

## Přehledný referát

# STUDIE PROBLEMATIKY DEHYDROXYLACE SYNTETICKÉHO KŘEMENNÉHO SKLA

PETR PAVLAS

*Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové*

### 1. ÚVOD

Studie je zaměřena především na objasnění vzájemných souvislostí procesů, probíhajících při vzniku a odstraňování hydroxylových skupin z křemenného skla. Přitom byla věnována pozornost zejména procesům, umožňujícím dosáhnout v syntetickém křemenném skle připraveném plamennou hydrolýzou zbytkového obsahu hydroxylových skupin pod cca 10 ppm tak, aby je bylo možno používat při výrobě optických vlnovodů. V této souvislosti byla podrobně sledována zejména metoda chemické dehydroxylace sloučeninami chlóru.

### 2. PŮVOD A REAKTIVITA HYDROXYLOVÝCH SKUPIN V KŘEMENNÝCH SKLECH

Křemenná skla obecně obsahují ve struktuře tzv. hydroxylové skupiny (dále jen OH skupiny), které zpravidla nepříznivě ovlivňují řadu jejich vlastností. Obsah OH skupin přitom úzce souvisí s přítomností vody či vodíku v jednotlivých fázích výroby nebo zpracování těchto skel. U syntetických křemenných skel, vyráběných z chloridu křemičitého, se podle podmínek rozkladu (plazmatická oxidace, oxidace laserem, oxidace při nepřímém ohřevu, plamenná hydrolýza) a podmínek slinování pohybuje od zlomků ppm až po cca 1 500 ppm. Nejvyšší obsah je typický právě pro skla, připravovaná plamennou hydrolýzou.

Tento fakt má svůj původ především v rychlé interakci submikronových částic amorfniho oxidu křemičitého s vodní parou v plameni a při bezprostředně následujícím slinutí pak voda vstupuje do struktury skla ve formě OH skupin. Je zřejmé, že v první fázi této technologie nelze inkorporaci vody do skla zabránit, je však možno provádět následnou dehydroxylaci porézní preformy před slinováním nebo v jeho průběhu, výjimečně i dehydroxylaci slinutého skla.

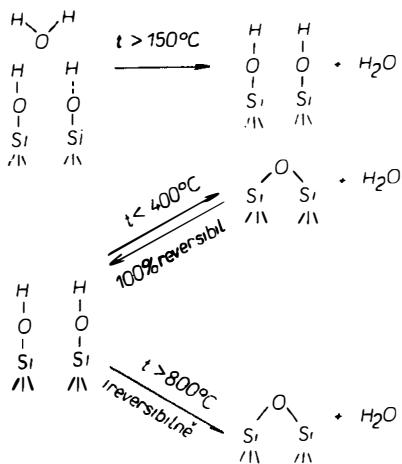
Proto budou dále uvedeny obecně platné závěry prací, zabývajících se povrchovou hydratací či dehydratací a dehydroxylací amorfniho  $\text{SiO}_2$  (aerogelu) a také těmi vlastnostmi OH skupin v křemenném skle, které jsou z hlediska dehydroxylace důležité.

#### 2.1. Voda a OH skupiny na povrchu a v pôrech amorfniho $\text{SiO}_2$

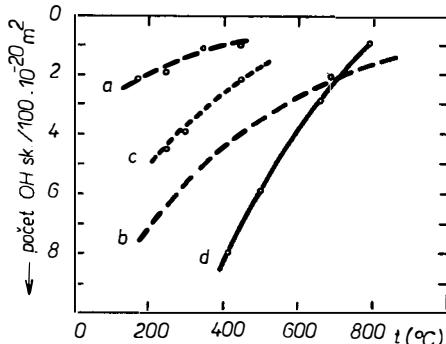
Amorfni  $\text{SiO}_2$  ve formě tzv. aerogelu je připravován plamennou hydrolýzou  $\text{SiCl}_4$  (obchodní označení Aerosil, Cabosil).

Průběh tepelné závislosti dehydratace a dehydroxylace těchto aerogelů a jejich mechanismus je na základě výsledků prací [1], [2], [3] vyjádřen na obrázku 1. Ze schématu je zřejmé, že nevratná dehydroxylace probíhá až nad teplotou 800 °C.

Publikovány jsou rovněž výsledky kvantitativního stanovení rovnovážného obsahu povrchových OH skupin. V práci [2] jsou uváděny výsledky na desorbovaném vzorku Aerosilu (16 h ve vakuu  $10^{-2}$  Pa) pomocí thionylchloridu ( $\text{SOCl}_2$ ), v práci [3] na vzorku Cabosilu pomocí přímé gravimetrické metody v kombinaci s IČ spektroskopickým stanovením, v práci [4] pomocí organokovových činidel ( $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ) v kombinaci s gravimetrickým a IČ spektroskopickým stanovením na vzorku Aerosilu. Pro porovnání jsou tyto výsledky nakresleny na obrázku 2.



Obr. 1. Schéma povrchové dehydratace a dehydroxylace aerogelů  $\text{SiO}_2$ .



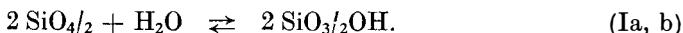
Obr. 2. Povrchová koncentrace OH skupin na vzorcích amorf.  $\text{SiO}_2$  podle: a) [2], b) [3], c) [4], d) [4], celkem OH.

Důležitým poznatkem z hlediska kinetiky dehydroxylace těchto materiálů je skutečnost, že značný podíl celkového obsahu OH skupin se nalézá v uzavřených pórech, odkud se difúzí transportují k povrchu. Přitom až při teplotách nad 550 až 600 °C je podle [4] rychlosť difúze vyšší než rychlosť povrchové dehydratace. Při těchto teplotách je současně pozorován počátek slinování.

## 2.2. Voda a OH skupiny v křemenném skle

Problematika „vody“ či OH skupin ve struktuře křemičitých skel je podrobně studována již řadu let, zejména díky dobré experimentální přístupnosti údajů metodou měření IČ prostupu. Z původních prací [5], [6], [11], [13] či přehledných referátů [7], [8], vyplývají následující závěry:

a) Voda přechází do struktury křemenného skla ve formě OH skupin podle reakce:



Při přestupu z plynné fáze lze tedy vyjádřit rovnovážnou koncentraci OH skupin ve skle vztahem:

$$c(\text{OH}) = K_{(\text{H}_2\text{O})} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (1)$$

Teplotní průběh rozpustnosti vody v křemenném skle je uveden na obrázku 3 převzatém z [11].

b) Mechanismus transportu OH skupin v křemenném skle není dosud přesně znám, z hodnot aktivačních energií pro difúzi se předpokládá, že v rozsahu 700–1 200 °C difundují disociativním rozpouštěním vzniklé OH skupiny, nikoli molekulární voda [9]. Pro difúzní koeficienty vyjádřené Arheniovském vztahem

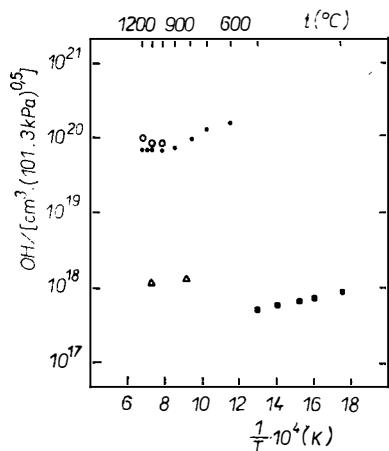
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

jsou např. v [8] uvedeny hodnoty  $D_0$ ,  $Q$  takto:

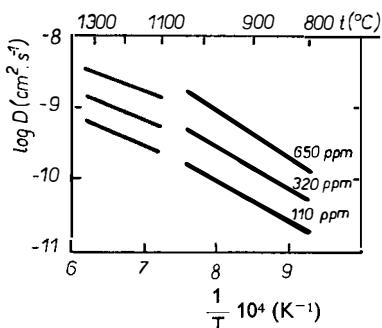
— pro difúzi dovnitř:  $D_0(\text{OHin}) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$   
 $Q(\text{OHin}) = 76,6 \text{ kJ/mol}$

— pro difúzi ven:  $D_0(\text{OHout}) = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$   
 $Q(\text{OHout}) = 72,4 \text{ kJ/mol}$

Závislost  $D(\text{OH})$  na směru difúze je pravděpodobně způsobena vztýkající těsností struktury skla ve směru poklesu koncentrace OH skupin. Analogicky jeví  $D(\text{OH})$  koncentrační závislost, jak je patrné z obrázku 4 podle [12].



Obr. 3. Rozpustnost  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  v křemenném skle v závislosti na teplotě.  
○  $\text{H}_2\text{O}$  podle [11], ▲  $\text{H}_2$  chem. rozpouštění podle [14],  
●  $\text{H}_2\text{O}$  podle [13], ■  $\text{H}_2$  fyz. rozpouštění podle [11].



Obr. 4. Koncentrační závislost difúzního koeficientu OH skupin v křemenném skle.

c) OH skupiny ve struktuře křemenného skla mají charakter tzv. volných OH skupin, přičemž pojem volný vyjadřuje míru vazebné interakce (vodíkové vazby) H atomu OH skupiny k O atomu struktury skla. Všeobecně se (např. podle [5]) klasifikují OH skupiny ve struktuře křemičitých skel takto:

Typ	Délka vazby	Zákl. valenční vibrace OH	$\nu_0$	$\lambda$
silně vázané	$2,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$2\ 400 \text{ cm}^{-1}$ ,	$4,17 \mu\text{m}$	
středně vázané	$2,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$2\ 800 \text{ cm}^{-1}$ ,	$3,57 \mu\text{m}$	
volné	$2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$3\ 600 \text{ cm}^{-1}$ ,	$2,77 \mu\text{m}$	

Křemenné sklo, zvláště syntetické, totiž prakticky neobsahuje strukturálně nevázané kyslíkové atomy, schopné vytvářet dík své polarizaci silně vodíkové vazby.

Kromě základní valenční vibrace lze ve vysoce čistých křemenných sklech identifikovat vyšší harmonické vibrace (1,38 μm; 0,95 μm; 0,73 μm), které zasahují do pracovní oblasti současných optoelektronických systémů. To je hlavní důvod, motivující snahy o úplné odstranění OH skupin z polotovaru syntetického křemenného skla pro optické vlnovody.

### 2.3. Vodík a OH skupiny v křemenném skle

Reakcí vodíku s křemenným sklem mohou za určitých podmínek rovněž vznikat OH skupiny. Rovnováhy mezi molekulárně (fyzikálně) rozpouštěným vodíkem a vodíkem, „tvořícím OH skupiny“ jsou závislé na teplotě, typu skla (redukované či stechiometrické) a stávajícím obsahu OH skupin.

Ze studia teplotní závislosti rozpouštění vodíku v křemenných sklech s nízkým obsahem OH skupin (tavených z přírodních surovin) vyplývá, že:

a) Molekulární (fyzikální) rozpouštění vodíku probíhá při teplotách do cca 550 °C, jeho koncentrace v křem. skle je lineárně závislá na parciálním tlaku H<sub>2</sub> (Henryho zákon), jak potvrzuje údaje podle [9] resp. [11].

b) Chemické rozpouštění vodíku probíhá teprve při teplotách nad 550 °C, přičemž probíhá reakce ([14]):



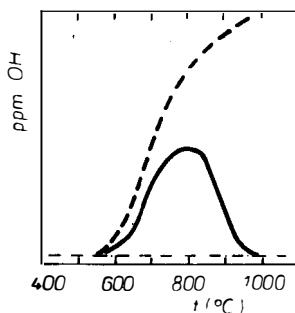
a rovnovážná koncentrace vzniklých OH skupin se řídí vztahem:

$$c_{(\text{OH})} = K_{(\text{H}_2)} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}}. \quad (4)$$

Současně však mohou OH skupiny vznikat reakcí ([9]):



(např. za přítomnosti stopových množství některých kovových iontů), která rovněž formálně vyhovuje vztahu (4). Existenci různých mechanismů i vliv nestechiometrie lze připustit i na základě zjištění, že OH skupiny, vzniklé chem. rozpouštěním H<sub>2</sub>, mají v teplotním intervalu 600–1 000 °C dvojí charakter (tzv. metastabilní a reziduální), jak vyplývá z obr. 5 podle [9]. Spolehlivě reverzibilní průběh chem. rozpouštění



Obr. 5. Teplotní závislost obsahu OH skup. vzniklých chemickým rozpouštěním H<sub>2</sub> v křemenném skle z přírodních surovin.

— reziduální OH (po odplynění při téže teplotě),  
- - - permanentní OH,  
- - - celkové OH skupiny.

vodíku lze očekávat při teplotách nad 950—1 000 °C (podle [9], podle [14] již od 800 °C).

c) Rychlosť transportu vodíku v křemenném skle je závislá na druhu rozpouštění, pro difuzivitu H<sub>2</sub> jsou uváděny v [8] hodnoty D<sub>0</sub> a Q podle vztahu (2) takto:

— molekulární rozpouštění:  $D_0 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$Q = 47,3 \text{ kJ/mol}$$

(rozsah 200—1 000 °C)

— chemické rozpouštění:  $D_0 = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$Q = 43,5 \text{ kJ/mol}$$

(rozsah 800—1 000 °C)

### 3. OBECNÉ PRINCIPY A METODY DEHYDROXYLACE SYNTETICKÉHO KŘEMENNÉHO SKLA

Z dosud uvedených pramenů a celkového charakteru reakce vody s křemenným sklem (resp. s povrchem amorfního SiO<sub>2</sub>) lze definovat následující principy:

a) OH skupiny vznikají resp. zanikají pouze na povrchu skla (amorfního SiO<sub>2</sub>) a difundují v pevné fázi ve směru poklesu své koncentrace (tzn. dovnitř nebo ven);

b) Maximální koncentrace povrchových OH skupin je řízena pouze teplotou a má charakter rovnovážné konstanty, aktuální koncentrace se řídí rovnováhou podle vztahu (1);

c) Maximální dosažitelná koncentrace OH skupin v křemenném skle souvisí s aktuální koncentrací vazeb Si—O (resp. poruch), pro které je reakce za vzniku OH skupin termodynamicky povolená. Tyto vazby mají relativně defektní charakter.

Výčerpávající objasnění těchto principů přesahuje účel této práce. Lze však stručně doložit, že například:

ad b) Existuje velmi dobrá shoda poklesu koncentrace povrchových OH skupin u aerogelu (obr. 2) s poklesem hodnoty K<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> v intervalu 600—800 °C (obr. 4). Dále, že nejtěsnější možné uspořádání OH skupin na povrchu je takové, které právě odpovídá vazbě v molekule H<sub>2</sub>O, a je tudíž pouze funkcí teploty.

