

## SiO<sub>2</sub> 疏松体真空烧结致密化与透明化机理研究

聂兰舰, 顾真安, 王玉芬, 向在奎, 张辰阳, 饶传东

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 石英与特种玻璃研究院, 北京 100024)

**摘 要:** 采用化学气相沉积方法制备出低密度、无定形的 SiO<sub>2</sub> 疏松体, 通过 TG-DSC、SEM、TEM、XRD、压汞法、氮气吸附法和高温熔炼观测系统等方法研究了低密度 SiO<sub>2</sub> 疏松体烧结过程宏观尺度和微观结构的演化规律。结果表明: 当烧结温度为 1000 °C, 疏松体开始收缩; 烧结温度升至 1200 °C, 宏观尺度收缩完成, 收缩比为 30%。当烧结温度高于 1200 °C, SiO<sub>2</sub> 小微粒开始熔化; 随着温度升至 1250 °C, 固相疏松体与液相玻璃体之间有明显的过渡界限, 气孔由连通状逐渐演变为孤立、球形闭气孔; 随着温度继续升高, 闭气孔通过粘性流动传质作用进一步收缩; 当温度达到 1500 °C 时气孔完全消除, 得到透明石英玻璃体。此外, 在整个烧结过程中, 疏松体物相组成始终保持无定形态。

**关 键 词:** SiO<sub>2</sub> 疏松体; 真空烧结; 孔结构; 致密化; 透明化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

### SiO<sub>2</sub> Soot Body at Vacuum Sintering Process: Densification and Transparency Mechanism

NIE Lan-Jian, GU Zhen-An, WANG Yu-Fen, XIANG Zai-Kui, ZHANG Chen-Yang, RAO Chuan-Dong

(Quartz & Special Glasses Institute, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Low density and amorphous SiO<sub>2</sub> soot body was prepared by chemical vapor deposition. Its macro deformation and micro-structure evolution rule in the sintering process were characterized by TG-DSC, SEM, TEM, XRD, mercury intrusion method, nitrogen adsorption method, and high temperature melting observation system, *etc.* The results indicated that SiO<sub>2</sub> soot body began to shrink at the sintering temperature of 1000 °C. The macro scale soot body stopped shrinking when the sintering temperature rose to 1200 °C, with 30% ratios shrinkage. When the sintering temperature was higher than 1200 °C, the small particles of SiO<sub>2</sub> started to melt. There is a clear transition boundary between solid-phase soot body and liquid-phase glass body when the sintering temperature is higher than 1250 °C. Meanwhile, it is interesting that the pores shape of soot body evolved gradually from connective to isolated, spherical and hole-closed. When the sintering temperature reached 1500 °C, but the transparent silica glass is obtained without pores. More importantly, the state of SiO<sub>2</sub> soot body remains amorphous throughout the sintering process.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> soot body; vacuum sintering; pore structure; densification; transparency

石英玻璃为 SiO<sub>2</sub> 单一氧化物构成的特种工业技术玻璃, 具有优越的理化性能, 是国家战略性新兴产业和支柱性产业发展中不可代替的基础性原材

料, 广泛应用于航天、核技术、天文、光通信、半导体、激光、电光源和化工等高新技术领域。通常, 石英玻璃制备方法主要有电熔、气炼、化学气相沉

收稿日期: 2018-12-29; 收到修改稿日期: 2019-02-27

基金项目: 全国建筑材料行业科技创新计划项目(2016-M-11); 国家国际科技合作专项项目(2012DFA51310)

National Science and Technology Innovation Project of Building Materials Industry (2016-M-11); International Science & Technology Cooperation Program of China (2012DFA51310)

作者简介: 聂兰舰(1985-), 男, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: jnnlj@163.com

积(CVD)、等离子化学气相沉积(PCVD)和间接法等。上述前四种方法均是将石英原料经过 1800 °C 以上高温直接制得石英玻璃, 因此统称为直接法。

间接法是相对于直接法而言, 经过 SiO<sub>2</sub> 疏松体沉积和烧结两个步骤间接制得石英玻璃。该方法首先将含硅化合物原料在不高于 1200 °C 的温度条件下, 通过化学气相沉积方法制备出低密度 SiO<sub>2</sub> 疏松体, 再将疏松体在真空或气氛条件下烧结制得石英玻璃。与直接法相比, 间接法具备许多独特优势<sup>[1]</sup>。SiO<sub>2</sub> 疏松体作为间接法制备石英玻璃的中间体, 是由无定形、纳米 SiO<sub>2</sub> 微粒组成的具有一定强度和孔隙的块体, 其孔隙率和平均密度分别为 66.67%~87.50% 和 0.28~0.73 g/cm<sup>3</sup>, 而石英玻璃密度是 2.2 g/cm<sup>3</sup>。因此, 疏松体的烧结致密化与透明化工艺是获得高性能石英玻璃的关键, 气孔的演变与消除是优化烧结工艺的核心。

