碱土金属含量	ppb	538	487	550	550	342	538	538	487
孔隙体积	ml/g	0.33	0.33	0.45	0.45	0.45	0.33	0.33	0.33
静止角	°	26	26	26	26	26	26	26	26

[1032] 颗粒均为开孔的,具有均匀且呈球形形状(均通过显微研究)。其无粘在一起或粘合的倾向。

[1033] F. 清洁二氧化硅颗粒

[1034] 将二氧化硅颗粒首先任选地在温度T1下用氧气或氮气(参见表11)处理。随后,用含氯组分的同向流处理二氧化硅颗粒,其中将温度升高到温度T2。方法参数给予表11中,且所获得经处理颗粒的性质给予表12中。

[1035] 表11

[1036]

实例		F1-1	F1-2	F1-3	F1-4	F1-5	F2-1	F3-1	F3-2
离析物=产物来自于		E1-1	E1-2	E1-3	E1-4	E1-5	E2-1	E3-1	E3-2
旋转窑									
长度	cm	200		200	200	200		200	200
内径	cm	10		10	10	10		10	10
通过量 ^D	kg/h	2		2	2	2		2	2
旋转速度	rpm	2		2	2	2		2	2
T1	°C	1100	NA	1100	1100	1100	NA	1100	1100

[1037]

气氛		纯 O2	NA	纯 O2	纯 O2	纯 O2	NA	N2	N2
反应物		O2	NA	O2	O2	O2	NA	无	无
给料		300 l/h	NA	300 l/h	300 l/h	300 l/h	NA		
残余水分含量	重量%	<1	<3	<1	<1	<1	<3	<1	<1
T2	°C	1100	1100	1100	1100	1100	1100	NA	NA
同向流									
组分 1: HCl	l/h	50	50	50	50	50	50	NA	NA
组分 2: Cl ₂	l/h	0	15	0	0	0	15	NA	NA
组分 3: N ₂	l/h	50	35	50	50	50	35	NA	NA
总同向流	l/h	100	100	100	100	100	100	NA	NA

[1038] ¹⁾对于旋转窑,选择通过量作为控制变量。其意谓在操作期间,对从旋转窑离开的质量流称重,且随后相应地调适旋转窑的旋转速度和/或倾角。例如,可通过a) 增加旋转速度,或b) 增加旋转窑距水平的倾角,或a) 与b) 的组合来实现通过量的增加。

[1039] 表12

[1040]

实例		F1-1	F1-2	F1-3	F1-4	F1-5	F2-1	F3-1	F3-2
BET	m ² /g	25	27	43	45	40	23	25	26
C 含量	ppm	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Cl 含量	ppm	100-200	100-200	300-400	100-200	100-200	100-200	<60	<60
Al 含量	ppb	20	20	20	20	20	20	20	20
孔隙体积	mm ³ /g	650	650	650	650	650	650	650	650
Ca、Co、Cr、Cu、 Fe、Ge、Hf、K、 Li、Mg、Mn、Mo、 Na、Nb、Ni、Ti、 V、W、Zn、Zr 的总浓度	ppb	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<700	<700
碱土金属含量	ppb	115	55	95	115	40	35	136	33
夯实密度	g/cm ³	0.95± 0.05							

[1041] 在F1-2、F2-1和F3-2的情况下,在清洁步骤之后颗粒展示显著减少的碳含量(如同低碳颗粒,例如F1)。具体来说,F1-2、F1-5、F2-1和F3-2展示显著减少的碱土金属含量。未观测到SiC形成。

[1042] G. 通过升温来处理二氧化硅颗粒

[1043] 使二氧化硅颗粒在呈旋转窑形式的预备腔室中经历温度处理,所述预备腔室位于熔融烘箱的上游且通过另一中间腔室以流动连接形式连接到熔融烘箱。旋转窑特征在于温度分布沿流动方向增加。获得经另一处理的二氧化硅颗粒。在实例G-4-2中,在混合期间未在旋转窑中执行升温处理。方法参数给于表13中,且所获得经处理颗粒的性质给于表14中。

[1044] 表13

[1045]

实例		G1-1	G1-2	G1-3	G1-4	G1-5	G2-1	G3-1	G3-2	G4-1	G4-2
离析物=产物来自于		F1-1	F1-2	F1-3	F1-4	F1-5	F2-1	F3-1	F3-2	F1-1	F1-1
硅组分 材料 量		--	--	--	--	--	--	--	---	硅粉 末*** 0.01%	硅粉 末*** 0.1%
旋转窑 ¹⁾											NA
长度	cm	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
内径	cm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
通过量	kg/h	8	5	5	5	5	5	5	5	5	
旋转速度	rpm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
T1 (旋转窑入口)	°C	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	
T2 (旋转窑出口)	°C	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
气氛											
气体, 流动方向		空气, 自然对流	O ₂ , 呈逆流								
总气体流通过量	Nm ³ /h		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	

[1046] ***粉粒尺寸 $D_{50}=8\mu\text{m}$; 碳含量 $\leq 5\text{ppm}$; 总外来金属 $\leq 5\text{ppm}$; 0.5ppm; 可获自德国慕尼黑的瓦克化学股份公司。

