



(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(51) Int.Cl.⁶: C 03 C 3/06 C 03 B 37/014 C 03 B 37/016 C 03 C 1/00

(21) Patentansøgning nr: PA 1988 00925

(22) Indleveringsdag: 1988-02-23

(24) Løbedag: 1988-02-23

(41) Alm. tilgængelig: 1988-08-25

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 1999-10-04

(30) Prioritet: 1987-02-24 US 017905

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

(72) Opfinder: Eliezer M. Rabinovich, 52 Evergreen Drive, Berkeley Heights, New Jersey 07922, USA

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark

(54) Benævnelse: Fremgangsmåde til fremstilling af en højsilica-glasgenstand

(56) Fremdragne publikationer:
Ingen

(57) Sammendrag:
Inkorporering af fluor i et porøst silicalegeme, f.eks. et usintret legeme, fremstillet ved en sol-gel-metode, ved VAA eller UDO, nedsætter eller eliminerer boble- eller poredannelse ved genopvarmning af det ved sintring af det porøse materiale dannede glas. Effektive fluor-koncentrationer ligger mellem 0.01 og 5 vægt-%. Opfindelsen kan med fordel anvendes til fremstilling af præforme og optiske fibre.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en genstand omfattende silica-holdigt glas, ved hvilken man

5 dispergerer silica-holdigt materiale i en polær væske til dannelse af en sol,

gelerer solen til dannelse af et gellegeme,

10 varmebehandler gellegemet til dannelse af et silica-holdigt glaslegeme,

tilendebringer fremstillingen af genstanden.

15 Højsilica-glasyper finder bred kommerciel anvendelse, dels på grund af deres ildfaste egenskaber, lave varme-ekspansion, høje varmechock-resistens, gode kemiske resistens og gode dielektriske isolerende egenskaber ved lavt alkali-oxid-indhold. Fornylig er der blevet frem-

20 stillet højsilica-glasyper med stor renhed, og disse er med held blevet anvendt til fremstilling af optiske fibre med ekstremt lavt lystab til brug i kommunikationssystemer.

25 Højsilica-glasyper fremstilles først og fremmest ved smeltning af egnede udgangsmaterialer, ved sol-gel metoden, eller ved aflejring af det glasagtige produkt fra egnede gasfasereaktioner. Opfindelsen angår kun den anden metode og en undergruppe af den tredje metode, hvor undergruppen omfatter den såkaldte vertikal-aksialaflej-

30 ringsmetode (VAA) og den udvendige dampfase-oxidationsmetode (UDO). Et fælles træk for de glasdannelsesmetoder, der kan anvendes ifølge opfindelsen består i, at der på et eller andet tidspunkt under glasfremstillingen opstår et porøst mellemligeme, og at dette legeme på et senere

35 tidspunkt varmebehandles til dannelse af et kompakt glaslegeme. Glaslegemet genopvarmes derpå typisk til mindst sintringstemperatur og kan underkastes formforandrende

behandling, f.eks. fibertrækning. En sådan varmebehandling af glaslegemet betegnes i det følgende "genopvarmning".

- 5 Skønt smeltemetoden til glasfremstilling formentlig er den mest anvendte metode, kan sol-gel metoden til fremstilling af højsilica-glas faktisk frembyde betydelige fordele frem for smeltemetoden. Se f.eks. US patentskrift nr. 4.419.115. Angående VAA- og UDO-metoderne se hen-
- 10 holdsvi T. Izawa et al, 1977 International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, (Tokyo, Japan), p. 375-378 og US patentskrift nr. 3.806.570 i navnet J. S. Flamenbaum et al.
- 15 Der kendes adskillige varianter af sol-gel-metoden til fremstilling af højsilica-glas, herunder processer omfattende hydrolyse og polymerisation af metaloxider, og processer, der anvender partikler, såsom silicastøv, ved sol-dannelsen. Alkoxidmetoder beskrives f.eks. af S.
- 20 Sakka i Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 22, M. Tomozawa and R.H. Doremus, editors, Academic Press, 1982, pp. 129-167. Partikelmetoden omtales f.eks. i US patentskrift nr. 4.042.361, der beskriver en fremgangsmåde til kompaktering af silicastøv, ved hvilken en
- 25 flydende silica-sol tørres til dannelsen af et fragmenteret faststof, der derpå kalcineres, formales til en slikker til støbning af silicagenstande, der derpå smeltes ved opvarmning til temperaturer over liquidus.
- 30 Fremstilling af højsilica-glasgenstande omfatter ofte et fremstillingstrin, i hvilket det fremstillede glas opvarmes til en temperatur over blødgøringstemperaturen. Optiske fibre fremstilles f.eks. typisk ved trækning fra et glaslegeme, kaldet en præform. Trækningen kræver typisk
- 35 opvarmning af en del af præformen til en temperatur på ca. 2200°C. Det er kendt, at glas fremstillet ved sol-gel-metoden udviser bobledannelse eller genkogning, til

tider benævnt blødning, ved sådan højtemperaturbehandling. Boble- eller poredannelse kan også forekomme i VAA- og UDO-fremstillet glas. Se f.eks. K. Ishida et al, Fiber and Integrated Optics, Vol. 4, No. 2, Crane, Russak & Co. (1982), pp. 191-202.

Bobledannelse er et meget uønsket fænomen og genstande med bobler må typisk kasseres. F.eks. forårsager bobler i genstande, såsom optiske fibre, linser, prismer og andre optiske elementer, lysspredning, der generelt gør sådanne genstande uacceptable.

I US patentskrift nr. 3.954.431 og 4.011.006 beskrives bl.a., at indføring af små mængder GeO_2 i borosilicatglas undertrykker bobledannelse. Det er også kendt, at man ved gennemførelse af en krævende opvarmningsrutine under sintring eller sintring i He-atmosfære kan reducere bobledannelse i efterfølgende fremstillingstrin med højere temperatur.

På grund af det økonomiske potentiale ved højkvalitets højsilica-glas fremstillet ved sol-gel-, VAA-, og UDO-metoden ville en bredt anvendelig, enkel og pålidelig metode til eliminering af bobledannelse imidlertid være meget ønskelig. Nærværende opfindelse angår en sådan metode.

Der kendes mange grundstoffer og forbindelser, der kan inkorporeres i højsilica-glas og bevirke forandringer i glassets fysiske karakteristika. F.eks. er germaniumoxid et vigtigt dopingsmiddel i glas til optiske fibre, da det forøger silicas brydningsindeks uden at forårsage optisk absorption ved de her interessante bølgelængder. Fluor er et andet kendt dopingsmiddel, der sænker silicas brydningsindeks og markant nedsætter dets viskositet og sænker dets glasovergangstemperatur. Se f.eks. W. Eitel, Silicate Sciences, Vol. VIII, paragraph 95, page 54,

Academic Press, 1976; K. Abe, Proceedings of the Second European Conference on Optical Fiber Communications, IEE, 59-61, Paris, France, 1976; og K. Rau et al, Topical Meeting on Optical Fiber Transmission II, Williamsburg (1977), pp. TUC 4-1 to TUC 4-4.