近十年来, 间接法制备石英玻璃技术已成为国际研究热点之一。经统计, 德国贺利氏(Heraeus)<sup>[2-5]</sup>、美国康宁(Corning)<sup>[6-9]</sup>和日本信越(Shin-Etsu)<sup>[10-11]</sup>等国际顶级石英玻璃研发机构申请的专利中, 利用间接法制造高档光学石英玻璃专利多达 80 多件, 超过总数的 50%, 且逐年增长。但是, 上述研究主要集中于对石英玻璃性能的检测与分析, 关于疏松体烧结致密化过程结构演变未见报道。Santos 等<sup>[12-15]</sup>研究了 SiO<sub>2</sub> 疏松体沉积过程相关工艺参数对石英玻璃光学均匀性和应力双折射的影响, 也未涉及 SiO<sub>2</sub> 疏松体烧结过程宏观与微观结构演化研究。同时, 针对疏松体的烧结国内外主要采用氦气气氛区熔烧结透明化, 氦气作为不可再生资源, 其存储量日益消耗, 价格居高不下, 导致制备玻璃的经济性不高。本工作采用真空烧结替代氦气气氛区熔烧结, 可大幅缩短烧结时间和降低成本, 而且负压作用有利于改善玻璃内质等性能。

此外, 虽然国内外对烧结理论研究已非常透彻, 但是相关研究主要针对晶态陶瓷和粉末冶金等体系, 对低密度、无定形疏松体烧结理论的研究鲜有报道, 尤其是真空烧结理论的研究更是稀少, 烧结致密化和透明化机理尚不明确。因此, 本工作研究了疏松体真空烧结致密化与透明化过程宏观与微观结构的演化规律, 为进一步完善无定形疏松体体系的烧结理论及烧结模型提供有效的实验数据支撑, 并促进疏松体烧结工艺的优化。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

以高纯 SiCl<sub>4</sub> 为原料, H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 为反应热源, 采用

轴向化学气相沉积方法制备低密度 SiO<sub>2</sub> 疏松体: 将石英基础杆垂直固定于沉积炉的夹具上, 其底端面为沉积面, 由高纯 N<sub>2</sub> 为载气, 将 SiCl<sub>4</sub> 饱和蒸汽载入扩散型燃烧器中, 在 1000 °C 的氢氧火焰中发生水解反应形成纳米 SiO<sub>2</sub> 微粒, SiO<sub>2</sub> 微粒形态在火焰中发生变化, 并沉积在边旋转边提升的基础杆底端面上, 随着端部沉积层的逐步生长, 最终形成 SiO<sub>2</sub> 疏松体。在真空气氛下(10 Pa), 分别在 1000、1250、1350、1450 和 1500 °C 等温度下对沉积形成的疏松体进行烧结。根据前期工艺参数的优化, 本文设定每个温度点保温 30 min。

### 1.2 性能测试

采用美国 TA 公司 Q600 型热重分析仪测定 SiO<sub>2</sub> 疏松体的 TG-DSC 曲线, 分析其烧结过程中脱水温度和透明化转变温度(参比样 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 升温速率 15 °C/min); 采用德国 Nabertherm 公司 CelSian 型高温熔炼观测系统测定疏松体宏观烧结致密化与透明化过程; 采用美国 FEI 电镜公司 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电镜观察 SiO<sub>2</sub> 微粒形貌与结构及烧结过程气孔的微观演变(喷金处理 4 min)行为; 采用 JEM-2100 透射电子显微镜测试样品微观形貌和结构(工作电压 200 kV); 采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(带变温附件)测定疏松体在真空气氛原位烧结时物相组成的变化; 采用美国 Micromeritics 公司 Autopore IV 9510 型全自动压汞仪测定疏松体孔结构特性; 采用贝士德仪器公司 3H-2000PS2 型比表面仪测定疏松体的比表面积; 采用美国 PE 公司 Lambda950 型紫外/可见/近红外分光光度计测定疏松体经 1500 °C 烧结的透明石英玻璃的光谱透过率。

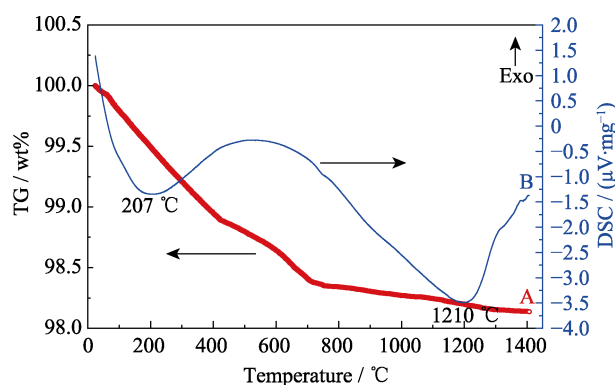
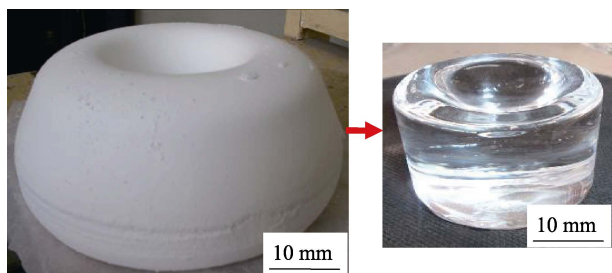
## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 疏松体的热分析