[1047] RT=室温

[1048] ¹⁾对于旋转窑, 选择通过量作为控制变量。其意谓在操作期间, 对从旋转窑离开的质量流称重, 且随后相应地调适旋转窑的旋转速度和/或倾角。例如, 可通过a) 增加旋转速度, 或b) 增加旋转窑距水平的倾角, 或a) 与b) 的组合来实现通过量的增加。

[1049] 表14

[1050]

实例		G1-1	G1-2	G1-3	G1-4	G1-5	G2-1	G3-1	G3-2	G4-1	G4-2
BET	m ² /g	22	23	38	42	37	22	22	21	22	24
水含量(残余水分)	ppm	500	100	100	100	100	100	500	100	500	<10000
C 含量	ppm	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Cl 含量	ppm	100-200	100-200	300-400	100-200	100-200	100-200	<60	<60	100-200	100-200
Al 含量	ppb	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、Hf、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Ti、V、W、Zn、Zr 的总浓度	ppb	≤ 200									

[1051]

碱土金属含量	ppb	115	55	95	115	40	35	136	33	115	115
静止角	°	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26

[1052] 由于这种处理,与之前(分别为E3-1与E3-2)相比,G3-1和G3-2展现显著减少的碱土金属含量。

[1053] H. 使颗粒熔融以获得石英玻璃

[1054] 在竖直坩埚拉伸方法中,使用根据表15的第2行的二氧化硅颗粒制备石英玻璃管。包含立式熔融坩埚的立式烘箱(例如H5-1)的结构示意性地展示于图7中,且对于利用悬挂式熔融坩埚的所有其它实例,图6充当示意图。通过固体给料端引入二氧化硅颗粒,并气体混合物冲洗熔融坩埚的内部。在熔融坩埚中,玻璃熔体形成,在其上是二氧化硅颗粒的静止锥。在熔融坩埚的下部区域中,将熔融玻璃通过模具(和任选的芯轴)从玻璃熔体移出且以管状线形式竖直地往下牵拉。设备的输出由玻璃熔体的重量、玻璃穿过喷嘴的粘度、喷嘴所提供的孔洞的尺寸产生。通过改变二氧化硅颗粒的馈入速率和温度,可将输出设定为所要水平。方法参数给于表15和表17中且在一些情况下给于表19中,且成型石英玻璃体的性质给于表16和表18中。

[1055] 在实例H7-1中,气体分布环配置于熔融坩埚中,用所述环将冲洗气体馈送接近于玻璃熔体的表面。这种配置的实例展示于图8中。

[1056] 在实例H8-x中,在气体出口处测量露点。测量原理展示于图12中。在熔融坩埚的出口与露点的测量位置之间,气体流经过100cm的距离。

[1057] 表15

[1058]

实例		H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5	H3-1	H3-2	H4-1	H4-2
离析物=产物来自于		G1-1	G1-2	G1-3	G1-4	G1-5	G3-1	G3-2	G4-1	G4-2
熔融坩埚类型		悬挂式金属片坩埚								
金属的类型		钨	钨	钨	钨	钨	钨	钨	钨	钨
长度	cm	200	150	150	150	150	200	150	200	200
内径	cm	40	25	25	25	25	40	25	40	40
通过量	kg/h	30	20	20	20	20	30	20	30	30
T1 (熔融坩埚的气体隔室)	°C	300	300	300	300	300	300	300	300	300
T2 (玻璃熔体)	°C	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
T3 (喷嘴)	°C	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900
气氛/冲洗气体										

[1059]

He 浓度	体积%	50	50	50	50	50	50	50	50	50
H ₂ 浓度	体积%	50	50	50	50	50	50	50	50	50
总气体流通 过量	Nm ³ /h	4	4	4	4	4	2	4	2	2
O ₂	ppm	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100

[1060] 表16

[1061]

实例		H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5	H3-1	H3-2	H4-1	H4-2
C 含量	ppm	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Cl 含量	ppm	100- 200	100- 200	300- 400	100- 200	100- 200	<60	<60	100- 200	100- 200
Al 含量	ppb	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ca、Co、Cr、Cu、 Fe、Ge、Hf、K、Li、 Mg、Mn、Mo、Na、 Nb、Ni、Ti、V、W、 Zn、Zr 的总浓度	ppb	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
OH 含量	ppm	400	400	400	400	400	80	400	80	80
碱土金属含量	ppb	115	55	95	115	40	136	33	115	115
ODC 含量	l/cm ³	4*10 ¹⁵	2*10 ¹⁶	4*10 ¹⁵	4*10 ¹⁵	4*10 ¹⁵	5*10 ¹⁸	2*10 ¹⁶	5*10 ¹⁸	8*10 ¹⁸
孔隙体积	mL/g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
管状线/石英玻璃体 外径	cm	19.7	3.0	19.7	19.7	19.7	19.7	3.0	19.7	19.7
粘度	Lg(η/dPas)									
在 1250℃ 下		11.69 ±0.13	11.69 ±0.13	11.69 ±0.13	11.69 ±0.13	11.69 ±0.13	12.16 ±0.2	11.69 ±0.13	12.16 ±0.2	12.16 ±0.2
在 1300℃ 下		11.26 ±0.1	11.26 ±0.1	11.26 ±0.1	11.26 ±0.1	11.26 ±0.1	11.49 ±0.15	11.26 ±0.1	11.49 ±0.15	11.49 ±0.15
在 1350℃ 下		10.69 ±0.07	10.69 ±0.07	10.69 ±0.07	10.69 ±0.07	10.69 ±0.07	10.88 ±0.1	10.69 ±0.07	10.88 ±0.1	10.88 ±0.1