En ulempe ved de kendte sol-gel-metoder er den bobledannelse, der ofte ses, når det konsoliderede glas genopvarmes, f.eks. når glasset opvarmes mindst til, men typisk væsentligt over, sintringstemperaturen. En sådan genopvarmning sker f.eks. under fibertrækning fra en præform. Der kendes visse sol-gel-metoder omfattende teknikker, der nedsætter eller eliminerer denne bobledannelse. Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe en effektiv fremgangsmåde til undgåelse af bobledannelse, der ikke blot er sammenlignelig med de eksisterende sol-gel-teknikker, men desuden indebærer enklere og mere økonomisk behandling. Det er endvidere formålet med opfindelsen at nedsætte eller forhindre den poredannelse, der kan opstå ved genopvarmning af glas dannet ved VAA- eller UDO-metoden. Formålet opnås ved at udøve den indledningsvis nævnte fremgangsmåde som angivet i krav 1's kendetegnende del. En sådan behandling ikke blot reducerer eller eliminerer bobledannelsen, men nedsætter endvidere glassets viskositet, hvilket muliggør behandling ved lavere temperaturer, og bidrager til sintring af glasset. Fluor er endvidere et indeks-nedsættende glas-dopingsmiddel, der er anvendeligt til dannelsen af optisk beklædningsmateriale til ledning af optiske fibre. Endvidere bidrager fluorindføringen til fjernelse af overskydende OH-grupper fra silicaen.

Fluorkoncentrationen er typisk mindre end ca. 5 vægt-%, især mellem ca. 0,1 og 2 vægt-%. Fluoren indføres før eller under sintringen af det porøse silicaholdige legeme, f.eks. ved sol-gel metoden under geldannelsen, ved imprægnering af den utørrede gel, ved imprægnering af det

tørrede, d.v.s. usintrede eller delvis sintrede gelle-
gemes eller under sintringsbehandlingen; eller ved VAA eller
UDO under sintringen. Fluoren kan foreligge som grundstof
eller være afledt af egnede fluorholdige forbindelser.
5 Forbindelserne kan være gasformige, flydende eller i fast
form. I sidstnævnte tilfælde er de fortrinsvis opløselige
i f.eks. vand eller alkohol.

10 I en højsilica-glasgenstand fremstillet ifølge opfindel-
sen er der et effektivt fluorniveau til stede (i det
mindste inden genopvarmning) i den del af glaslegemet,
der skal genopvarmes. I en præform (eller optisk fiber)
ifølge opfindelsen er der et effektivt fluorniveau til
stede både i beklædningsmaterialet og i kernematerialet.
15 Dette adskiller præforme (og fibre) ifølge opfindelsen
fra den kendte teknik, hvor fluor almindeligvis anvendes
til nedsættelse af beklædningens brydningsindeks, men ty-
pisk ikke inkorporeres i fiberkernen.

20 Ved "genstande" forstås ifølge opfindelsen både slutpro-
dukter, såsom optiske fibre, og glaslegememelleproduk-
ter, såsom konsoliderede præforme.

25 Som nævnt frembyder sol-gel-metoden til fremstilling af
højsilica-glas, d.v.s. glas indeholdende mere end ca. 50
vægt-% SiO_2 , typisk mere end ca. 80 vægt-%, potentielle
fordele frem for andre gængse fremstillingsmetoder. Det
er f.eks. ofte lettere at fremstille glaslegemer med stor
renhed ved sol-gel-processen end ved smeltning, da gel-
30 legemets porøse beskaffenhed letter rensning ved kontakt
med egnede gasagtige reaktanter, f.eks. chlorbehandling
til fjernelse af OH. Omvendt er sol-gel-metoden også vel-
egnet til fremstilling af (ensartet eller uensartet) do-
pede glaslegemer. En optisk fiber præform er et eksempel
35 på et uensartet dopet legeme.

Da høj renhedsgrad og uensartet doping typisk ikke kan

opnås ved smeltningprocessen til glasfremstilling, fremstilles legemer med disse egenskaber typisk ved processer, der indebærer aflejring af glasagtigt materiale dannet ved en egnet gasfase-reaktion. Skønt disse processer (f.eks. UDO, VAA, etc) nu er stærkt udviklede, er de typisk forholdsvis langsomme og derfor dyre. Ved sol-gel-processen kan der fremstilles glaslegemer af samme kvalitet som de, der fremstilles ved aflejring, men væsentligt billigere.

Opfindelsen kan udføres sammen med enhver af de kendte fremgangsmåder til fremstilling af porøse højsilica-glaslegemer, f.eks. sol-gel metoden, VAA- eller UDO-metoden, men dette er ikke begrænsende for opfindelsen. Kendte sol-gel-metoder er f.eks. den kolloide gelmetode, alkoxidhydrolyse-metoden, f.eks. beskrevet i US patentskrift nr. 4.419.115, og den ovenfor nævnte artikel af S. Sakka.

Fluor kan indføres på et hvilket som helst passende tidspunkt under processen inden genopvarmningstrinnet, der i kendte legemer kan frembringe bobledannelse. Indføringen sker typisk, inden glasset er færdigsintret, f.eks. under gelfremstillingen, efter dannelse af gellegemet (f.eks. ved imprægnering af det utørrede legeme), efter tørring af gellegemet (f.eks. ved imprægnering af det usintrede eller delvis sintrede legeme), eller ved kontakt med gasformige reaktanter ved lavere temperaturer end de, der kræves til sintring af den tørrede gel, eller under sintring.

En bekvem fremgangsmåde til fremstilling af en fluorholdig gel består i at indføre en væske eller en opløselig (f.eks. i vand eller alkohol) fast fluorforbindelse i solen eller gelen. På tale som sådanne forbindelser kommer derfor HF, NH_4F , og fluorerede carbonhydrider, f.eks. tetraethylammoniumfluoridhydrat.

Fluorindføring i et utørret gellelegeme, d.v.s. fluor-imprægnering, kan ske ved indføring af fluorholdig væske i legemet. Foruden ovennævnte forbindelser kan der med fordel anvendes forbindelser, der er opløselige i chloroform eller andet flydende carbonhydrid.

Foruden ved ovennævnte fremgangsmåder kan fluor med fordel indføres i tørrede gellelegemer, d.v.s. usintrede eller delvis sintrede legemer, ved at man bringer legemet i kontakt med fluor eller en gasformig fluorholdig forbindelse. Samme fremgangsmåde kan anvendes ved indføring af fluor under varmebehandling eller sintring af porøse glaslegemer fremstillet ved ikke-gel-metoder (f.eks. VAA eller UDO). På tale som sådanne forbindelser kommer fluorcarbonforbindelser, så som FREON, CF_4 , $\text{CF}_4\text{-yCly}$, ($0 < y < 3$) o.s.v., f.eks. fluorerede carbonhydrider, HF , NH_4F og andre uorganiske fluorider, f.eks. SiF_4 , GeF_4 , BF_3 , PF_5 . Atmosfæren består typisk af en eller flere fluorforbindelser samt andre gasser, f.eks. fortyndingsmidler, så som He, eller reaktanter, såsom chlor.