图 1 为 SiO<sub>2</sub> 疏松体在 15 °C/min 升温速率下的 TG-DSC 曲线。由图 1 可知, 当烧结温度为 207 °C 时, SiO<sub>2</sub> 疏松体中物理吸附水开始脱除, 这是由于沉积形成的 SiO<sub>2</sub> 疏松体具有较高的比表面能, 沉积过程吸附了环境中氢-氧燃烧形成的水分, 当温度高于 200 °C 时脱出; 当温度为 1210 °C 时, 可以观测到一个较大的吸热峰, 而 TG 曲线没有突变, 表明烧结致密化的临界点是 1210 °C。

### 2.2 SiO<sub>2</sub> 疏松体的原位动态烧结分析

图 2 为 SiO<sub>2</sub> 疏松体及经 1500 °C 真空烧结成透明石英玻璃实物对比照片。图 3 为 SiO<sub>2</sub> 疏松体的原位动态烧结样品照片。由图 3 可知, SiO<sub>2</sub> 疏松体在

图 1  $\text{SiO}_2$  疏松体的 TG-DSC 曲线Fig. 1 TG-DSC curves of  $\text{SiO}_2$  soot body图 2  $\text{SiO}_2$  疏松体及经 1500 °C 真空烧结体实物照片Fig. 2 Photographs of intact  $\text{SiO}_2$  soot body and sintered body under 1500 °C and vacuum condition

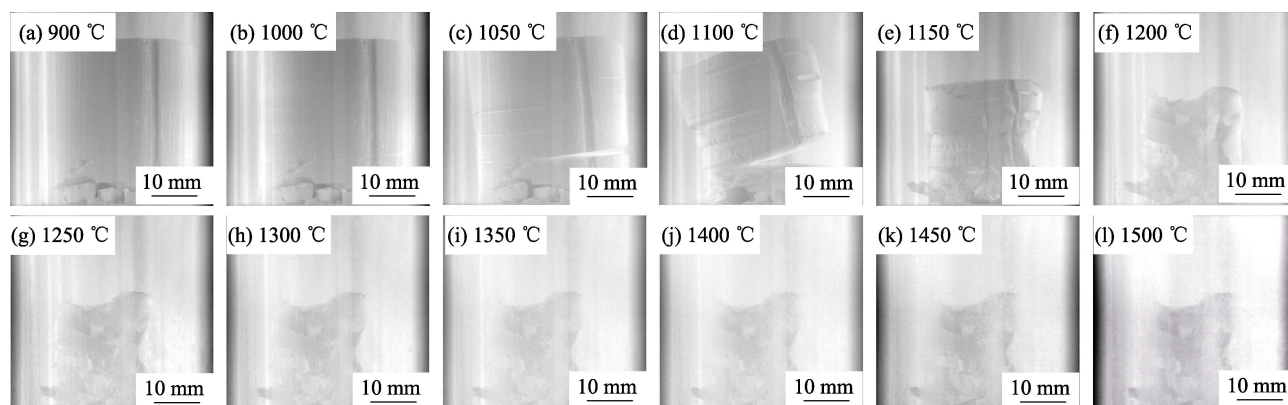
900 °C 时未发生变化; 1000 °C 时出现了轻微的收缩和变形, 并出现微小开裂; 当温度升至 1050 °C 时, 开裂现象明显, 疏松体直径方向形成了一定的收缩; 继续升温至 1100 °C 时, 由于各向收缩不均匀导致疏松体一边翘曲, 且直径和高度方向均有较大收缩, 宏观尺度收缩现象一直持续到 1200 °C。与 900 °C 烧结相比, 1200 °C 烧结后疏松体的直径和高度方向均收缩约 1/3。随烧结温度的升高, 疏松体无明显收缩, 表明疏松体的宏观收缩过程主要在约 1200 °C 时完成; 同时结合图 2 可知, 高于 1200 °C 主要为微气孔的排除和疏松体透明化过程。该原位动态烧结过程