[1062] “±”值是标准差。

[1063] 表17

[1064]

实例		H5-1	H6-1	H7-1	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4
离析物=产物来自于		G1-1	G1-1	G1-1	G1-1	G1-1	G1-1	G1-1
熔融坩埚 类型		立式烧 结坩埚	悬挂式 烧 结 坩 埚	悬挂式 金属片 坩埚	悬挂式 金属片 坩埚	悬挂式 金属片 坩埚	悬挂式 金属片 坩埚	悬挂式 金属片 坩埚
金属的类型		钨	钨	钨	钨	钨	钨	钨
其它配件和夹具		--	--	气体分 布环	露点测 量	露点测 量	露点测 量	露点测 量
长度	cm	250	250	200	200	200	200	200

[1065]

内径	cm	40	36	40	40	40	40	40
通过量	kg/h	40	35	30	30	30	30	30
T1 (熔融坩埚的 气体隔室)	°C	300	400	300	300	300	300	300
T2 (玻璃熔体)	°C	2100	2150	2100	2100	2100	2100	2100
T3 (喷嘴)	°C	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900
气氛								
He 浓度	体积%	30	50	50	50	50	50	50
H ₂ 浓度	体积%	70	50	50	50	50	50	50
总气体流通过 量	Nm ³ /h	4	4	8	8	4	3	2
O ₂	ppm	<100	<100	≤10	≤100	≤100	≤100	≤100

[1066] 表18

[1067]

实例		H5-1	H6-1	H7-1	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4
C 含量	ppm	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Cl 含量	ppm	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200	100-200
Al 含量	ppb	20	20	20	20	20	20	20
Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、Hf、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Ti、V、W、Zn、Zr 的总浓度	ppb	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
OH 含量	ppm	400	400	400	250	400	500	800
碱土金属含量	ppb	115	115	115	115	115	115	115
ODC 含量	l/cm ³	<4*10 ¹⁵						
W、Mo、Re、Ir、Os 的含量	ppb	<300ppb	<300ppb	<100ppb	<50ppb	<100ppb	<5ppm	100ppm
管状线/石英玻璃体的外径	cm	26.0	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
粘度	lg(η /dPas)							
在 1250℃下		11.69±0.13	11.69±0.13	11.69±0.13	12.06±0.15	11.69±0.13	11.69±0.13	11.63±0.13
在 1300℃下		11.26±0.1	11.26±0.1	11.26±0.1	11.38±0.1	11.26±0.1	11.26±0.1	11.22±0.1
在 1350℃下		10.69±0.07	10.69±0.07	10.69±0.07	10.75±0.08	10.69±0.07	10.69±0.07	10.65±0.07

[1068] 表19

[1069]

实例		H-7-1	H8-1	H8-2	H8-3	H8-4
分布环(熔融坩埚中的气体入			--	--	--	--

[1070]

口), 在玻璃熔体上方的高度	cm	2				
气体出口的位置		在熔融坩埚的盖中	在熔融坩埚的盖中	在熔融坩埚的盖中	在熔融坩埚的盖中	在熔融坩埚的盖中
气体流的露点		-90	-90	-90	-90	-90
在引入到熔融坩埚中之前						
在从熔融坩埚移出之后		-10	-30	-10	0	+10

[1071] I. 后加工石英玻璃体

[1072] 将在实例H1-1中获得且已拉伸的石英玻璃体(1000kg, 表面积=110m²; 直径=1.65cm, 总长度2120m) 通过划刻和敲击切成具有200cm长度的部件。通过锯割后加工端表面以获得平整的端表面。将所获得的石英玻璃体批次(I-1) 通过浸渍于HF浴(V=2m³) 中30分钟来清洁, 且随后用完全脱盐的水冲洗(以获得石英玻璃体(I-1'))。

[1073] J. “用过的酸”(使用之后的HF浴)

[1074] 在处理石英玻璃体(I-1') 之后和在无进一步处理的情况下直接测试实例I中浸渍

浴中的液体 ($V = 2\text{m}^3$)。用于上文所描述的处理的液体在处理之前和之后由表20中给出的性质表征。

[1075] 表20

[1076]

元素	单位	在处理石英玻璃体之前	在处理具有质量 $m = 1000 \text{ kg}$ 和表面积 110 m^2 的石英玻璃体之后
Al	ppm	0.04	0.8
耐火金属(W、Mo、...)	ppm	0	0.15
根据整个清单的其它金属*总计, 其中	ppm	0.15	1
Ca	ppm	0.01	0.3
Mg	ppm	0.04	0.09
Na	ppm	0.04	0.1
Cr	ppm	0.01	0.01
Ni	ppm	0.001	0.01
Fe	ppm	0.01	0.05
Zr	ppm	0.01	0.05
Ti	ppm	0.01	0.05
HF	重量%	40	35
Si-F 化合物的含量	重量%	4	6
密度	g/cm^3	1.14	1.123

[1077] K. 使颗粒熔融以获得石英玻璃

[1078] K.1.: 使用平均粒度 $D_{50} < 6\mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末