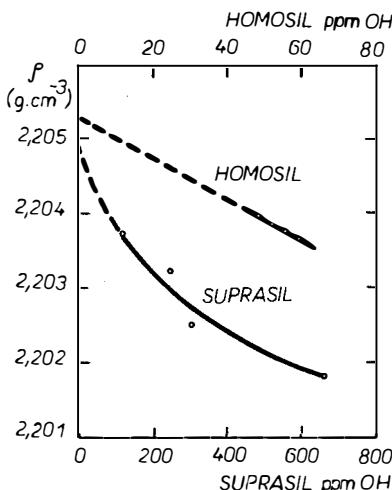
ad c) Aktuální vazební poměry ve skle jsou dány (při stejném složení) pouze teplotou a tepelnou historií. Naopak z druhé stránky, při zachování těchto parametrů není prakticky žádný rozdíl v konečném obsahu OH skupin, o čemž svědčí obr. 6 podle [10]. Nepřímo tuto skutečnost potvrzuje i dobrá shoda maximálního obsahu OH skupin, nalezená různými autory, kdy podmínky experimentu (dlouhodobé temperování) samy vedou ke shodě tepelné historie sledovaných vzorků.

Pro dehydroxylaci syntetického křemenného skla lze použít uvedených principů v opačném smyslu s tím omezením, že obsah OH skupin a struktura skla jsou vzájemně podmíněny, přičemž rychlosť jejich změn se obecně liší. To může, zejména při teplotách pod T<sub>g</sub> snížit v reálném čase stupeň odstranitelnosti OH skupin ze skla. Pokud budeme provádět dehydroxylaci ve fázi porézní preformy, která má prakticky výhradně charakter povrchového děje, není při teplotách nad 800 °C pochyb o jednoznačném průběhu dehydroxylace (bez podobného omezení), nedojde-li samozřejmě ke slinutí.

Pro mechanismus vzniku OH skupin chemickým rozpouštěním vodíku nelze z dostupných výsledků experimentů, prováděných prakticky výlučně na křemenných sklech z přírodních surovin, formulovat jednoznačně a obecně závěry.

Jestliže se v syntetických křemenných sklech s vysokým obsahem OH skupin rozpouští vodík výhradně fyzikálně, nepřímo to potvrzuje předešlé závěry v tom

smyslu, že zde nejsou k dispozici reakce schopné (defektní, chybějící) vazby Si—O, vyčerpané reakcí s vodou. Současně, pohlédneme-li na chemické rozpouštění vodíku jako na rovnovážnou reakci, je zřejmé, že zvýšení koncentrace OH skupin posouvá rovnováhu reakcí II a III doprava, ve prospěch fyz. rozpouštění.



Obr. 6. Vliv obsahu OH skupin na měrnou hmotnost při shodné fiktivní teplotě u křemenného skla z přírodních surovin (Homosil) a syntetického křemenného skla připraveného plam. hydrolýzou  $\text{SiCl}_4$  (Suprasil).

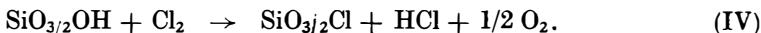
Jediný, z hlediska zaměření této práce zajímavý závěr je ten, že křemenné sklo, zahříváné na teploty 1 000—1 100 °C v atmosféře suchého vodíku (prostého vodních par a kyslíku), při atm. tlaku, nebude obsahovat více než cca 15 ppm OH. To vyplývá z přepočtu podle vztahu (4) z experimentálních údajů podle obr. 4, resp. práce [14]. Jeho obecnou platnost však nelze jednoznačně potvrdit, neboť je odvozen z výsledků, získaných na vakuově tavených sklech z přírodních surovin, tedy respektuje vliv tepelné historie, chemické složení a zřejmě nutnou podmítku  $c(\text{SiO}_{3/2}) \gg c(\text{SiO}_{3/2}\text{OH})$  (tedy trvale redukovaný stav), která může být obsažena v hodnotě  $K_{(\text{H}_2)}$  ve vztahu (4). Pro tento závěr svědčí především dílčí informace o metodě dehydroxylace syntetického křemenného skla za redukčních podmínek (viz kap. 10).

Většina metod dehydroxylace je založena na odstraňování OH skupin ze skla nebo preformy z amorfního  $\text{SiO}_2$  difúzí, podmíněnou udržováním minimální povrchové koncentrace OH skupin. Zvýšená teplota je nezbytnou podmírkou z hlediska difúzního transportu. Minimální koncentrace povrchových OH skupin lze dosáhnout:

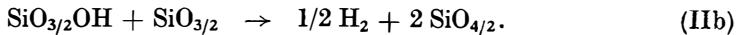
- a) zahříváním v atmosféře prosté vodních par (resp. ve vakuu);
  - b) chemickou reakcí s vhodným činidlem, které odstraňuje přímo povrchové OH skupiny nebo alespoň vodní páry.
- V principu lze používané metody z hlediska probíhajících chemických reakcí rozlišit jednoduše takto:  
ad a) „tepelná“ dehydroxylace



ad b) „chemická“ dehydroxylace (činidlo  $\text{Cl}_2$ )



Dále za přítomnosti redukovaných center probíhá reakce:



Teoreticky dosažitelný minimální obsah OH skupin v syntetickém křemenném skle lze, jak vyplývá z provedené analýzy, vypočítat z hodnot  $K$  a parciálního tlaku vodních par (vztah 1) pro tepelnou dehydroxylaci a v prvním přiblížení i pro chemickou dehydroxylaci. Hodnoty jsou pro ilustraci uvedeny v tabulce I. Pro úplnost je uveden rovněž dosažitelný minimální obsah OH skupin při dehydroxylaci za přítomnosti vodíku, použitelný rovněž ve smyslu předešlé analýzy a vypočtený analogicky (4).

*Tabulka I*

Rovnovážná koncentrace OH skupin v křemenném skle

a) v atmosféře vodních par

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa]	$C_{\text{OH}}$ [ppm]		
	600 °C	800 °C	1 000 °C
$10^{-5}$	0,02	0,01	0,01
$10^{-4}$	0,06	0,04	0,03
$10^{-3}$	0,19	0,13	0,10
$10^{-2}$	0,61	0,40	0,32
$10^{-1}$	1,94	1,27	1,02
1	6,12	4,03	3,22
$1,013 \cdot 10^5$	1 950	1 280	1 030

b) v atmosféře vodíku

$p_{\text{H}_2}$ [Pa]	$C_{\text{OH}}$ [ppm]	
	1 000—1 100 °C	
$10^{-1}$	0,02	
1	0,05	
10	0,15	
$10^2$	0,5	
$10^3$	1,5	
$10^4$	4,6	
$1,013 \cdot 10^5$	15	

Uvedeným metodám je obecně společná řada podmínek, ovlivňujících jejich průběh z hlediska transportu produktů a činidel dehydroxylace, kinetiky slinování apod. Tyto faktory budou v dalších kapitolách podrobněji rozebrány.

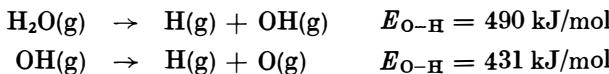
#### 4. ROZBOR PODMÍNEK A MOŽNOSTÍ CHEMICKÉ DEHYDROXYLACE

K objasnění průběhu reakcí při chemické dehydroxylaci lze v prvním přiblížení využít jednoduchých metod chemické termodynamiky s tím, že zavedeme zjednodušující předpoklad kovalentního charakteru vazeb ve vzniklých silanolových ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) povrchových skupinách.