Fluorkoncentrationen behøver ikke at være ensartet gennem hele det ifølge opfindelsen fremstillede legeme. Kun de dele af legemet, som skal underkastes genopvarmning, kræver tilstedeværelse af fluor. Endvidere behøver koncentrationen selv i de fluorholdige dele ikke at være ensartet, forudsat at en effektiv mængde fluor (over ca. 0.01%, typisk over 0.1 vægt-%) findes overalt deri, når genopvarmningen påbegyndes. Der går altid nogen fluor til spilte under varmebehandling, f.eks. sintring eller genopvarmning. En øvre grænse for fluorindholdet i højsilica-glas er ca. 5 vægt-%, hvilket typisk skyldes F_2 's begrænsede opløselighed i højsilica SiO_2 -glas, samt den termodynamisk begunstigede reaktion mellem SiO_2 og F_2 til dannelse af gasformig SiF_4 og O_2 . Disse grænser gælder fluor, der inkorporeres i glasset inden genopvarmning. En uensartet fluorfordeling kan medføre en uensartet bryd-

ningsindeksfordeling, og dette kan anvendes f.eks. ved fremstilling af optiske fibre.

5 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til undgåelse af bobledannelse ved genopvarmning er særlig effektiv, hvis det porøse legeme har været i kontakt med chlor, eller en chlorforbindelse, før eller under sintringen. Det er velkendt, at sintring af et porøst silicalegeme i en Cl_2 -holdig atmosfære fjerner OH fra legemet, og dette anvendes i vidt omfang sammen med VAA-, UDO- eller sol-gel-metoder. Det foretrækkes derfor at anvende fremgangsmåden ifølge opfindelsen på et højsilica-legeme, der inden færdigsintring bringes i kontakt med chlor eller en chlorholdig forbindelse. Denne kontakt sker typisk under en 10 varmebehandling før sintring eller under sintring. Som ovenfor beskrevet, kan fluorforbindelser indføres i størstedelen af det porøse legeme eller i hele det porøse legeme i ethvert procestrin, før sintringen er tilendebragt.

20 Som nævnt er alkoxidgegelmetoden en af de teknikker, der kan anvendes til fremstilling af et silica-holdigt glaslegeme. Ved denne fremgangsmåde blandes, d.v.s. reageres, et silicium-holdigt alkoxid, såsom tetraethylorthosilicat (TEOS) med en vandholdig opløsning. Ønskes et flerkomponent-glas, d.v.s. et glas indeholdende silica og oxider af et eller flere metaller, blandes endvidere et eller flere alkoxider eller opløselige salte af disse metaller med f.eks. TEOS og den vandholdige opløsning. Da TEOS (en 25 væske ved stuetemperatur og atmosfærisk tryk) normalt ikke er blandbart med vand, tilvejebringes blandingen f.eks. ved at opløse TEOS i et vandopløseligt opløsningsmiddel, f.eks. ethanol, og derpå tilsætte den resulterende TEOS-ethanol-opløsning til den vandholdige opløsning. Alternativt kan ethanolen først tilsættes til den vandholdige opløsning, hvorefter TEOS tilsættes til den resulterende vand-ethanol-opløsning. (Andre varianter er 30 35

også anvendelige). Hvis det imidlertid er ubelejligt at anvende et vandopløseligt opløsningsmiddel, f.eks. ethanol, kan blandingen af den flydende, siliciumholdige forbindelse (TEOS) og vand tilvejebringes under anvendelse af varme og/eller ultralyd. (Se M. Tarasevich, Ceramic Bulletin, 63 (1984) 500).

Ovennævnte blanding menes at forårsage hydrolyse af det silicium-holdige alkoxid samt en polymerisations-/geleringsproces. Afhængigt af et antal variable giver denne proces enten et silica-holdigt porøst gelleme (hvis porer indeholder væsker, såsom vand og ethanol), eller et silica-holdigt pulver, der udskilles fra opløsningen. Den vandholdige opløsnings pH-værdi, der let ændres ved til-

15 sætning af en syre, f.eks. HCl eller en base, f.eks. NH_4OH , påvirker i særdeleshed i væsentlig grad geleringsgraden og -hastigheden samt det gelerede produkts struktur. En relativ høj pH-værdi, f.eks. fra ca. 8 til ca. 11, medfører f.eks. udskillelse af silicaholdigt pulver.

20 Til tider medfører sådanne høje pH-værdier indledningsvis dannelse af et silicaholdigt pulver suspenderet i opløsning, hvorefter der dannes en gel (der efter tørring tilvejebringer pulveraggregater). På den anden side medfører en relativ lav pH-værdi, f.eks. fra ca. 0,5 til ca. 7, et

25 gelleme (skønt nedennævnte indføring af fluoridioner også kan medføre dannelse af et udfældet pulver eller pulveraggregater).

Ved tørring af materialet fjernes en væsentlig del af de væsker, f.eks. vand og ethanol, der er tilbage i det resulterende materiales porer efter polymerisations-/gelerings- eller pulverudskillelsestrinnet. Ved tørring udsættes materialet typisk for temperaturer fra ca. 20°C til ca. 150°C i et tidsrum i intervallet fra ca. adskillige timer til ca. adskillige måneder. Yderligere op-

30 varmning af det tørrede materiale, f.eks. et tørret gelleme eller tørrede gelstykker, til sintringstemperatur,

35

typisk ca. 800°C-1500°C, ofte i en helium-atmosfære, medfører dannelse af et tilsvarende kompakt silica-holdigt glaslegeme eller glasstykker.

- 5 Det er en væsentlig ulempe ved ovennævnte glasfremstillingsmetode, at monolitiske (før tørring) gellegemer krakelerer og ofte fragmenterer under tørring. Efter fragmentering fremkommer en mængde tørrede gelstykker med individuelle masser, der er mindre end nogle få g (f.eks.
- 10 2). Sintring af krakelerede gellegemer eller gelstykker tilvejebringer blot silica-holdige, krakelerede glaslegemer eller (ukrakelerede) glasstykker med lille masse (mindre end ca. 2 g). Problemerne ved fremstilling af revnefrie, silica-holdige glaslegemer med masser, der er
- 15 større end adskillige g (typisk 2-3), har begrænset de stordriftsfordele, der ellers kunne opnås under anvendelse af denne glasfremstillingsmetode.

- 20 Det er en anden stor ulempe ved ovennævnte metode, at de tørrede gelmaterialer udviser bobledannelse (af samme art som ovenfor beskrevet i forbindelse med genopvarmning) både under sintring og genopvarmning. De resulterende glaslegemer og/eller -stykker med bobledannelse er sædvanligvis uegnede til de fleste formål.