[1079] 在蒸汽中脱氯期间进行不同粒度分布的二氧化硅粉末的分离测试。发现 $D_{50} < 6\mu\text{m}$ 的二氧化硅块状材料沿排气过滤器方向引起高材料运输。排气过滤器因此极快地堵塞且必须经常清洁。由此降低可实现的通过量以及所用过滤器的寿命。另外, 对于在过滤器处的每一清洗操作, 材料从过滤器落下, 且因此存在于系统中的杂质增加。如果将处理气体的通过量减少到使沿过滤器方向的材料运输达到可接受水平的程度, 则相关处理时间长到使此类方法在经济上不可运行。另一个可能性在于使用具有更高 D_{50} 的二氧化硅粉末。则沿过滤器方向的材料运输保持在合理水平, 其通过量高到足以在经济上可行且其处理时间短到足以在经济上可行。

[1080] K.2: 使用平均粒度 $D_{50} > 15\mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末

[1081] 对不同二氧化硅于水中的浆液执行过滤测试。利用截止水平 $50\mu\text{m}$ 的过滤器过滤。在颗粒形成之前过滤浆液, 以便去除源自于制成浆液的粉末的储存和运输的杂质 (纤维、来自运输管的杂质等)。发现当过滤 D_{50} 明显大于 $15\mu\text{m}$ (例如 $25\mu\text{m}$) 的粉末的浆液时, 过滤器堵塞要快得多。由此导致泵压增加且最终导致过滤器筛网撕裂。如果未注意到此情况, 则较晚形成的二氧化硅颗粒将受这些杂质污染。这些杂质是在下游使颗粒熔融以获得石英玻璃时使石英玻璃体中形成气泡的原因。然而, 如果过滤 $\leq 15\mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末的浆液, 则观测到在经济上可行的通过量和显著较长的过滤器寿命。由其制备的石英玻璃体不具有气泡。