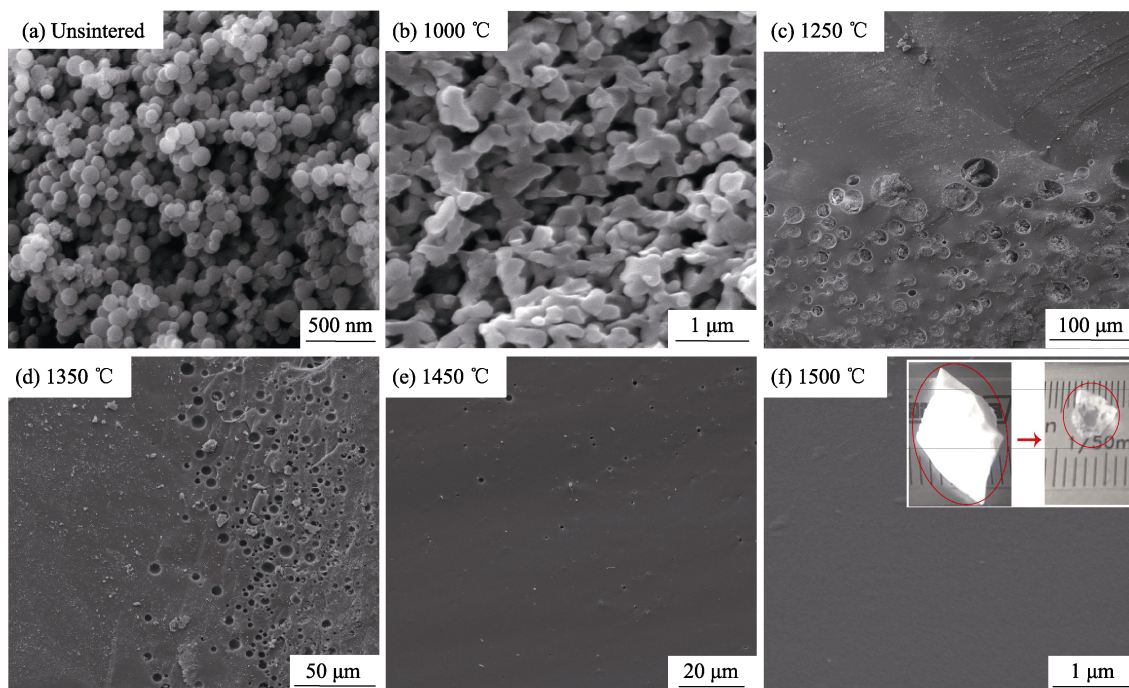
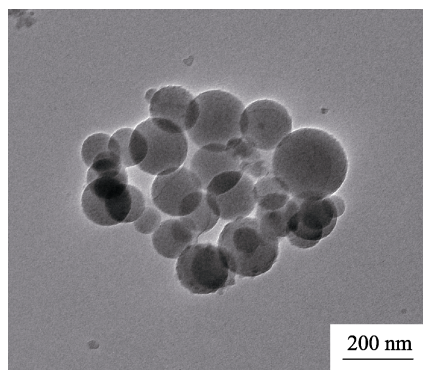
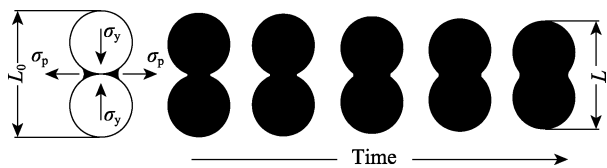
的观察结果与图 1 中的 DSC 分析结果相对应。

### 2.3 $\text{SiO}_2$ 疏松体烧结过程微观结构分析

图 4 为  $\text{SiO}_2$  疏松体烧结致密化与透明化微观结构演变过程的 SEM 照片, 从图中可获得  $\text{SiO}_2$  疏松体烧结过程微观结构演变规律。由图 4(a) 可知, 沉积形成的、未烧结的疏松体是由直径为 50~150 nm 的球形  $\text{SiO}_2$  微粒构成,  $\text{SiO}_2$  微粒之间有的彼此点接触、有的彼此分开, 形成孔隙较多的开放网络体, 而且孔隙结构不规则, 可定性看出  $\text{SiO}_2$  疏松体中含有不同孔径和形状的孔, 甚至还包含一些在 SEM 中无法观察到的闭孔或微孔。根据图 5 中未烧结疏松体的 TEM 照片可知,  $\text{SiO}_2$  微粒是具有高球形度、高分散、直径 20~180 nm 的实心球体微粒; TEM 与 SEM 表征结果吻合。

由图 4(b) 可知, 当烧结温度为 1000 °C 时, 微粒之间相互熔合而形成敞口气孔, 由点接触逐渐扩大为面接触, 形成明显的烧结颈, 气孔连通, 为无规则形状; 此时气孔的逐步收缩符合传统粉末烧结理论的中心距缩短双球模型, 即疏松体烧结初期, 会引起宏观尺寸的收缩和密度增大(如图 3 所示)。疏松体的烧结收缩是由于随着颈部长大, 双球间距缩短而引起的, 如图 6 疏松体中  $\text{SiO}_2$  微粒之间烧结颈的形成与长大过程示意图所示。根据粉体烧结理论, 颈部的凹面受张应力、颗粒之间界面中心受压应力作用, 颈部的空位浓度大于界面的空位浓度, 空位从颈部扩散至界面, 而  $\text{SiO}_2$  质点由界面扩散至颈部。此阶段为固相烧结, 其传质机理主要为扩散传质<sup>[16]</sup>, 烧结致密化的驱动力为颈部与界面中心的空位浓度差。扩散传质需要吸热克服扩散活化能, 与 DSC 表征结果相对应。由图 3(f) 可知, 1200 °C 时疏松体的宏观尺度收缩基本结束, 主要是由于  $\text{SiO}_2$  微粒间颈部已基本填满, 颈部与界面中心的空位浓度变小, 扩散驱动力变小, 由扩散传质主导的致密化

图 3  $\text{SiO}_2$  疏松体的原位动态烧结样品照片Fig. 3 In-situ dynamic sintering photographs of  $\text{SiO}_2$  soot body

图 4 不同烧结温度下 SiO<sub>2</sub> 疏松体的 SEM 照片Fig. 4 SEM images of SiO<sub>2</sub> soot bodies sintered at different temperatures图 5 未烧结 SiO<sub>2</sub> 疏松体的 TEM 照片Fig. 5 TEM images of unsintered SiO<sub>2</sub> soot bodies图 6 烧结过程中 SiO<sub>2</sub> 微粒间烧结颈的形成示意图<sup>[16]</sup>Fig. 6 Schematic of neck formation and growth of SiO<sub>2</sub> soot body during the sintering process<sup>[16]</sup>