Potom můžeme k dalším úvahám o jejich reaktivitě využít např. obecné závislosti  $\Delta H$  reakce na energiích reagujících vazeb.

Pro relativně přesné určení energie chemické vazby  $\text{O}-\text{H}$  v silanolové skupině by bylo možné využít vlnočtu základní a většího počtu vyšších harmonických valenčních vibrací vazby  $\text{O}-\text{H}$  s použitím Birgeovy-Sponerovy metody (viz např. [15]). Bohužel, experimentálně dostupné jsou pouze hodnoty vlnočtů první až třetí harmonické.

K přibližnému určení této hodnoty lze využít pouze přímé závislosti mezi energií vazby a silovou vibrační konstantou. Ta je v případě tzv. volných OH skupin prakticky stejná jako silová konstanta vazby O—H v plynné molekule vody; proto bychom mohli dále použít hodnotu  $E_{O-H} = 460$  kJ/mol, což je střední hodnota, která může být ovlivněna aktuální elektronovou konfigurací atomu kyslíku, neboť (např. [16]):



K určení energie vazby Si—OH, tedy vazby mezi kyslíkovým atomem OH skupiny a atomem Si, bylo možno v prvním přiblížení využít hodnoty  $\Delta H_f^0$ , získané ze závislosti rovnovážné konstanty  $K$  ze vztahu (1) podle Vant'Hoffova vztahu: (v integrovaném tvaru)

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta H_f^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (5)$$

tedy podmínky  $\Delta H_f^0 = \text{konst.}$  V intervalu  $600 \div 1\,000$  °C (samozřejmě  $p_{H_2O} = \text{konst.}$ ) dochází k poklesu  $c_{OH}$ , čili probíhá reakce:



Nalezená hodnota  $\Delta H_f^0 = -25$  kJ/mol však zřejmě odpovídá pouze rozdílu  $E_{O-H}$  v silanolové skupině a  $E_{O-H}$  v molekule vody, neboli lépe řečeno, nelze s ní klasickým způsobem hledaný přispěvek rozdílu energií vazeb Si—O a SiOH určit.

Jediným vhodným postupem pro určení hledané hodnoty se jeví metoda porovnání matematického modelu disociativního rozpouštění vody v křemenném skle, sestaveného podle statistické termodynamické bilance, s experimentálními hodnotami  $c_{OH}$ , uvedená v práci Shackelforda a spol. [11]. Pro hodnotu energie vazby Si—OH byl takto nalezen vztah, respektující teplotní závislost energie vazby (viz např. [16]) v intervalu  $600 \div 1\,000$  °C ve tvaru:

$$E_{Si-OH} = (81,3 + 0,016 \cdot 3T) \cdot 4,186 \cdot 8 \quad [\text{kJ/mol}] \quad (6)$$

resp. po vyčíslení

$$E_{Si-OH} = 400 \div 427 \quad [\text{kJ/mol}].$$

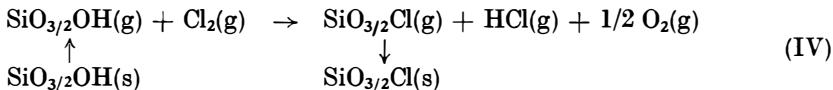
Tuto hodnotu lze porovnat s uváděnými středními hodnotami energie vazeb Si—O (při standardních podmírkách):

- vazba Si—O v křemenném skle [17]: 377 kJ/mol,
- vazba Si—O v  $SiO_2$  obecně podle [18]: 444 kJ/mol.

Rozšíříme-li platnost nalezené teplotní závislosti (6), lze při standardních podmírkách očekávat hodnotu energie vazby Si—OH v silanolové skupině cca 360 kJ/mol.

Toto zjištění je obecně významné pro chemickou dehydroxylaci tím, že je možné tuto vazbu za vhodných podmínek specificky atakovat.

Z literárních pramenů je známé, že se ke specifickému (ve smyslu reakční termodynamiky) odstraňování OH skupin používá chlór nebo sloučeniny, které jej svým rozkladem produkují. Důvody, které k volbě těchto činidel vedou, budou vysvětleny dále, stejně jako skutečnost, že pro odstranění zbytkových OH skupin je rozhodující průběh následující reakce, kterou pro potřeby rozboru vyjádříme jako cyklus:



Podmínky, za nichž mohou být takto odstraněny zbytkové (izolované) povrchové OH skupiny, lze předpovědět s využitím nalezené hodnoty energie vazby Si—(OH) a s použitím běžně tabelovaných potřebných energií vazeb.

Z těchto hodnot lze určit hodnotu  $\Delta H_{\text{r}}^0(298)$ , budeme-li předpokládat rovnost sublimačních tepel (a dále podobně i  $\Delta S$  sublimace) složek  $\text{SiO}_{3/2}\text{OH}$  a  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$  obvyklým způsobem:

$$\Delta H_{\text{r}}^0(298) = \sum E_{\text{Z}(298)} - \sum E_{\text{V}(298)}, \quad (7)$$

$$\text{kde } \sum E_{\text{Z}} = E_{\text{Si-OH}} + E_{\text{O-H}} + 3E_{\text{Si-O}} + E_{\text{Cl-Cl}},$$

$$\sum E_{\text{V}} = E_{\text{Si-Cl}} + 3E_{\text{Si-O}} + E_{\text{H-Cl}} + 1/2E_{\text{O-O}},$$

přičemž bylo použito hodnot podle [16]:

$$E_{\text{O-H}} = 431 \text{ kJ/mol} \quad (\text{v izolovaném radikálu OH})$$

$$E_{\text{Si-Cl}} = 391 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{Cl-Cl}} = 242 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{H-Cl}} = 431 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{O-O}} = 146 \text{ kJ/mol}.$$

Potom  $\Delta H_{\text{r}}^0(298) = +138 \text{ kJ/mol}$ , dále určíme  $\Delta S_{\text{r}}^0(298)$  z tabelovaných hodnot  $S(T)$  podle [19] (za předpokladu přibližné rovnosti stand. mol. entropií složek  $\text{SiO}_{3/2}\text{OH}$  a  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$  v plynné fázi) takto:

$$\Delta S_{\text{r}}^0(298) = \sum_i \nu_i \cdot S_i(298) - \sum_i \nu_i \cdot S_i(298). \quad (8)$$

po                            před

Pro hodnotu standardní reakční volné entalpie platí obecně

$$\Delta G_{\text{r}}(T) = \Delta H_{\text{r}}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{r}}(T), \quad (9)$$

tedy pro  $T = 298 \text{ K}$ :  $\Delta G_{\text{r},298}^0 = +118 \text{ kJ/mol}$ .

Reakce tedy za standardních podmínek a  $T = 298 \text{ K}$  neprobíhá a zajímá nás teplota, při které ji bude možno uskutečnit.