100

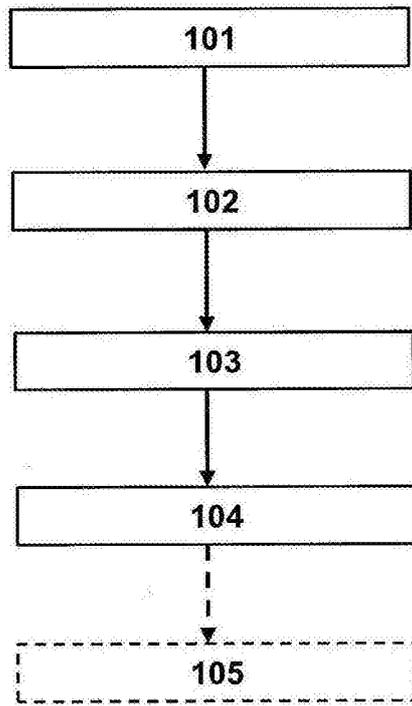


图1

200

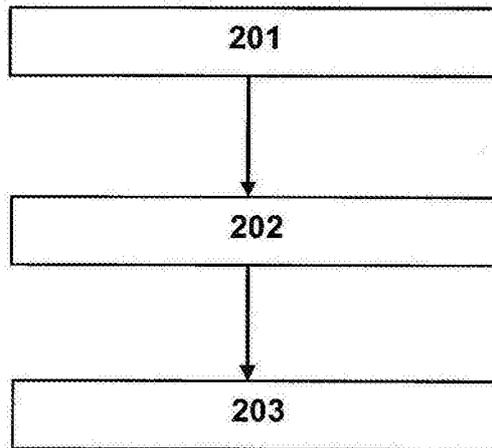


图2

300

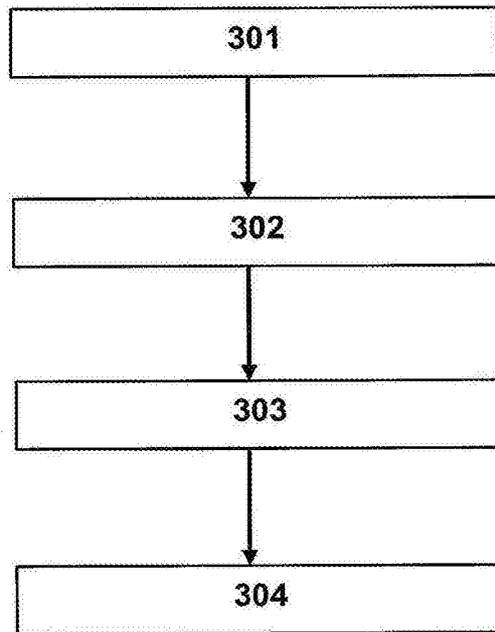


图3

400