- 25 Man har ved forskellige modifikationer af alkoxid-gelmetoden forsøgt at begrænse monolitisk gellegemers krakelering og fragmentering under tørring. Ifølge en teknik, her benævnt alkoxid-gelmetoden med langsom tørring, udføres tørreprocessen meget langsomt over flere måneder,
- 30 ved stuetemperatur og under atmosfærisk tryk. (Se f.eks. M. Yamane et al, Journal of Materials Science, 13 (1978) 865.) Ifølge en anden teknik, her benævnt autoklavmetoden, udføres tørring i en autoklav under temperatur- og
- 35 trykbetingelser, der er hyperkritiske (over det kritiske punkt) for væsker, der fordampes over forholdsvis korte tidsrum, f.eks. nogle timer. (Se f.eks. M. Prassas et al,

Journal of Materials Science, 19 (1984) 1656). Selvom begge teknikker er potentielt anvendelige, er førstnævnte økonomisk ufordelagtig, fordi den kræver en uønsket lang tørringstid. Endvidere forhindrer ingen af teknikkerne
5 bobledannelse under sintring eller genopvarmning.

En metode, alkoxid-kolloid-metoden, forsøger ikke at forhindre krakelering af (den indledningsvis dannede) gel under tørring, men tillader dog fremstilling af i hovedsagen revnefrie, silica-holdige glaslegemer med masser så store som 150 g. Denne metode beskrives i US patentskrift
10 nr. 4,605,428 af 12. august 1986 i navnet D. W. Johnson, Jr., J.B. MacChesney, og E. M. Rabinovich. Ifølge denne metode gendispergeres det krakelerede gelmateriale eller
15 -pulver efter forholdsvis hurtig tørring (typisk ved 150°C i 1-2 dage) i en polær væske, f.eks. en vandholdig væske, til dannelse af en kolloid suspension (en sol), der støbes i en form og atter gelerer til dannelse af et andet gellegeme. (Der anvendes typisk en blender eller
20 malelegemer af smeltet silica (kuglemølleproces) ved gendispergeringen til dannelse af den kolloide suspension). Det andet gellegeme krakelerer (efter udtagning fra formen) i hovedsagen ikke under tørring (ved stuetemperatur i 2-3 dage). Ved sintring fremkommer i hovedsagen revne-
25 frie, silica-holdige glaslegemer med masser så store som 150 g.

Skønt ovennævnte alkoxid-kolloid-metode har vist sig at være meget anvendelig, har den været forsøgt modificeret
30 til frembringelse af udgangsgelmaterialer med reducerede overfladearealer, f.eks. geler med reducerede poreoverfladearealer eller udfældet pulver med reducerede kornoverfladearealer. (Brunauer-Emmett-Teller (BET) overfladeareal per masseenhed af de udgangsgelmaterialer, der
35 anvendes i den alkoxide-kolloide metode, ligger typisk i intervallet fra ca. 200 m²/g til ca. 800 m²/g (skønt lavere overfladearealer også er opnåelige)). Angående BET-

metoden til måling af overfladearealer se f.eks. S. Lowell, Introduction to Powder Surface Area (Wiley, New York, 1979), page 20). Den til grund for ønsket om opnåelse af reduceret overfladeareal liggende logik har været

5 antagelsen af, at materialer med reduceret overfladeareal kan gendispergeres i reducerede mængder (i sammenligning med den til gendispergering af materialer med højere overfladearealer anvendte mængde) af f.eks. vand, der (samtidig med større porer) vil lette tørringen af større

10 gellegemer uden, at de krakelerer. Antagelsen er baseret på den kendsgerning, at en væsentlig mængde af vandet i geler (dannet efter gendispergering) er tilstede på adsorberet form i porernes overflader. Det er imidlertid også kendt, at store mængder vand i disse porer medfører

15 store vandkoncentrationsgradienter i gellegemerne under tørring, hvilket bevirker differentiell krympning og som følge heraf krakelering af gellegemerne. Man har således formodet, at reduktion af de indledningsvis dannede gelmaterialers overfladeareal vil medføre tørrede, i hovedsagen revnefrie, monolitiske gellegemer, og i hovedsagen revnefrie, silica-holdige glaslegemer med masser større end endog 150 g.

Det har vist sig, at indføring af fluorid-ioner (F^-) i

25 den ved alkoxid-kolloid-metoden indledningsvis anvendte alkoxid-vand-opløsning, enten før eller under polymerisation/gelering, fører til udgangsgelmaterialer (tørrede) med reduceret overfladeareal. Når disse materialer tørres ved f.eks. 150°C og derpå ækvilibreres med omgivende

30 luft, adsorberer og tilbageholder de betragteligt mindre vand end de gelmaterialer, der er dannet i fravær af fluoridioner. Kun en del af denne effekt skyldes det reducerede overfladeareal. Resten af effekten kan muligvis forklares ved, at en stor del af denne vandreduktion skyldes en reduceret hydrofilitet i geloverfladen, hvilket

35 også er et resultat af tilstedeværelsen af fluoridionerne. Det formodes endvidere, at denne nedsatte vand-

absorptionsevne overføres til det monolitiske gelle-
geme, der dannes efter gendispergering af udgangsgelmateriale-
ne i en polær væske, f.eks. en vandholdig væske, hvorved
der tillades et højere faststof/væske forhold i den sene-
5 re dannede gel. Som følge heraf kan der nu let fremstil-
les tørrede i hovedsagen revnefrie, silica-holdige, mono-
litiske gelle-gemer og i hovedsagen revnefrie, silica-hol-
dige glaslegemer med masser større end ca. 150 g, og end-
og større end ca. 200 g.

10 Fluoridionernes tilstedeværelse forhindrer ikke blot kra-
kelering under tørring (af geler fremstillet ved gen-
dispergering) men også bobledannelse både under sintring
til glas og under genopvarmning af det sintrede glas. Det
15 formodes, at de to bobledannelsesfænomener har forskel-
lige årsager. Bobledannelse under genopvarmning formodes
således at skyldes tilstedeværelsen af chlor, der ind-
føres før eller under sintringsprocessen som ovenfor be-
skrevet. Bobledannelse under sintring formodes derimod at
20 skyldes frigivelse af vanddamp og andre flygtige kompo-
nenter fra de tørrede geler.

Ovennævnte fordelagtige resultater kan opnås ved enhver
gendispergeringsmetode omfattende en eller flere gen-
25 dispergeringer, forudsat at udgangsgelmaterialet dannes
ved blanding af en silicium-holdig forbindelse (der kan
hydrolyseres til dannelse af en gel eller et pulverbund-
fald) på flydende form eller i opløsning med en vandhol-
dig opløsning. Anvendelige udgangsgelmaterialer eller -
30 pulvere dannes f.eks. ved hydrolyse af siliciumtetrachlo-
rid (en flygtig væske ved stuetemperatur og atmosfærisk
tryk) i vand, der kan indeholde alkohol.