Vzhledem k charakteru reakce ( $\Delta H_{\text{r}}^0 > 0$  a rovněž  $\Delta c_p > 0$ ) bude účelné, jestliže alespoň přibližně vyjádříme závislost  $\Delta H_{\text{r}}^0$  na teplotě a poté, např. jednoduše s použitím tabel. hodnot  $S_i(T)$ ,  $c_{pi}(T)$ , vyhledáme teplotu, pro niž je splněna základní podmínka:

$$\Delta G_{\text{r}}^0(T) = \Delta H_{\text{r}}^0(T) - T \cdot \Delta S_{\text{r}}^0(T) < 0, \quad (10)$$

kde

$$\Delta H_{\text{r}}^0(T) = \Delta H_{\text{r}}^0(298) + \int_{298}^T \Delta c_p(T) dT \doteq \Delta H_{\text{r}}^0(298) + \Delta c_p \cdot (T - 298), \quad (11)$$

$$\Delta c_p = \sum_i \nu_i \cdot c_{pi} - \sum_i \nu_i \cdot c_{pi}, \quad (12)$$

po                            před

přičemž  $\Delta c_p$  získáme jako střední hodnotu  $\Delta c_p$  v intervalu teplot od 298 K do  $T$ .

Takto byla nalezena podmínka  $T \geq 1800 \text{ K}$ . I když uvedený výpočet je velice přibližný, ukazuje, že za standardních podmínek (plynné složky  $p = 101,3 \text{ kPa}$ ) je možné ji uskutečnit teprve při teplotách slinování porézní preformy a pro její průběh zajistit v atmosféře pece splnění obvyklé podmínky:

$$\Delta G_{\text{r}}(T) = \Delta G_{\text{r}}^0(T) + RT \cdot \ln \frac{p_{\text{HCl}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{Cl}_2}} < 0. \quad (13)$$

## 5. ČINIDLA PRO CHEMICKOU DEHYDROXYLACI A JEJICH REAKTIVITA

Primárním požadavkem na činidla pro chemickou dehydroxylaci je schopnost reagovat i s izolovanými povrchovými OH skupinami. Je-li požadován zvláště nízký obsah OH skupin ve skle, nesmí toto činidlo obsahovat ani sloučeniny, které svým rozkladem generují vodík.

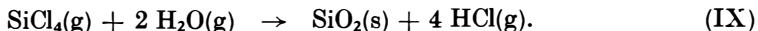
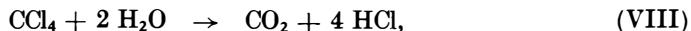
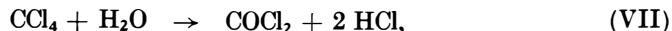
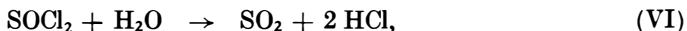
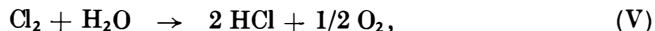
Za sekundární lze pokládat požadavky na odstranitelnost či nezávadnost přebytků činidla resp. zplodin reakce z hlediska tvorby skla.

Z literatury je známo, že k těmto účelům lze s úspěchem použít buď plynného chlóru nebo některých sloučenin, které jej při rozkladu (tepelnou disociací, oxidací) uvolňují a jsou dostupné ve velmi čistém stavu. Reakcí vzniká vazba Si—Cl, jejíž absorpční pásy leží v daleké IR oblasti (25 μm).

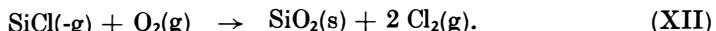
Z publikovaných údajů však nelze spolehlivě odhalit přednosti nebo nedostatky jednotlivých činidel a jejich konkrétní roli v průběhu chemické dehydroxylace v závislosti na teplotě a složení atmosféry.

V následujícím rozboru se proto zaměříme jak na osvědčená činidla, tj. Cl<sub>2</sub> a thionylchlorid SOCl<sub>2</sub>, který byl používán již před léty k dehydroxylaci povrchu aerogelů SiO<sub>2</sub>, tak i potencionální činidla, kterými se zdají být CCl<sub>4</sub> ev. SiCl<sub>4</sub>.

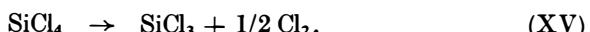
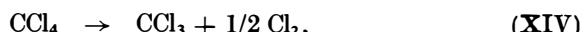
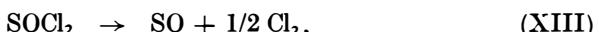
V počáteční fázi dehydroxylace a v případě průniku okolní vlhké atmosféry se uplatní reakce (pokud není uvedeno jinak, reakční složky jsou v plynném stavu):



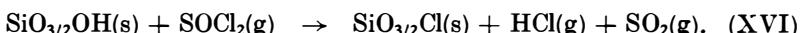
Dále je zřejmé, že je třeba uvažovat i oxidaci kyslíkem:



Složení atmosféry ovlivňuje samozřejmě i tepelná disociace:



V konečné fázi dehydroxylace je nejdůležitější schopnost reagovat se silanolo-vými skupinami. Tak reaguje především Cl<sub>2</sub> (reakce IV) a patrně i plynný SOCl<sub>2</sub> ([32]):



Je třeba předeslat, že reakce uvedených činidel SOCl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> a SiCl<sub>4</sub> v molekulární formě je omezena podmínkami dehydroxylace. Při jejím provádění až do fáze slinování je nutná přítomnost kyslíku v atmosféře, neboť za téchto teplot hrozí redukce, zejména při dehydroxylaci preforem, obsahujícím oxid germaničitý. Proto, přestože se např. v odkazu [32] uvádí možnost využití reakce (XVI), je tato skutečnost

*Studie problematiky dehydroxylace syntetického křemenného skla*

(ve spojení s tím, že je současně přiváděn kyslík) sporná. Podobná situace vznikne i při použití  $\text{CCl}_4$  a  $\text{SiCl}_4$ , jak vyplýne z dalšího.

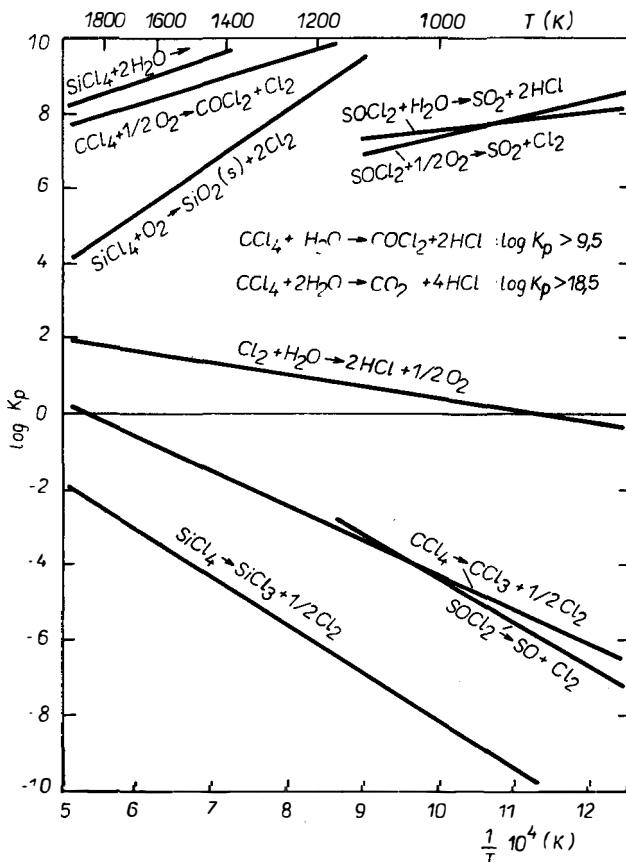
Pro předpověď složení reakční atmosféry byly vypočteny hodnoty  $K_p$  pro uvedené reakce z údajů v publikaci Barina a Knackeho [19], které odpovídají obecné závislosti:

$$\log K_p = \frac{-\Delta G_f^{\circ}}{RT \cdot \ln 10} . \quad (14)$$

Jejich teplotní závislost je zakreslena na obr. 7.