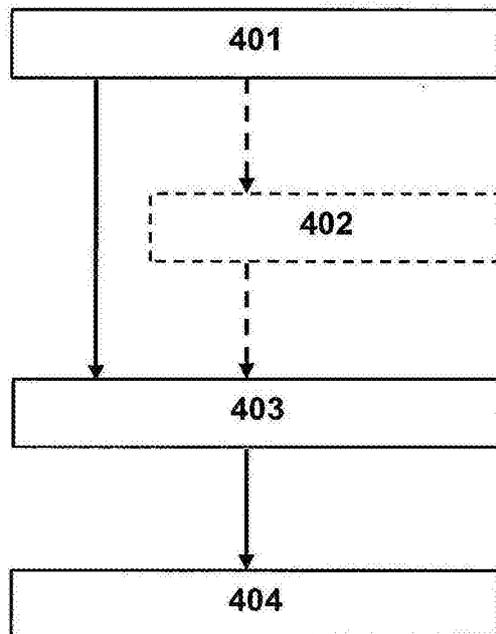


图4

500

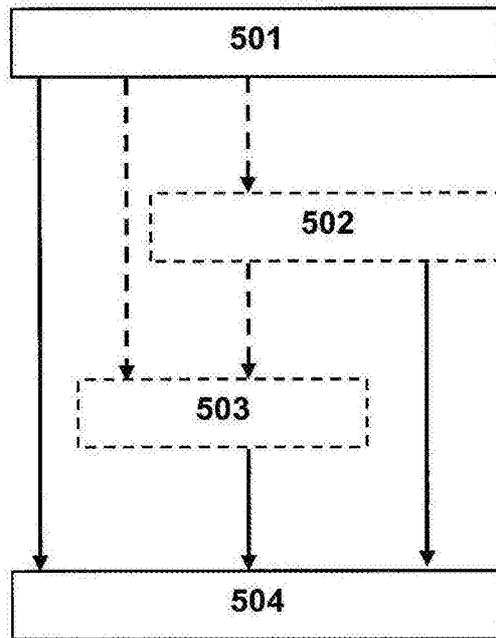


图5

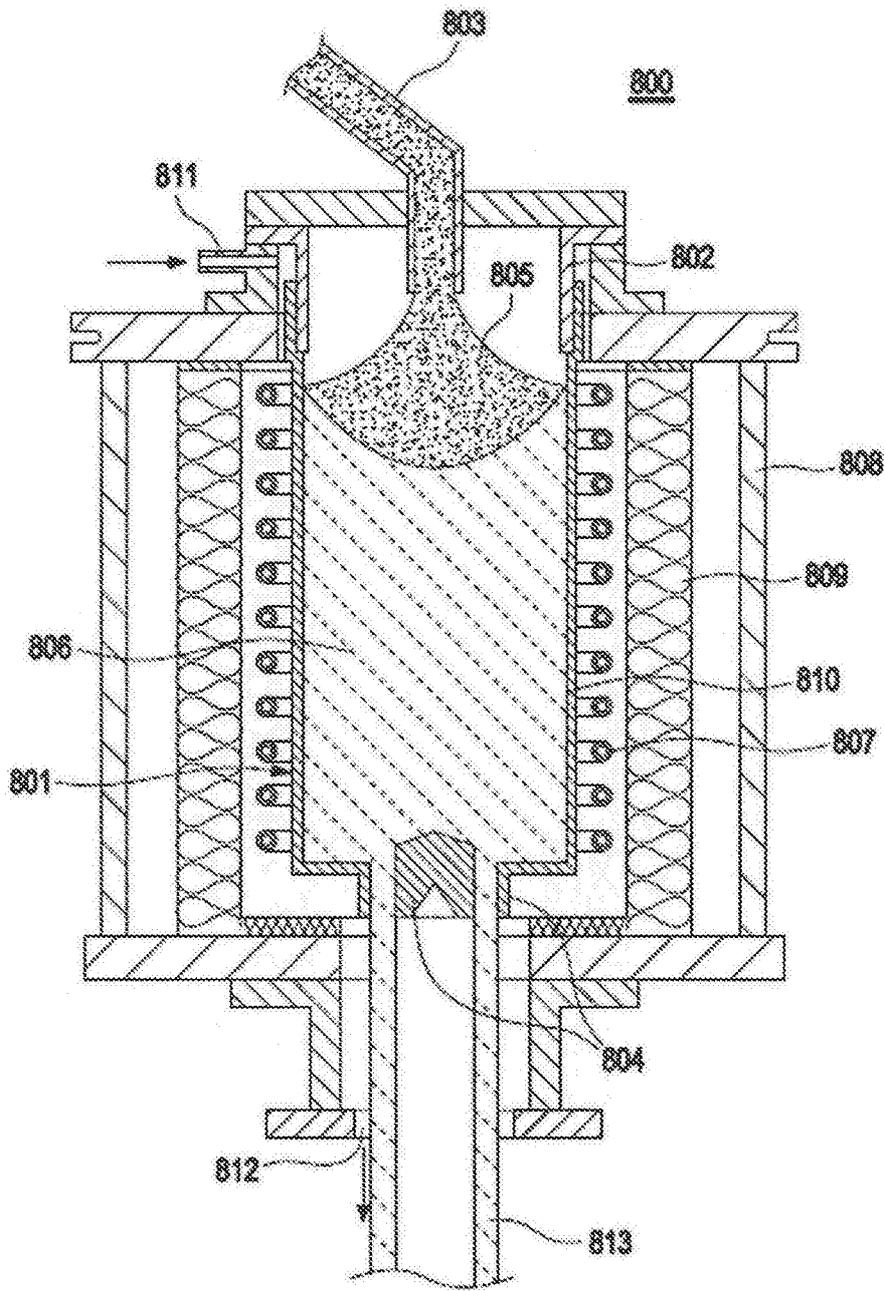


图6