Endvidere tillader tilstedeværelsen af fluoridioner i de
35 i den alkoxide gelmetode (ved hvilken der dannes monoli-
tiske legemer uden gendispergering) anvendte alkoxid-
vand-opløsninger hurtigere tørring, uden at gelle-gemerne

krakelerer. Fluoridionerne tillader endvidere fremstilling af større i hovedsagen revnefrie legemer og forhindrer bobledannelse både under sintring til glas og under enhver efterfølgende genopvarmning af glasset.

5 Ifølge en udførelsesform indføres fluoridionerne hensigtsmæssigt i den vandholdige opløsning eller i silicium-forbindelsen på flydende form eller i opløsning, eller i blandingen af den vandholdige opløsning og
10 silicium-forbindelsen (ved begyndelsen af eller under polymerisation/ gelering) ved tilsætning af en (i de anvendte opløsninger) opløselig fluorholdig forbindelse, f.eks. HF eller NH_4F , til den vandholdige opløsning, silicium-forbindelsen eller den flydende blanding. Anvendelige fluoridionmængder ligger i intervallet fra ca. 0,5
15 g F (fluor) per 100 g SiO_2 (beregnet som om al silicium var SiO_2) til ca. 40 g F per 100 g SiO_2 . (I alle praktiske henseender har F og F^- samme masse). Mindre mængder end ca. 0,5 g per 100 g SiO_2 er uønskede, fordi de medfører uønsket små reduktioner af poreoverfladearealerne.
20 Større mængder end ca. 40 g per 100 g SiO_2 er uønskede, fordi de medfører uønsket hurtig gelering, hvorved der dannes et uhomogent produkt. De i de tørrede geler eller pulvere og resulterende glaslegemer resterende fluoridion-mængder er betragteligt mindre end de i de oprindelige blandinger indførte.
25

Eksempelvis fremstilles et fluoridholdigt gellegeme eller pulver let ved blanding af TEOS opløst i ethanol med en
30 vandopløsning indeholdende opløst HF og HCl. Forholdet mellem den molære ethanol-koncentration og den molære TEOS-koncentration ligger hensigtsmæssigt i intervallet fra ca. 0,5 til ca. 10. Forholdet mellem den molære vand-koncentration (hvor HF- og HCl-opløsninger regnes som
35 vand) og den molære TEOS-koncentration ligger derimod hensigtsmæssigt i intervallet fra ca. 2 til ca. 200. Omend det endnu ikke er blevet påvist, menes det, at molære

koncentrationer udenfor ovennævnte intervaller også er anvendelige.

5 Efter dannelse af et glaslegeme med passende masse og i hovedsagen uden revner, viderebehandles dette under anvendelse af gængs teknik; f.eks. genopvarmes eller forarbejdes legemet til fremstilling af en ønsket glasgenstand.

10 Som nævnt opnås der ved dispergering af fluoreret, silica-holdigt materiale (materiale der indeholder silica og 0,5 vægt-% eller mere kemisk bundet fluor) i en polær væske, såsom vand, gellegemer med mange fordele. Således tjener den kemisk bundne fluor til at reducere det dispergerede materiales overfladeareal per masseenhed (til 15 under det der ville være uden tilstedeværelsen af fluor) og formentlig til at gøre de dispergerede materiales overflade mindre hydrofil. Gelingen af dette fluorerede materiale muliggør herefter dannelse af tørrede, i hovedsagen revnefrie, monolitiske gellegemer og i hovedsagen 20 revnefrie, silica-holdige glaslegemer med masser, der er større end ca. 150 g. Tilstedeværelsen af den kemisk bundne fluor forøger imidlertid også geleringshastigheden, d.v.s. gelingen er ofte i hovedsagen tilendebragt 1 min eller derunder efter dannelse af solen, hvilket undertiden er u hensigtsmæssigt. 25

I modsætning til gelering af fluoreret materiale foregår gelering (i en polær væske) af silica-holdigt materiale, 30 der ikke er fluoreret og derfor i hovedsagen uden kemisk bundet fluor, d.v.s. materiale, der indeholder under ca. 0,5 vægt-% kemisk bundet fluor, relativt langsomt, idet geleringshastigheden aftager i takt med, at overfladearealet per masseenhed af materialet aftager. Eksempelvis 35 tager gelering i vand af silica-holdigt materiale med et BET-overfladeareal per masseenhed på 200 m²/g typisk fra ca. 2 til ca. 24 timer (afhængigt af mængden af vand),

- mens gelering af silica-holdigt materiale med et BET-overfladeareal per masseenhed på ca. 50 m²/g typisk tager mindst og ofte meget mere end en uge. Dispergering og gelering (i en polær væske) af ufluoreret silica-holdigt materiale med relativt lavt BET-overfladeareal per masse-
- 5 enhed, d.v.s. et BET-overfladeareal per masseenhed, der er lig med eller mindre end ca. 100 m²/g, og fortrinsvis mindre end eller lig med ca. 50 m²/g, er imidlertid attraktiv, da dette muliggør dannelse af tørrede, i hoved-
- 10 sagen revnefrie, monolitiske gellegemer og i hovedsagen revnefrie, silica-holdige glaslegemer med forholdsvis store masser (masser så store som, men ikke større end, ca. 150 g). (Ufluorineret, silica-holdigt materiale med relativt lavt overfladeareal per masseenhed fremstilles
- 15 let, f.eks. ved den konventionelle alkoxidmetode eller alkoxid-kolloid-metoden, og forhandles endvidere under handelsnavnet Cab-O-Sil, f.eks. af Cabot Corporation of Tuscola, Illinois).
- 20 Det har vist sig, at dispergering af en kombination af fluorerede og ufluorerede materialer, d.v.s. enten samtidig dispergering af fluorerede og ufluorerede materialer (i form af f.eks. en blanding) eller sekvensvis dispergering af fluorerede og ufluorerede materialer, i en
- 25 polær væske, bevirker geleringstider (for de resulterende soler), der er længere end de, der fås ved dispergering af kun fluorerede materialer, men kortere end de, der fås ved dispergering af kun ufluorerede materialer, hvor geleringstiderne f.eks. typisk ligger i intervallet fra ca.
- 30 10 min. til ca. 2 t. Det har overraskende vist sig, at sådanne geleringstider opnås, selvom det ufluorerede materiale alene er uger eller endog måneder om at gelere. Det har endvidere vist sig, at geleringstiderne forkortes i takt med, at mængden af fluoreret materiale forøges.
- 35 De middelgeleringstider, der opnås ved anvendelse af en kombination af fluorerede og ufluorerede materialer, er

fordelagtige, fordi de er kommercielt bekvemme, d.v.s. bekvemme i forhold til den kommercielle fremstilling af silica-holdige glasgenstande, såsom optiske fibre. Disse middelgeleringstider er f.eks. tilstrækkeligt lange til, at solerne let kan hældes i forme, før de har geleret, indenfor et kommercielt bekvemt tidsrum efter dannelsen af solerne, f.eks. indenfor få minutter. Disse geleringstider er endvidere tilstrækkeligt korte til, at geleringsprocessen typisk ikke er den hastighedsbegrænsende faktor i fabrikationen af de silica-holdige glasgenstande.