过程结束。

结合图 4(c)和图 1 中 DSC 曲线, 当温度高于 1200 °C 时, 疏松体内 SiO<sub>2</sub> 小微粒开始熔化, 出现 SiO<sub>2</sub> 液相, 液相成分与固相相同, 液相完全润湿固相, 疏松体内 SiO<sub>2</sub> 大微粒在液相中加速熔化。因此, 1200 °C 以上的烧结过程是以液相烧结为主, 为粘性流动传质, 实验观察到 1250 °C 时固相的疏松体与

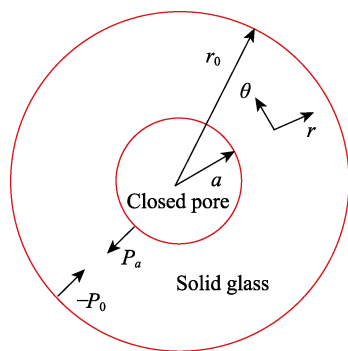
液相玻璃体间有明显的过渡界限(图 4(c)), 支持上述推理。此时, 气孔也由连通气孔逐渐变为孤立的闭气孔, 由无规则形状逐渐变为类球形, 并且气体被束缚于每个气孔内, 同时气孔大小不一致, 靠近玻璃体与疏松体过渡边界的气孔较大。

由图 4(c~e)可知, 真空烧结温度由 1250 °C 升高至 1450 °C 时, 已由固相疏松体转变为液相玻璃体的气孔形状逐步由类球形不断向圆形发展, 气孔尺寸减小并致密化; 当烧结温度为 1500 °C、保温 30 min 时, 气孔完全收缩并消失, 疏松体转变成无气泡的透明石英玻璃体, 如图 4(f)所示。Sakaguchi<sup>[17]</sup>认为疏松体致密化烧结过程最后阶段形成闭气孔的演变行为是基于玻璃的粘性流动和封闭气体的扩散效应, 并提出了球形闭气孔的简单模型, 如图 7 所示。该模型假设一个半径为  $a$ 、体积为  $V$  的封闭球形气孔被一个半径为  $r_0$  的粘性玻璃体所包围, 闭气孔表面和玻璃体边界上受到的压力分别为  $P_a$  和  $P_0$ 。由图 4(c~e)可知, 本工作中 SiO<sub>2</sub> 疏松体真空烧结致密化后期形成的闭气孔符合图 7 模型。烧结过程闭气孔的半径变化  $\bar{a}$  的函数可用式(1)表示<sup>[17]</sup>:

$$\bar{a} = \left( p_0 - p_a + \frac{2\lambda}{a} \right) \cdot \frac{a}{2\eta} \cdot \frac{1}{a^3/r_0^3 - 1} \quad (1)$$

式(1)中,  $\lambda$  为表面压力,  $\eta$  为玻璃体粘度,  $a$  为闭气孔半径,  $r_0$  为闭气孔周围的玻璃体半径。

同时, 烧结过程闭气孔内气体的压力变化  $P$  的函数可用式(2)表示<sup>[17]</sup>:

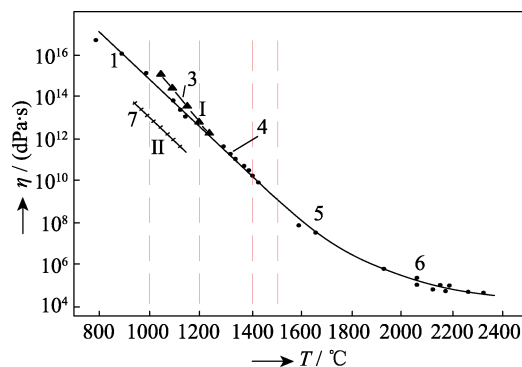
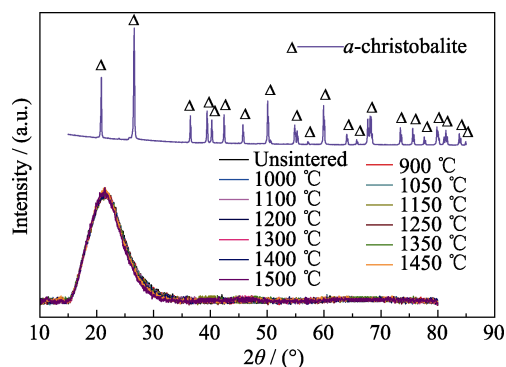
图 7 粘性玻璃中闭气孔坐标模型<sup>[17]</sup>Fig. 7 Coordinates for a closed pore initiated in viscous glass<sup>[17]</sup>

$$P = \frac{P_0 a_0^3}{a^3 \left[ 1 + RTK \frac{3}{a} \left( \frac{t}{a} + 2\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right) \right]} \quad (2)$$

式(2)中,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $t$  为时间,  $K$  为闭气孔内气体在玻璃体中的渗透率, 且  $K=DS$ ,  $D$  为气体在玻璃体中的扩散系数,  $S$  为气体在玻璃体中的溶解度。