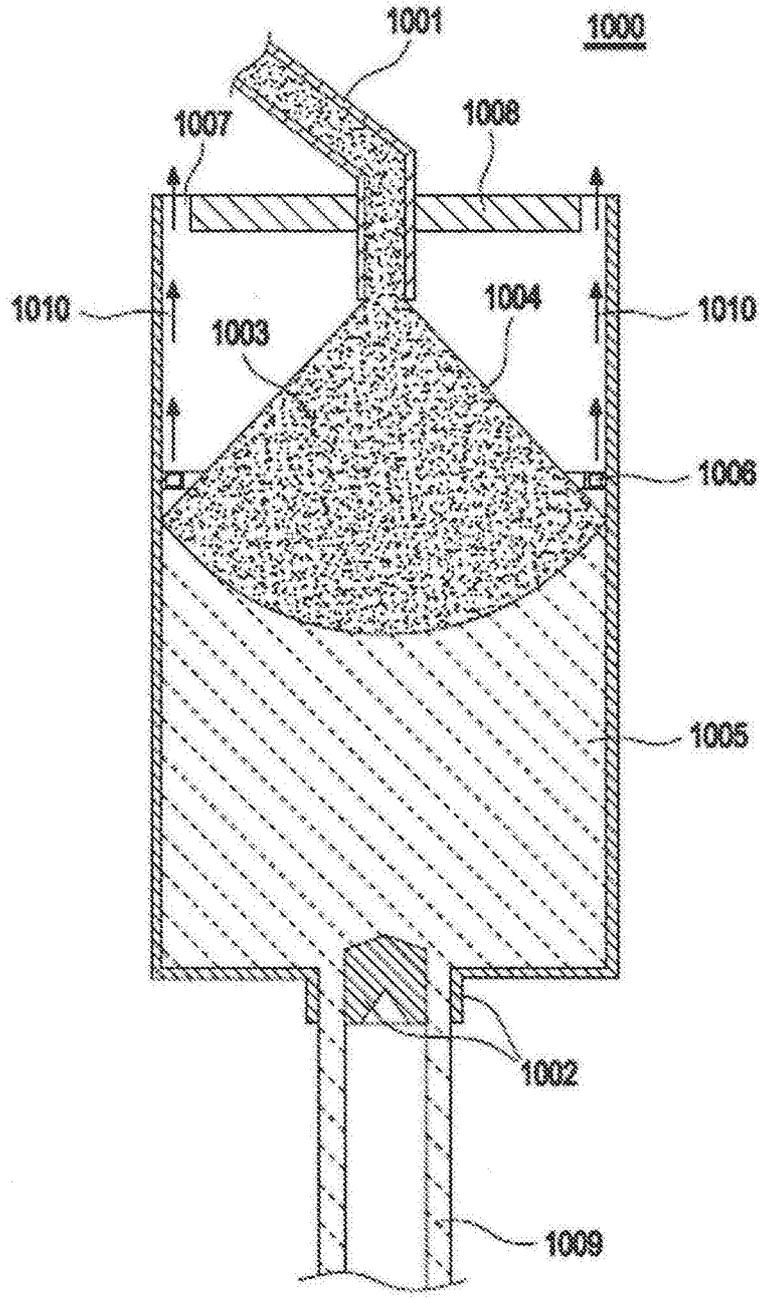


图8

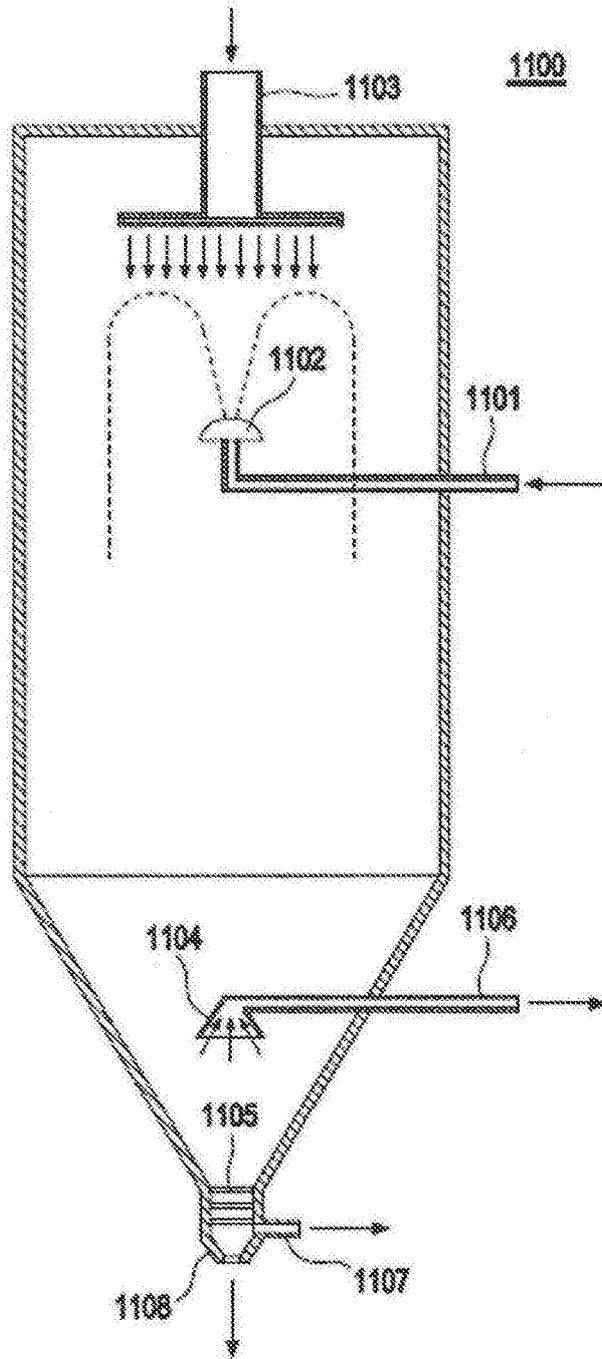


图9

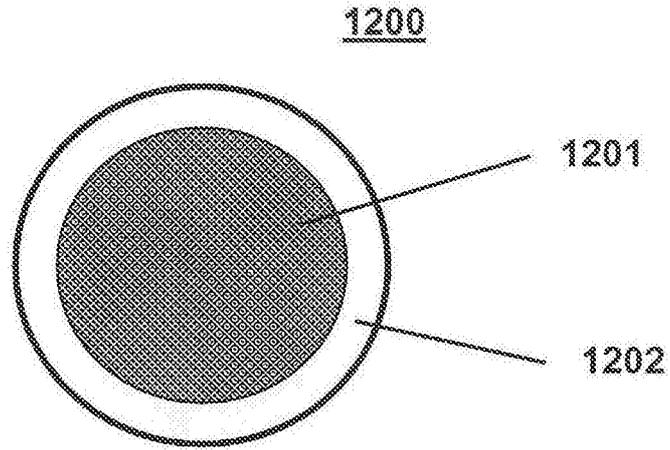


图10

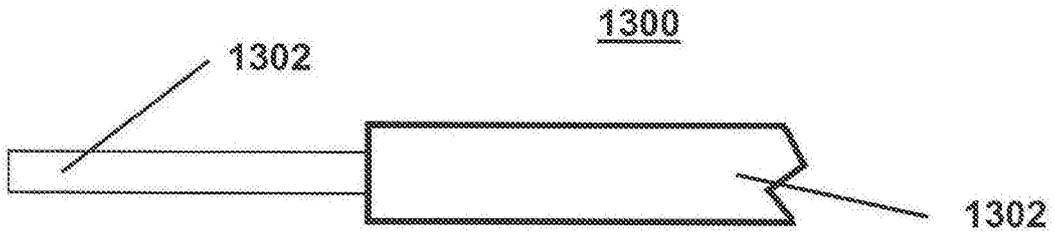