Z praktických důvodů (práce neřeší konkrétní proces se zadanými vstupními podmínkami) jich použijeme dále pouze k posouzení vlivu podmínek chemické dehydroxylace na nejdůležitější parametry atmosféry, tj. na obsah vodních par a nutný obsah činidla. Například z hodnoty  $K_p$  reakce (X) v rozsahu 800  $\div$  1 100 K:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SOCl}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \sim 10^7, \quad (15)$$



Obr. 7. Teplotní závislost rovnovážných konstant  $K_p$  reakci dehydroxylačních činidel.

je zřejmé, že dehydroxylace molekulárním  $\text{SOCl}_2$  je možná pouze bez přítomnosti kyslíku. Za těchto podmínek však dokáže toto činidlo udržet velmi nízký parciální tlak vody, neboť pro reakci (VI) platí:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3} \cdot p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{SOCl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \sim 10^7. \quad (16)$$

Těchto skutečností lze využít ve fázi dehydroxylace porézní preformy při teplotách cca 800 °C, kdy je možné pracovat i v běžné, předem nesušené inertní atmosféře. K podobným závěrům (z hlediska reakční rovnováhy) bychom dospěli i u  $\text{CCl}_4$  a  $\text{SiCl}_4$ ; u těchto činidel však zůstává otevřena otázka kinetické stránky jejich reakcí, zejména s povrchovými OH skupinami.

Naopak při provádění dehydroxylace ve fázi slinování při teplotách 1 600 až 1 800 K a v přítomnosti kyslíku je jediným stabilním činidlem plynný chlór. Ten však není za těchto podmínek schopen udržovat v atmosféře dostatečně nízký parciální tlak vody, neboť pro reakci (V) platí:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = 50 \div 100. \quad (17)$$

Pro udržení  $p_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ Pa}$  by bylo třeba pracovat prakticky s čistým chlórem v atmosféře, což odporuje požadavku na přítomnost kyslíku a není to výhodné ani pro průběh konečné fáze slinování. Proto se v tomto případě používá chlór ve směsi se sušeným inertním plymem. Z tohoto hlediska je velmi výhodné použití například  $\text{SOCl}_2$  současně jako zdroje chlóru i sušidla. Je zřejmé a experimenty to potvrzují, že v tomto případě může přítomnost molekulárního  $\text{SOCl}_2$  dobře „pufrovat“ obsah vody v reakční atmosféře.

## 6. OMEZUJÍCÍ PODMÍNKY Z HLEDISKA KINETIKY DIFÚZE OH SKUPIN

Primární omezující podmínkou, určující průběh prakticky všech metod dehydroxylace (kromě dehydroxylace za přítomnosti redukovaných center) je difúze OH skupin, vázaných v pevné fázi směrem k povrchu. Z tohoto hlediska je nejpříznivější provádět dehydroxylaci ještě neslinutých porézních preforem tvořených částicemi  $\text{SiO}_2$ .

S použitím jednoduchého modelu neustálené difúze (jednorozměrné) z kulových částic při udržování konstantní povrchové koncentrace  $c_\infty$  difundující složky lze vypočítat potřebnou dobu  $\tau$  pro difúzní odstranění OH skupin nepřímo ze vztahu (např. [20]):

$$\frac{m_\tau}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \frac{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot \tau}{a^2}, \quad (18)$$

kde  $m_\tau$  vyjadřuje množství látky převedené difúzí, v čase  $\tau$  k povrchu částice o poloměru  $a$ ,  $m_\infty$  je maximální teoreticky možné množství látky převedené difúzí k povrchu ( $\tau = \infty$ ,  $c = c_\infty$ ). Jestliže se prakticky nemění hmotnost částice (což je v tomto případě jistě splněno) lze vyjádřit vztah mezi počáteční a konečnou koncentrací OH skupin udanou v ppm:

$$\frac{c_0(\text{OH}) - c_\tau(\text{OH})}{c_0(\text{OH}) - c_\infty(\text{OH})} = \frac{m_\tau}{m_\infty}, \quad (19)$$

kde  $c_0(\text{OH})$  je počáteční koncentrace ( $\tau = 0$ ),

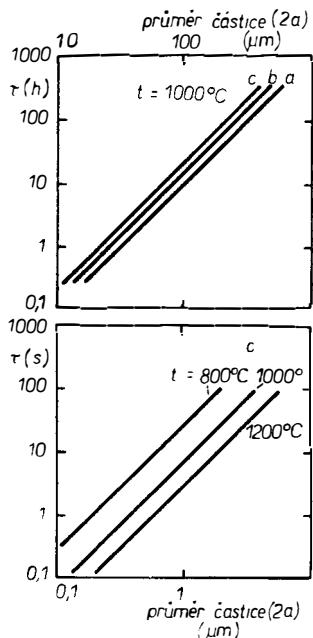
$c_\tau(\text{OH})$  je konečná koncentrace ( $\tau > 0$ ).

Pro výpočet  $D_{(\text{OH})}$  podle vztahu (2) bylo použito hodnot  $D_0$ ,  $Q$  pro difúzi ven ( $D_{(\text{OH})\text{out}}$ ), koncentrační závislost podle [12] nebyla uvažována (její použití je při  $c_{(\text{OH})} < 100 \text{ ppm}$  sporné a navíc jsou hodnoty podle obr. 5 kupodivu nižší než  $D_{(\text{OH})\text{out}}$  podle [8]).

Pro názornost bylo použito zobrazení závislosti na velikosti částic 2a, stupni dehydroxylace a teplotě v logaritmických souřadnicích, tedy:

$$\log \tau = \log \left( \frac{D \cdot \tau}{a^2} \cdot \frac{1}{4D} \right) + 2 \log 2a, \quad (20)$$

které je znázorněno pro uvedené případy a), b), c) na obr. 8.



Obr. 8. Závislost teoretické doby dehydroxylace částic  $\text{SiO}_2$  s počátečním obsahem 1 000 ppm OH skupin na jejich velikosti a teplotě při stupni dehydroxylace  
a) 99 %; b) 99,9 %; c) 99,99 %.

Z tohoto zobrazení je zřejmé, že při dehydroxylaci porézních preforem, kdy velikost částic nepřesahuje 1  $\mu\text{m}$ , nebude difúze OH skupin v pevné fázi kritickou operací. Její pomalý průběh však prakticky vylučuje dehydroxylaci hotových výrobků po slinutí.

#### 7. OMEZUJÍCÍ PODMÍNKY Z HLEDISKA TRANSPORTU V PLYNNÉ FÁZI PŘI DEHYDROXYLACI PORÉZNÍCH PREFOREM

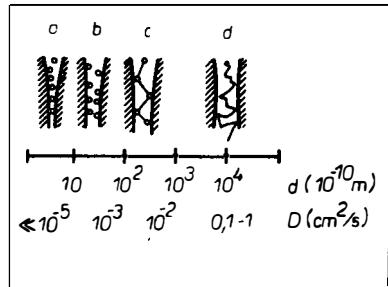
Koefficienty vzájemné difúze v plynech jsou interpretovány z kinetické teorie a jsou přímo úměrné střední volné dráze a střední kvadratické rychlosti molekul. Pokud ovšem difúze probíhá v prostoru o rozměrech srovnatelných se střední volnou

drahou částic, pak se difúzní koeficient vlivem vzrůstu celkového počtu srážek snižuje. Názorně ilustruje problematiku difúze plynu v pórech obr. 9, převzatý z [21].