Middelgeleringstiderne opnås under anvendelse af fluoreret materiale sammen med enten (ufluoreret) materiale med relativt lav specifikt overfladeareal (som ovenfor beskrevet) eller (ufluoreret) materiale med relativt stort specifikt overfladeareal (materiale med et BET-overfladeareal per masseenhed større end ca. 100 m²/g) samt med (ufluoreret) materiale med betydelige variationer i det specifikke overfladeareal. Hvis det ufluorerede materiale imidlertid har relativt lavt BET-overfladeareal per masseenhed (som ovenfor defineret), vil den resulterende geleringsproces tillade let dannelse af tørrede i hovedsagen revnefrie gelløgemer og i hovedsagen revnefrie, silica-holdige glaslegemer med masser, der er større end ca. 150 g og endog større end 200 g. Bobledannelse, både under sintring til glas og under genopvarmning af det sintrede glas, undgås endvidere i alle tilfælde, d.v.s. uafhængigt af det ufluorerede materiales specifikke overfladeareal.

Det fluorerede, silica-holdige materiale anvendt sammen med det ufluorerede materiale fremstilles let, som ovenfor beskrevet, f.eks. ved indføring af fluoridioner (F⁻) i opløsninger, der dannes ved indledningsvis reaktion mellem en silicium-holdig forbindelse (der kan hydrolyseres til dannelse af en gel eller et udfældet pulver) på

flydende form eller i opløsning, såsom et silicium-holdigt alkoxid eller siliciumtetrachlorid, og en vandholdig opløsning. Fluoridionerne indføres bekvemt ved tilsætning af en (i den anvendte opløsning) opløselig fluorholdig forbindelse, f.eks. HF eller NH_4F , til opløsningen. Anvendelige fluoridionmængder ligger i intervallet fra ca. 0,5 g F (fluor) per 100 g SiO_2 (beregnet som om al silicium var SiO_2) til ca. 40 g F per 100 g SiO_2 . Mindre mængder end ca. 0,5 g F per 100 g SiO_2 er uønskede, da de resulterende fluorerede gelmaterialer fører til uønsket små reduktioner af geleringstiden og er forholdsvis hårde og derfor vanskeligt dispergerbare. Større mængder end ca. 40 g F per 100 g SiO_2 er unødvendige, da gelmaterialer, der er dannet fra soler indeholdende sådanne mængder, taber forholdsvis store mængder fluoridion (F^-) under tørring. Som følge heraf indeholder disse gelmaterialer typisk ikke flere fluoridioner efter tørring end gelmaterialer, der er dannet fra soler indeholdende kun ca. 40g F eller mindre per 100 g SiO_2 .

Mængden af det fluorerede, silica-holdige materiale, angivet som procent af den samlede mængde fluoreret og ufluoreret materialer, varierer fra ca. 3 vægt-% til ca. 60%. Mængder, der er mindre end ca. 3%, er uønskede, fordi de medfører en uønsket lille reduktion af geleringstiden. Mængder, der er større end ca. 60%, er uønskede, da de medfører en uønsket stor reduktion af geleringstiden.

I de følgende eksempler blev der anvendt en fremgangsmåde i hovedsagen svarende den i US patentskrift nr. 4,419,115 beskrevne.

Eksempel 1: Silicastøv (kvalitet M-5 fra Cabot Corp.) blev blandet med vand (40:100, vægt-basis), og den herved dannede sol blev tørret ved 150°C og varmebehandlet ved ca. 800°C . 150 g af den varmebehandlede SiO_2 blev atter

blandet med 270 g vand og blendet til dannelse af en anden sol indeholdende aggregater af de oprindelige silica-støvparkler. Ca. 400 g af den anden sol blev overført til en borsilicat-beholder indeholdende ca. 600 g SiO_2 -cylindere (diameter $\sim 1/2"$, længde $\sim 1/2"$) og formalet i en mølle i 5 timer efter tilsætning af ca. 1% (vægt-%, baseret på vægten af SiO_2 i solen) HF-opløsning (ca. 50% HF i H_2O) til indholdet i beholderen. Den formalede sol blev derpå støbt i SiO_2 -rør, indvendig diameter 11 mm, gele-

10 rede natten over, hvorefter de resulterende gelstænger blev fjernet fra formene, tørret, varmebehandlet ved 1000°C i $\text{He}+3\% \text{Cl}_2$ til fjernelse af bundet vand, og sintret ved ca. 1400°C i He . Herved fremkom der transparente glasstænger indeholdende en anslået mængde fluor, der var større end 0,1 vægt-% og fordelt gennem hele legemet. Op-

15 varmning af disse stænger til fibertrækningstemperaturer ($>2000^\circ\text{C}$) forårsagede ikke genkogning. Analogt fremstillede stænger uden fluor-indhold udviste voldsom genkogning ved disse temperaturer. Hvis ikke andet er anført i

20 de efterfølgende eksempler, blev der anvendt en fremgangsmåde i hovedsagen som beskrevet i eksempel 1. De porøse legemer blev især varmebehandlet i en Cl_2 atmosfære inden konsolidering.

25 Eksempel 2: 150 g én-gang-dispergeret og varmebehandlet SiO_2 , fremstillet som beskrevet i eksempel 1, blev blandet med 203,5 g H_2O og 59,2 g af en 4,5 vægt-% opløsning af H_2BO_3 i H_2O , blendet, overført til en formalingsbeholder, 1,5 g HF blev tilsat, formaling i 19 timer og støb-

30 ning i en koncentrisk cylinderform beregnet til fremstilling af et sintret gelglasrør, indvendig diameter ca. 19 mm, udvendig diameter 25 mm. Efter gelering blev legemet fjernet, tørret og sintret. Det resulterende rør fremviste ikke genkogning ved fibertrækningstemperaturer. Til-

35 stedevarelsen af HF accelererede endvidere solens gelering.

Eksempel 3: Som i eksempel 2 med undtagelse af, at HF blev tilsat efter formaling i 5,5 t.

5 Eksempel 4: 2 vægt-% fluor og 4,8% B_2O_3 blev tilsat til en gelglasmængde ved sammenblendning af 100 g én-gang-dispergeret og tørret smeltet SiO_2 , 188,5 g 4,5 vægt-% H_3BO_3 opløsning og 4 g HF.

10 Eksempel 5: Kolloid SiO_2 blev fremstillet ved hydrolyse af tetraethylorthosilicat (TEOS), efterfølgende vandtilsætning (150:220g) og formaling i 18 t. Den resulterende sol havde lav viskositet. 1,5 g HF blev tilsat til formalingsbeholderen og formalingen fortsatte i 1,5 t. Den støbte sol gelerede natten over. Der blev produceret
15 glas ud fra gellegemet i hovedsagen som ovenfor beskrevet.