图11

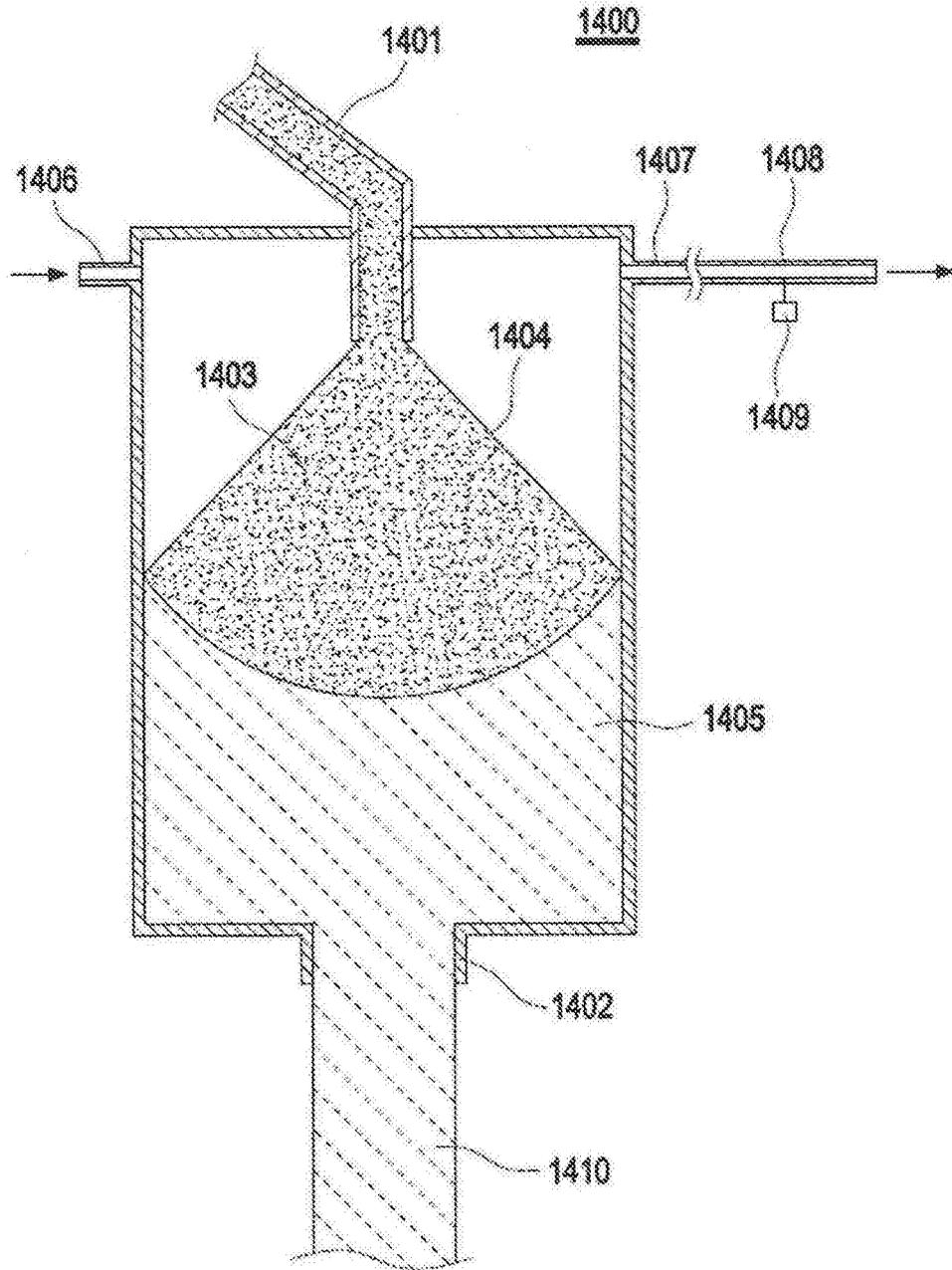


图12

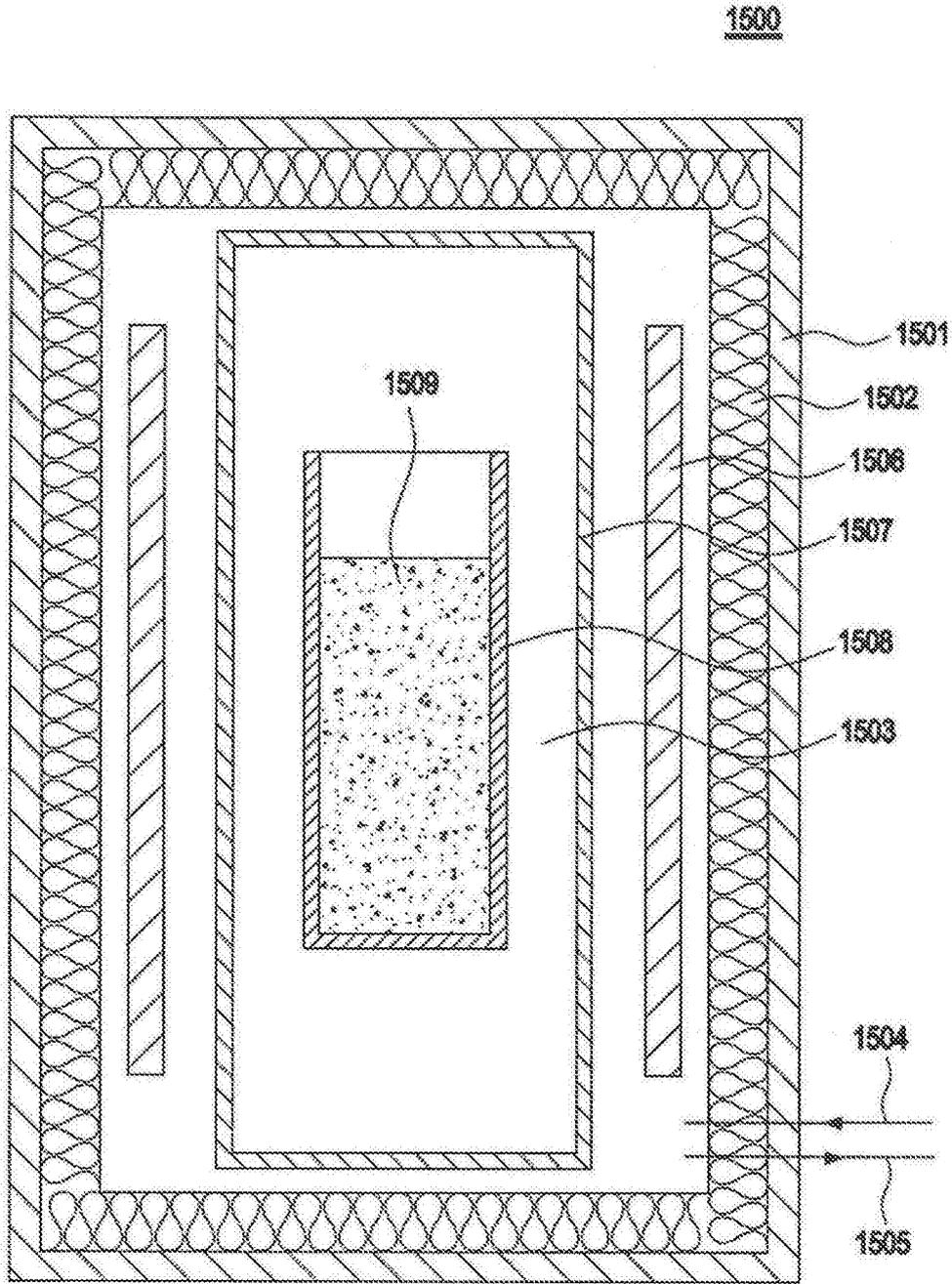


图13

1600

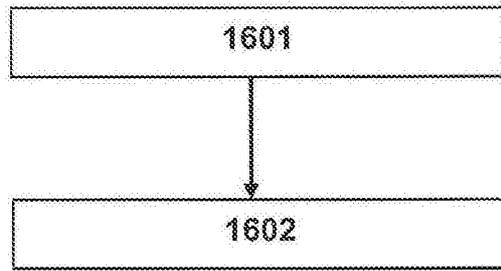


图14