结合式(1)和(2)可知, 闭气孔内气体的消除直接与气孔本身的大小、气体在玻璃体中的扩散性能、气体周围玻璃体的粘度和半径、烧结时间和烧结温度等相关。由于整个烧结过程始终保持真空状态, 可认为玻璃体边界压力  $P_0$  不随时间变化, 维持恒定压力。而玻璃体所包围的球形闭气孔内气体随着烧结温度的升高, 闭气孔表面压力  $P_a$  增大, 并大于玻璃体边界压力, 故真空烧结过程闭气孔无法被压缩。当达到一定烧结温度时, 玻璃体粘度较低, 使闭气孔内气体发生粘性流动传质, 气体逐步迁移到玻璃体边界而被消除。闭气孔内气体的扩散迁移符合菲克第二定律, 气体在玻璃体中的扩散主要取决于闭气孔内气体种类及其温度和压力, 以及玻璃体粘度。由于  $\text{SiO}_2$  疏松体烧结致密化过程一直保持真空状态, 而疏松体中不存在其他掺杂气体, 故闭气孔中的气体主要为残留的少量空气(主要成分为  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等); 图 8 为透明石英玻璃体的粘度-温度曲线<sup>[18]</sup>, 由图 8 可知, 随着烧结温度的升高, 闭气孔周围的玻璃体粘度降低, 气体扩散系数增大(其中  $1000\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 1500\text{ }^\circ\text{C}$  时, 玻璃粘度由  $10^{15}\text{ dPa}\cdot\text{s} \rightarrow 10^9\text{ dPa}\cdot\text{s}$ ), 促进了气体的扩散。

图 9 为  $\text{SiO}_2$  疏松体的变温 XRD 图谱。从图 9 中天然石英砂  $\alpha$ -方石英的对比结果可知, 疏松体在烧结致密化与透明化过程中均未出现析晶峰, 物相组成始终与烧结前保持一致, 为无定形态。该结果表明  $\text{SiO}_2$  疏松体的烧结致密化和透明化机理与传统陶瓷粉末的烧结机理不一致。同时, 该结果

图 8 透明石英玻璃的粘度-温度曲线<sup>[18]</sup>Fig. 8 Temperature dependence of viscosity of clear silica glass<sup>[18]</sup>图 9  $\text{SiO}_2$  疏松体的变温 XRD 图谱Fig. 9 XRD patterns of  $\text{SiO}_2$  soot bodies sintered at different temperatures

也验证了图 1 中  $1210\text{ }^\circ\text{C}$  出现较大的吸热峰为疏松体的熔化所致, 也与图 4(c~e)的 SEM 观察结果相对应, 温度高于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时疏松体内  $\text{SiO}_2$  小微粒开始熔化为透明玻璃体。

## 2.4 $\text{SiO}_2$ 疏松体烧结过程孔结构分析

图 10 为不同烧结温度下  $\text{SiO}_2$  疏松体的累积进汞体积曲线。从图 10 可知, 未烧结疏松体样品 C 进汞曲线位于样品 A 和 B 上方, 说明未烧结时孔体积较大, 且孔径分布较宽, 主要为大孔, 该结果与图 4(a)吻合; 分别经  $1000$  和  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的样品, 仍然以大孔为主, 但是烧结后孔径和孔体积明显减小, 该结果图 4(b, c)吻合。结合图 11 不同烧结温度下  $\text{SiO}_2$  疏松体的孔径分布曲线可知, 未烧结样品 C 孔径分布呈双峰形态, 孔径主要为  $5000\sim 100000\text{ nm}$  和  $50\sim 200\text{ nm}$ , 相应的孔体积分别为  $3.25$  和  $0.50\text{ mL/g}$ ;  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  烧结样品 B 孔径分布呈半双峰状态, 孔径分布为  $50\sim 5000\text{ nm}$ , 孔体积约为  $3.50\text{ mL/g}$ ;  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  烧结样品 A 孔径分布较宽, 主要分布在  $500\sim 700\text{ nm}$  和  $5\sim 30\text{ nm}$  范围内, 总孔体积为  $0.03\text{ mL/g}$ 。

表 1 为采用压汞法测试得到的疏松体孔结构数据。从表 1 可知, 随着烧结温度升高至  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 孔

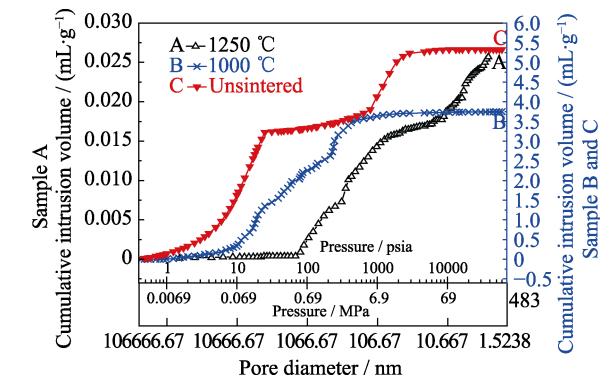


图 10 不同烧结温度下 SiO<sub>2</sub> 疏松体的累积进汞体积曲线  
Fig. 10 Cumulative intrusion volume curves of SiO<sub>2</sub> soot bodies sintered at different temperatures