20 Eksempel 6: 90 g tidligere dispergeret og tørret kolloid silica (fremstillet i hovedsagen som beskrevet i eksempel 1) blandes i en blender med 132 g destilleret H_2O , hvori 5,4 g NH_4F forinden var blevet opløst, til dannelse af en gel indeholdende 3 vægt-% fluor. Der blev fremstillet glas ud fra gelen i hovedsagen som ovenfor beskrevet.

25 Eksempel 7: Et tørret porøst glaslegeme blev fremstillet i hovedsagen som ovenfor beskrevet. Legemet blev imprægneret, inden opvarmning, ved nedsænkning i en vandig 5,7% NH_4F -opløsning, og atter tørret. Dette resulterede i indføring af ca. 3 vægt-% F i den resulterende tørrede gel.

30 Eksempel 8: Fremgangsmåden var i hovedsagen beskrevet som i eksempel 7, men det tørrede glaslegeme blev inden imprægnering delvis sintret ved 1000°C.

35 Eksempel 9: Et porøst glaslegeme blev fremstillet i hovedsagen som beskrevet og opvarmet i en ovn i nærværelse af adskillige g NH_4F -pulver, hvorved der tilvejebringes

en fluor-holdig atmosfære i ovnen.

5 Eksempel 10: Glaslegemer uden fluor blev opvarmet sammen med fluor-holdige glaslegemer, fremstillet i hovedsagen som i eksempel 6, hvor sidstnævnte legemer tilvejebringer den fluor-holdige atmosfære for alle legemerne.

10 Eksempel 11: 1,8 g NH_4F blev opløst i den til hydrolyse af 312 g (1,5 mol) TEOS fremstillede vand/ammoniak-blending (pH = 11) til dannelse af en 1 vægt-% fluor-tilsætning til SiO_2 -pulveret fra hydrolysen. Dette pulver blev gendispergeret, og der blev dannet et sintret glaslegeme deraf ved en fremgangsmåde i hovedsagen som ovenfor beskrevet.

15 Legemerne i eksemplerne 3-11 udviste i hovedsagen ingen tegn på genkogning ved opvarmning til fibertrækningstemperaturer.

20 Eksempel 12: Der blev fremstillet et porøst glaslegeme ved en fremgangsmåde i hovedsagen som beskrevet. Legemet blev nedsænket i en vertikalovn, varmebehandlet (gennemvådt) deri, optaget, derpå nedsænket igen til sintring. Varmeprogrammet og atmosfæren (d.v.s gasstrømningshastigheder) i ovnen, for legemet ifølge opfindelsen, fremgår af nedenstående Tabel I under "Eksperiment 1". Af samme tabel fremgår endvidere data for et legeme fremstillet på samme måde men uden inkorporering af fluor (eksperiment 2). "Nedsænkings-" og "optagnings-" tiderne angiver den

25 tid, det tager henholdsvis at nedsænke legemet fra 100°C-zonen til den varme zone og optage legemet fra den varme zone til 100°C-zonen.

35

TABEL I

	Nedsenkning Optagning (t)	Gennemvædning (t)	Atmosfære (ml/min)	Temperatur (°C)
5				
10	Exp. 1 Nedsænket 1/4	16	He 932	850
			Cl ₂ 43	
	He 932		850	
				Cl ₂ 43
	He 932		850	
				SiF ₄ 23
15	Optaget 1/4	He 932	850	
		SiF ₄ 23		
	Nedsænket 2	He 932	1400	
		SiF ₄ 23		
20	Exp. 2 Nedsænket 1/4	16	He 932	850
			Cl ₂ 43	
	He 932		850	
				Cl ₂ 43
	He 1864		850	
				He 1864
25	Optaget 1/4	He 1864	850	
	Nedsænket 2	He 1864	1400°C	

I eksperiment 1, hvor der blev anvendt SiF_4 til indføring af fluor i det usintrede glas, blev der ikke konstateret genkogning ved opvarmning til 2200°C , hvorimod der i eksperiment 2 opstod genkogning under disse betingelser.

5

Eksempel 13: Et glaslegeme blev fremstillet i hovedsagen som i eksempel 12, eksperiment 1, men under anvendelse af FREON 12 (Cl_2F_2) i stedet for SiF_4 . Der var ingen spor af genkogning efter opvarmning til 2200°C .

10

Eksempel 14: Et porøst silicalegeme fremstilles ved VAA i hovedsagen som beskrevet af K. Ishida et al (op. cit.) og sintres ved 1500°C i He/SiF_4 -atmosfære (volumen: 97,6:2,4) i 2 timer. Det resulterende kompakte glaslegeme opvarmes til 2200°C . Der ses ingen bobledannelse.

15

Eksempel 15: Der blev fremstillet to gel-serier, der henholdsvis betegnes 1F og 7F, indeholdende henholdsvis syv geler og 5 geler. Hver gel blev dannet ved opløsning af TEOS i ethanol, hvorpå den resulterende opløsning blev hældt i vand indeholdende HCl og/eller HF under omrøring. Gelernes sammensætning fremgår af Tabel II. (Det første medlem af hver serie indeholdt ingen HF og derfor ingen F^-). Gelerne i 1F-serierne blev fremstillet ud fra udgangsblandinger med molforhold TEOS:ethanol:vand på 1:4:4, hvor nummeret til højre for serieangivelsen i Tabel II viser koncentrationen af udgangs-fluorid (beregnet som F) i gram per 100 g SiO_2 . Gelerne i 7F-serierne blev fremstillet ud fra udgangs-blandinger med molforhold på 1:4:50, hvor nummeret til højre for serieangivelsen har ovenfor nævnte betydning. Ved bestemmelsen af molforholdene for hver serie blev HCl og HF beregnet som vand på vægtbasis.

20

25

30

35

Efter ihældning af hver af TEOS -ethanol-opløsningerne i vand-syre-opløsningerne blev de resulterende blandinger omrørt i 30 min., eller indtil de var for stive til at

blive omrørt. Gelingen af hver TEOS-ethanol-vand-HCl-HF opløsning, blandet ved stuetemperatur (uden anvendelse af ekstern varme) forløb over et tidsinterval fra nogle få sekunder til en måned eller mere, afhængigt af HF-indholdet (jo større HF-mængde, jo hurtigere gelering).

Alle gelerne stod uden fordampning ved 60°C i ca. 24 timer, hvorpå de blev tørret ved 150°C i 2-3 dage og ækvilibreret ved stuetemperatur i adskillige dage.

Gelerne blev derpå tørret ved 300°C, og deres BET-overfladearealer blev målt. BET-overfladearealerne fremgår af Tabel II.