Aby se doba, potřebná k transportu vodních par a plynných činidel při dehydroxylaci běžných (několikacentimetrových) porézních preforem pohybovala řádově v hodinách, je třeba, vycházíme-li z obecného předpokladu

$$\frac{D \cdot \tau}{l^2} \doteq 1, \quad (21)$$

aby difúzní koeficient dosáhl hodnot cca  $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ve smyslu uvedených mechanismů difúze plynu v pórech tomu odpovídá velikost pórů (samozřejmě otevřených) alespoň  $100 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .



Obr. 9. Mechanismy difúze plynu v pórech.

a) difúze v pevné fázi, b) difúze povrchová (Volmerova), c) difúze Kundsenova, d) volná molekul. difúze.

Do jaké míry lze tento závěr v praxi realizovat, se můžeme přesvědčit výpočtem z údajů v práci [22], kde jsou uvedeny parametry porézních preforem (pro optické vlnovody) takto:

$$\begin{array}{llll} \varrho [\text{g}/\text{cm}^3] & a [10^{-10} \text{ m}] & d [10^{-10} \text{ m}] & A [\text{m}^2/\text{g}] \\ 0,309 \div 0,399 & 493 \div 622 & 3 070 \div 3 122 & 27,5 \div 21,1 \end{array}$$

Je zřejmé, že je technicky schůdné připravit porézní preformy se střední velikostí pórů vyhovující podmínkám dostatečně rychlého difúzního transportu v plynné fázi. Přesto může mít určitý podíl pórů rozměry těmto podmínkám nevyhovující. Uvážíme-li, že nejmenší částice (statisticky ještě významné) mají podle [22] velikost  $300 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , vznikne v případě jejich nejtěsnějšího možného uspořádání (tetraedr, resp. trojúhelník) pór o velikosti:

$$d = 300 \cdot 10^{-10} \cdot (2/\sqrt{3} - 1), \text{ tj. cca } 50 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (22)$$

Konečně lze jednoduchým propočtem celkového počtu pórů (za předpokladu jejich kulové symetrie) a porovnáním tomu odpovídajícího povrchu s uváděným měrným povrchem zjistit, že porézní preforma obsahuje až 50 % uzavřených pórů. Tato skutečnost svědčí o tom, že jsou bud v porézních preformách přítomny i menší částice, odpovídající velikostí částicím  $\text{SiO}_2$  v aerogelech (tj. cca  $100 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ), při jejichž nejtěsnějším uspořádání vznikají pory neidentifikovatelné použitou

metodou Hg-porosimetrie, nebo dochází při přípravě preforem nutně k částečnému slinutí. Tyto údaje korespondují se zjištěním, že v aerogelech bylo nalezeno 40 až 60 % OH skupin v uzavřených pórech.

## 8. OMEZUJÍCÍ PODMÍNKY Z HLEDISKA KINETIKY SLINOVÁNÍ

Při studiu reakcí povrchových OH skupin, resp. slinování aerogelů, byla zjištěna prahová teplota slinování, odvozená ze změny měrného povrchu cca 560 °C. Je to rovnovážný údaj, k jehož interpretaci je používán zpravidla mechanismus kondenzace povrchových OH skupin. Tato reakce je však až do teplot cca 800 °C reverzibilní, a takto uzavřené póry, obsahující uvnitř ještě vyšší (nebo difúzním tokem z pevné fáze zvýšenou) a dané teplotě neodpovídající koncentraci OH skupin, mohou být obráceným mechanismem znova otevřeny a transport vody v plynné fázi je tak znova obnoven.

Předčasné a nevratné uzavírání pórů, důležitých pro zachování transportu vody, resp. chemického činidla v plynné fázi však může být vyvoláno viskózním tokem. Z Frenkelova modelu, který pro průběh slinování těchto materiálů velmi dobře vyhovuje, lze snadno odvodit (viz např. [23], [24]) časovou závislost relativní lineární kontrakce, odpovídající rychlosti přibližování středu vzájemně se dotýkajících sférických částic o poloměru  $a$  vztah:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{3\gamma}{4a\eta} \cdot \tau . \quad (23)$$

Pory, nutně existující mezi sférickými částicemi, budou analogicky zmenšovat své geometrické rozměry s absolutní rychlosťí danou parametrem  $3\gamma/4\eta$ .

Provedeme-li jednoduché ověření (pomocí hodnoty  $\gamma = 280 \cdot 10^{-3}$  N/m a  $\eta(T)$  podle [22] pro slinování v atmosféře prosté vodních par) zjistíme, že při dehydroxylaci, trvající 1 hodinu a déle, budou při teplotách vyšších než 1 000 °C vyřazeny pory umožňující původně transport vody v plynné fázi (tj. min  $5 \cdot 10^{-10}$  m). Bude proto účelné volit při dehydroxylaci teplotní režim s přihlédnutím k velikosti preformy a její porozitě tak, aby se až do vyčerpání povrchových OH skupin v otevřených pórech teplota dehydroxylace pohybovala v rozmezí cca 800—1 000 °C.

Z druhé strany je v poslední fázi slinování žádoucí úplná kontrakce uzavřených izolovaných pórů, obsahujících plyny. Její průběh lze obecně vyjádřit bilancí práce, vykonané přetlakem těchto plynů, práce viskózních sil a mezifázové povrchové energie na rozhraní plynů—sklovina. Jestliže se kontrakce pórů za konstantní teploty zastaví, nemůže to mít jiný důvod, než existenci rovnováhy:

$$p = \frac{4\gamma}{d} , \quad (24)$$

kde  $p$  je aktuální tlak plynu v pórů o průměru  $d$ . Z této statické bilance lze například odvodit pro izotermní kompresi konstantního množství plynu, uzavřeného při tlaku  $p_0$  do pórů o původním průměru  $d_0$ , vztah pro relativní kontrakci pórů:

$$\frac{d_0 - d}{d_0} = 1 - \sqrt[3]{\frac{p_0 \cdot d_0^3}{4\gamma}} ; \text{ tj. } \frac{d_0 - d}{d_0} > 0 \text{ pro } \frac{p_0 \cdot d_0^3}{4\gamma} < 1 . \quad (25)$$

Tento výraz ukazuje, že existuje určitý počáteční tzv. kritický průměr pórů, u něhož kontrakce neproběhne a u větších pórů dojde dokonce k jejich expanzi. Jeho hodnota však obecně závisí nejen na  $p_0$  a  $\gamma$ , ale také na změnách teploty, vnějšího tlaku a především na rozpustnosti plynů ve sklovině.