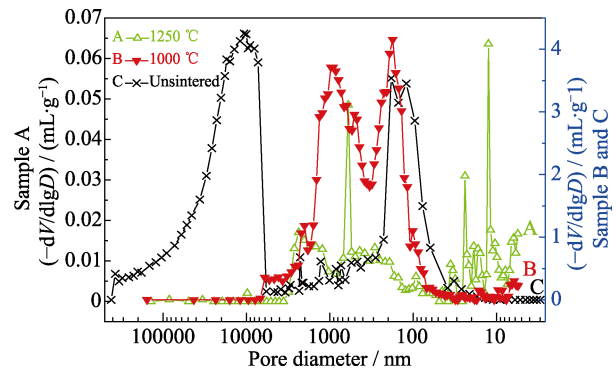


图 11 不同烧结温度下 SiO<sub>2</sub> 疏松体孔径分布曲线  
Fig. 11 Pore size distribution curves of SiO<sub>2</sub> soot bodies sintered at different temperatures

表 1 压汞法测试得到的 SiO<sub>2</sub> 疏松体孔结构数据  
Table 1 Data analysis of pore structure of SiO<sub>2</sub> soot bodies by mercury porosimetry

| Sample         | Pore volume/<br>(mL·g <sup>-1</sup> ) | Surface area/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Porosity/% | Average pore<br>size/nm | Median pore<br>diameter<br>(Volume)/nm | Median pore<br>diameter<br>(Area)/nm |
|----------------|---------------------------------------|---|------------|-------------------------|--|--------------------------------------|
| A (1250 °C)    | 0.03                                  | 3.36  | 3.50       | 30.76                   | 288.10                                 | 10.39                                |
| B (1000 °C)    | 3.80                                  | 78.79   | 56.70      | 192.90                  | 468.80                                 | 118.50                               |
| C (Unsintered) | 5.33                                  | 60.55   | 67.52      | 351.90                  | 10059.40                               | 114.20                               |

体积逐渐减小, 表观密度逐渐增大, 孔隙率由 67.52% 下降至 3.50%, 气孔平均孔径由开始的 351.90 nm 变为 30.76 nm, 表明随着烧结温度的升高, 疏松体中开口大气孔快速收缩, 大幅降低了孔隙率。上述压汞法分析结果与图 3(b~g)和图 4(b~c)疏松体烧结收缩结果相对应。

此外, 通过氮气吸附法表征了 SiO<sub>2</sub> 疏松体烧结过程孔隙结构的变化, 随着烧结温度的升高, 其比表面积逐渐降低, 其中未烧结疏松体比表面积为 63.07 m<sup>2</sup>/g, 1000 °C 烧结样品为 22.44 m<sup>2</sup>/g, 1200 °C 烧结样品为 9.60 m<sup>2</sup>/g。根据 SiO<sub>2</sub> 疏松体比表面积的变化, 进一步验证了低密度 SiO<sub>2</sub> 疏松体表面自由能下降促进了其烧结致密化与透明化, 作为烧结的主要驱动力之一, 该分析结果解释了与图 3 和图 4 推断的结果一致。同时, 该分析天然结晶态的石英砂(其比表面能极低)至少需要 1730 °C 以上才能被熔化为石英玻璃, 而低密度 SiO<sub>2</sub> 疏松体在 1500 °C 以下即可烧结致密化与透明化, 制备出无气泡的石英玻璃。

2.5 SiO<sub>2</sub> 疏松体真空烧结制备石英玻璃光谱分析

图 12 为 SiO<sub>2</sub> 疏松体经 1500 °C 烧结制备的透明石英玻璃体光谱透过率曲线。根据图 12 可知, SiO<sub>2</sub> 疏松体透明化样品的紫外和近红外光谱透过率均高于石英砂电熔法和 CVD 合成法制备的石英玻璃透过率。其中, 紫外透过率高说明其金属杂质含量

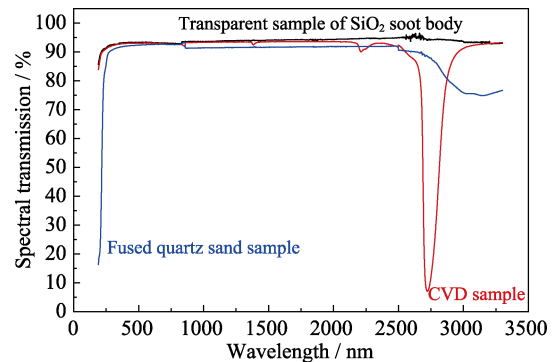


图 12 SiO<sub>2</sub> 疏松体透明化样品的光谱透过率曲线  
Fig. 12 Spectral transmittance curves of transparent sample of SiO<sub>2</sub> soot body

较低, 与 CVD 合成样品基本一致, 通过 ICP 检测结果均小于  $2 \times 10^{-6}$ ; 近红外透过率高, 尤其是 2730 nm 附近处几乎没有吸收峰出现, 说明该方法制备的石英玻璃羟基含量极低, 根据羟基计算方法可知, 其羟基含量小于  $10^{-6}$ 。因此, 该结果再次验证了间接合成法有利于高纯低羟基石英玻璃材料的制备, 其金属杂质和羟基含量等关键性能指标优于现有制备方法。