Hver af de ved 150°C tørrede og med stuetemperatur ækvilibrerede geler blev slebet til en flad plade med en tykkelse på 2-3 mm og vejjet, hvorefter hver flade plades infrarøde absorptionsspektrum blev målt (under anvendelse af spektrometer Model nr. 683, forhandlet af Perkin-Elmer Corporation of Norwalk, Connecticut). Hvert absorptionspektrum udviste absorptionsbånd omkring 5292 cm^{-1} på grund af tilstedeværelsen af vand. Intensiteten af disse absorptionsbånd aftog i takt med, at de tilsvarende fluorid-koncentrationer voksede.

Gelerne blev derpå ækvilibrerede med vakuum ved stuetemperatur og vejjet, hvorpå de infrarøde spektre blev målt som ovenfor beskrevet. Intensiteten af disse absorptionsbånd ved 5292 cm^{-1} var faldet markant, hvilket indikerer, at næsten al vandet var borte.

Kvantitative overslag over mængden af vand i hver af de stueluft-ækvilibrerede prøver blev bestemt ud fra de tilsvarende infrarøde spektres absorptionsbånds-intensiteter ved 5292 cm^{-1} . Dette blev opnået under anvendelse af The Beer-Lambert law (se f.eks. W. G. Driscoll, Editor, Handbook of Optics (McGraw-Hill, New York, 1978), pp. 8-

12) med en ekstinktionskoefficient på 67 for koncentration i vægt-%, tykkelse i cm, og 10-tals-logaritmen for intensitetsforholdet. Denne koefficient blev målt ved korrelation af vakuum-ækvilibrerede gelprøvers vægttab med de tilsvarende fald i adsorbans ved 5292 cm^{-1} . De kvantitative overslag fremgår af Tabel II.

Som det fremgår af Tabel II, fører voksende fluorid-koncentrationer i udgangsblandingen til aftagende BET-overfladearealer og faldende mængder vand i de resulterende tørrede, stueluft-ækvilibrerede geler.

15

20

25

30

35

TABLE II

Prøve	Additiv, vægt-%		BEI-overflade-areal, m ² /g	H ₂ O vægt-% i tørrede, ved stuetemperatur afvilli- tørrede prøver	F-indhold		g/100 g SiO ₂
	H ₂ O	HF			tilsat	analyseret (tørret)	
5							
IF0	1,07	0	549	5,0	0	0,0	
IF1	0,40	0,83	408	(ej analyseret)	1	0,8	
IF2		1,67	012	4,0	2	1,46	
IF4		3,33	757	4,0	4	2,45	
IF8		6,67	219	0,2	8	3,06	
IF16		13,34	154	0,095	16	6,14	
IF32		26,67	95	0,090	32	(ej analyseret)	
10							
7F0	1,07	0	802	6,8	0	0,0	
7F1	1,02	0,07	641	6,6	1	1,04	
7F2	0,96	0,14	292	2,5	2	1,38	
7F4	0,85	0,28	110	0,22	4	1,68	
7F8	0,64	0,56	73	<0,13	8	2,86	
15							
20							

- Eksempel 16: 60 g fluoreret, silica-holdigt (tørret) gelmateriale, fremstillet og tørret som beskrevet i eksempel 15 og med sammensætningen 7F8 i Tabel II, blev anbragt i en 1 l glasbeholder. 90 g ufluoreret, silica-holdigt (tørret) gelmateriale med et BET-overfladeareal per masseenhed på 50 m²/g blev ligeledes anbragt i beholderen. Dette ufluorerede materiale blev dannet ved indledningsvis reaktion mellem 1 mol TEOS, opløst i 4 mol ethanol, og 4 mol vand indeholdende 2,3 vægt-% opløst NH₃. Den resulterende (ufluorerede) gel blev derpå ældet og tørret som beskrevet i eksempel 15. 190 g deioniseret vand blev tilsat til de fluorerede og ufluorerede gelmaterialer i glasbeholderen.
- 15 De fluorerede og ufluorerede gelmaterialer blev dispergeret i vand under anvendelse af kuglemølleformaling. 630 g formalingscylindere af smeltet silica (diameter 12 mm, længde 12-15 mm) blev anbragt i glasbeholderen, der blev belagt med låg og derpå roteret med 80 omdr./min i ca. 24 t. Efter denne formaling og i løbet af ca. 10 min blev den resulterende sol indledningsvis hældt i et bægerglas gennem en 35 mesh sigte til fjernelse af udispergeret gelmateriale, og derefter i cylindriske glasforme, diameter 2,54 cm, længde 30 cm.
- 25 Ca. 10 min efter, at solen var hældt i formene, gelerede solen i formene tydeligt til dannelse af gelstænger, der efter yderligere 20 min blev fjernet fra formene. Disse gelstænger blev derefter tørret under stue-atmosfæriske betingelser i 2-3 dage, varmebehandlet ved 1000°C i en atmosfære af He og 3% Cl₂, og sintret ved 1400°C i He i ca. 1 t (som beskrevet i eksemplerne 1 og 12) til fremstilling af kvarts-glasstænger.
- 30
- 35 Der blev anvendt gængs teknik til måling af glasstængerens brydningsindeks, og det fremgik heraf, at de indeholdt ca. 1 vægt-% fluorid (F⁻) ioner.

Eksempel 17: Der blev fremstillet en sol ved dispergering af 15 g fluoreret (7F8) og 135 g ufluoreret gelmateriale i 190 g deioniseret vand som beskrevet i eksempel 16. Efter, at solen var blevet hældt i et bægerglas gennem en 35 mesh sigte og derpå i glasformene, gelerede den efter ca. 12 t. De resulterende gelstænger blev derpå tørret, varmebehandlet og sintret, ligeledes som beskrevet i eksempel 16.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en genstand omfattende silica-holdigt glas, ved hvilken man
- 5 dispergerer silica-holdigt materiale i en polær væske til dannelse af en sol,
- 10 gelerer solen til dannelse af et gellegeme,
- varmebehandler gellegemet til dannelse af et silica-holdigt glaslegeme,
- 15 tilendebringer fremstillingen af genstanden,
- k e n d e t e g n e t ved, at det silica-holdige materiale omfatter mindst en første dispergerbar del indeholdende kemisk bundet fluor og en anden dispergerbar del,
- 20 der i hovedsagen ikke indeholder kemisk bundet fluor.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mindst en silicium-holdig forbindelse på flydende form eller i opløsning med en vandholdig opløsning endvidere reageres med fluoridioner, der er tilstede under i
- 25 det mindste en del af reaktionen mellem forbindelsen og den vandholdige opløsning, hvilket reaktionstrin fører til dannelse af nævnte dispergerbare første del.
- 30 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af fluoridioner ligger i intervallet fra ca. 0,5 til ca. 40 g F per 100 g SiO₂.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
- 35 ved, at mængden af den første del, angivet som procent af den samlede mængde af første og anden del, ligger i intervallet fra ca. 3 vægt-% til ca. 60 vægt-%.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det silica-holdige materiale i den anden del har et BET-overfladeareal per masseenhed, der er mindre end eller lig med ca. 100 m²/g.

5

10

15

20

25

30

35