3 结论

1) SiO<sub>2</sub> 疏松体由高球形度、高分散、直径 20~180 nm 的 SiO<sub>2</sub> 实心球体微粒构成, 微粒之间含有较

多孔隙,且孔径分布较宽,主要以大孔为主,孔隙率为67.52%,比表面积为63.07 m<sup>2</sup>/g。

2) SiO<sub>2</sub> 疏松体在真空条件下烧结,烧结温度为1000℃时疏松体开始收缩,到1200℃完成宏观尺度的收缩,收缩比为30%,该烧结阶段符合传统的粉末烧结理论,即中心距缩短双球模型,烧结驱动力为颈部与界面中心的空位浓度差,以扩散传质为主;当烧结温度高于1200℃至1250℃时,疏松体内SiO<sub>2</sub> 小微粒开始熔化为透明玻璃体,固相的疏松体与液相玻璃体之间有明显的过渡界线,疏松体气孔由无规则连通气孔逐渐转变为类球形孤立闭气孔,孔隙率由初始67.52%下降为3.50%,平均孔径由351.90 nm 下降到30.76 nm,平均比表面积由63.07 m<sup>2</sup>/g 下降到9.60 m<sup>2</sup>/g,该阶段以液相烧结为主,为粘性流动传质;当烧结温度升至1500℃保温30 min 时,闭气孔完全收缩并消失,疏松体转变成无气泡的透明石英玻璃,该阶段的传质机理仍然为粘性流动传质和气体的粘性扩散效应。

3) SiO<sub>2</sub> 疏松体在真空条件下烧结致密化与透明化过程中的物相组成始终与烧结前保持一致,均为无定形态,未出现析晶现象。

## 参考文献:

- [1] NIE L J, JIA Y N, WANG L, *et al.* Microstructural study on the low density SiO<sub>2</sub> soot body. *Key Engineering Materials*, 2017, **726**: 383-387.
- [2] MARTIN T, STEFAN O, STEFFEN Z, *et al.* Method for Producing an Optical Component Made of Quartz Glass. Germany, C03B19/14, DE112008003728T5. 2011.03.03.
- [3] STEFAN O, KLAUS B. Method for Producing a Blank from Titanium- and Fluorine-doped Glass Having a High Silicic-acid Content. USA, C03B19/14, US2017/0217814A2. 2017.08.03.
- [4] ACHIM H, THOMAS K, MATTHIAS O, *et al.* Method for Producing Synthetic Quartz Glass of SiO<sub>2</sub> Granulate and SiO<sub>2</sub> Granulate Suited Therefor. USA, C03B19/066, US10029938B2. 2018.07.24.
- [5] KLAUS B, STEFAN O, STEPHAN T. Blank Made of Titanium-doped Silica Glass and Method for the Production Thereof. USA, C03C3/06, US9540271B2. 2017.01.10.
- [6] STEVEN B D, LISA A H, KENNETH E H, *et al.* Basic Additives for Silica Soot Compacts and Methods For Forming Optical Quality Glass. USA, C03C3/06, US2018/0148366A1. 2018.05.31.
- [7] SEZHIAN A, CARLOS A D, KENNETH E H. Doped Ultra-low Expansion Glass and Methods for Making the Same. USA, C03C3/06, US9611169B2. 2017.04.04.
- [8] DANIEL R B, CHRISTOPHER S T, WANG J. Methods and Apparatuses for Forming Optical Preforms from Glass Soot. USA, C03B37/014, US9376338B2. 2016.06.28.
- [9] DANIEL W H, ERIC J M. Locally-sintered Porous Soot Parts and Methods of Forming. USA, C03B19/06, US9452946B2. 2016.09.27.
- [10] KASHIWAGI Y, OTSUSAKA T. Soot Deposition Body Manufacturing Apparatus and Manufacturing Method. USA, C03B37/0142, US2018/0050950A1. 2018.02.02.
- [11] MAKOTO Y, MAKOTO Y. Porous Glass Preform Production Apparatus. USA, C03B37/014, US8656743. 2014.02.25.
- [12] SANTOS J S, ONO E, SUZUKI C K. Effect of the nanostructure control on the novel optical properties of silica photonic glass synthesized by VAD method. *Materials Science Forum*, 2010, **636-637**: 361-368.
- [13] SANTOS J S, EDMILTON GUSKEN, ONO E, *et al.* EXAFS and XANES study of annealed VAD silica glass. *Photon Factory Activity Report*, 2007: 11B/2006P020-1.
- [14] SANTOS J S, ONO E, FUJIWARA E, *et al.* Ultra-low Birefringence Silica Glass Synthesized by VAD Method for Photonic Components for UV Photolithography. 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro Brazil, 2009. 1.
- [15] SANTOS J S, ONO E, FUJIWARA E, *et al.* Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components. *Optical Materials*, 2011, **33(12)**: 1879-1883.
- [16] ROBERT W B, SAMUEL M A, CARTER W C. Kinetics of Materials. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005, 417.
- [17] SAKAGUCHI S. Behavior of closed pores formed in consolidation process for silica soot precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **189(1/2)**: 43-49.
- [18] FANDERLIK I. Silica Glass and Its Application. Amsterdam: Elsevier, 1991: 218.