Rychlosť rozpoušťení plynu ve sklovině je dána hodnotou permeability

$$P = D \cdot S, \quad (26)$$

kde  $S$  je konstantou z Henryho zákona,,tedy konstantou fázové rovnováhy soustavy plyn—roztok plynu ve sklovině (označovaná někdy jako rozpustnost) a má rozdíl podílu koncentrace/tlak. Teplotní závislost  $P$  je tedy obecně typu

$$P \approx \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (27)$$

a permeabilitu směsi plynů lze vyjádřit takto:

$$P = \sum_i P_i \cdot y_i, \quad (28)$$

Obecně nelze prakticky realizovat izotermní průběh slinování porézní preformy. Přesto bude rozhodující závislost permeability na složení plynné směsi, neboť v úzkém teplotním intervalu mezi počátkem uzavírání póru a ukončením jejich kontrakce ji lze pokládat za konstantní. Z podobné úvahy zřejmě vychází semistatický model kontrakce izolovaného póru, odvozený ze základní rovnováhy sil při zastavení kontrakce póru, uváděný v práci [32]. Je odvozen pro případ kontinuální dehydroxylace za současného slinování, kdy je časový vzestup teploty řízen rychlosťí zasouvání preformy do zóny slinování. Má však obecnější platnost, neboť časový gradient teploty vzniká zákonitě i při diskontinuálním slinování porézní preformy.

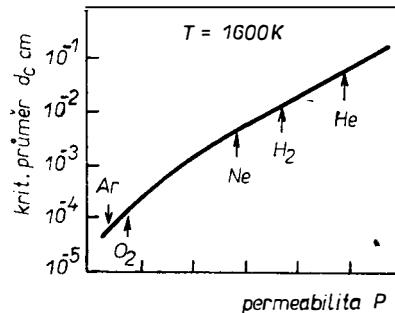
Vztah pro kritický průměr póru je uveden ve tvaru:

$$d_c = -2 \left( \frac{36}{\pi^2} \right)^{1/3} \cdot \frac{\gamma}{p_0} + \\ + \sqrt{4 \left( \frac{36}{\pi^2} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{\gamma}{p_0} \right)^2 + 48 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{\gamma \cdot RT^2}{p_0 \cdot N_0} \cdot \frac{D \cdot S}{C \cdot L}}, \quad (29)$$

kde  $L$  je experimentálně zjištěná vzdálenost od povrchu póru, do níž rozpoušťení probíhá,  $C$  je rychlosť vzestupu teploty  $\Delta T/\Delta t$ .

Poznámka: Hodnota  $N_0$  má, jak vyplynulo z rozdílové analýzy, význam standardního molárního objemu v případě, že koncentraci v  $S$  vyjádříme jako objem plynu (při standardních podmínkách), rozpuštěný v jednotkovém objemu skloviny.

Pomocí tohoto vztahu byla vypočtena závislost kritického průměru póru na složení atmosféry v peci při  $T = 1600$  K a vzestupu teploty 1 K/s, která je uvedena na obrázku 10.



Obr. 10. Závislost kritického průměru póru na permeabilitě plynů.

Tato závislost není obecně překvapující, uvážíme-li však již diskutovaný rozptyl velikosti pórů v porézních preformách, tentokrát z pohledu maximálních hodnot  $d$ , která je podle [22] větší než  $5\,000 \cdot 10^{-10}$  m, je použití Ar nebo N<sub>2</sub> atmosféry problematické a zárukou úspěchu je použití He. Použijeme-li korespondence mezi permeabilitou Cl a Ar, je z tohoto důvodu i obsah Cl<sub>2</sub> při dehydroxylaci ve fázi slinování omezen, zpravidla do 10 % objem. a méně.

## **9. VLIV PODMÍNEK DEHYDROXYLACE NA POTENCIÁLNÍ KRYSTALIZACI**

Krystalizace syntetického křemenného skla přichází v úvahu při dlouhodobém temperování (několik hodin) při teplotách 1 300—1 500 °C, kdy obecně kulminuje rychlosť růstu cristobalitické fáze.

Podmínky k tomu vytváří u těchto chemicky velmi čistých skel nečistá atmosféra (obsahující H<sub>2</sub>O, alkálie, Pt, Mo apod.) i zvýšený obsah kyslíku. Tyto látky působí v povrchové vrstvě nukleaci nové fáze. Z publikovaných přehledů [8], [26], i některých původních prací, [25], však nelze učinit pro naše účely potřebný, z hlediska termodynamiky a kinetiky chemických a fázových přeměn doprovázejících krystalizaci obecnější závěr.

Lze se pouze opírat o obecně známé zkušenosti, takže případné krystalizaci bude možné čelit maximální čistotou atmosféry a udržováním teplot do 1 100 °C, kdy ještě existují účinné termodynamické a transportní bariéry. Nebude-li přesto možno krystalizaci zabránit, bude třeba v konečné fázi tepelné dehydroxylace slinovat nad teplotou tání cristobalitu, tj. cca 1 750 °C.

## **10. PŘEHLED PRAKTIČKY POUŽÍVANÝCH METOD DEHYDROXYLACE SYNTETICKÉHO KŘEMENNÉHO SKLA**

### **10.1. Tepelná dehydroxylace ve fázi slinování**

Provádí se zpravidla v inertní atmosféře za atmosférického tlaku, neboť vakuum nemá z hlediska transportu vodních par z pórů praktický význam, navíc hrozí destrukce preformy při neopatrém najetí, zvýšené těkání a redukce oxidů při teplotách slinování. Samovolná redukce ve vakuu může mít za následek vznik bublin H<sub>2</sub> pod povrchem skla podle reakce IIb, jak je dokumentováno v [14].

Jako inertní atmosféry se používá většinou He. Praktické uspořádání bývá takové, že porézní preforma se optimální rychlosťí zasunuje (shora či zdola) do slinovací pece, jejíž vnitřní prostor je vyplachován inertem s případným přídavkem O<sub>2</sub>. Dosažený obsah zbytkových OH skupin je udáván v rozmezí 5—30 ppm ([32], [34]).

### **10.2. Tepelná dehydroxylace za přítomnosti redukovaných center**

Tato metoda byla prakticky používána u firmy Corning (USA) při výrobě kelímků pro elektrotechnický průmysl (označovaná v této souvislosti jako adaptovaný Nordbergův způsob [33]) nebo dutých polotovarů syntetického křemenného skla typu 7943, jak je rámcově popsáno v [25].

Porézní preforma, připravená plamennou hydrolyzou SiCl<sub>4</sub>, se převeďe na grafitový trn (pokud na něj již není nanesen) a slinuje se při teplotách cca 1 500 °C v atmosféře suchého H<sub>2</sub>. Adaptovaný Nordbergův způsob používá atmosféry

formovacího plynu (směs N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> vzniklá štěpením NH<sub>3</sub>). Za těchto podmínek dochází ke vzniku redukovaných center podle reakce



a následné dehydroxylaci podle reakce IIb.

V atmosféře čistého H<sub>2</sub> bylo po slinutí dosaženo obsahu cca 10 ppm OH skupin, což je v souladu s teoretickými předpoklady uvedenými v kapitole 5, při použití formovacího plynu je udáván obsah zbytkových OH skupin až 2 ppm.

### 10.3. Chemická dehydroxylace porézní preformy před slinováním

Tato metoda nepochybň vychází ze zkušeností, získaných s chemickou dehydroxylací povrchu aerogelů a mikroporézních skel pomocí SOCl<sub>2</sub>. V souvislosti s dehydroxylací preformy pro optické vlnovody se objevila v roce 1978 jakou součást metody VAD [27], [28], [29], vyvinuté japonskou firmou Nippon.

Provádí se při teplotách cca 800 °C v atmosféře inertního plynu s obsahem SOCl<sub>2</sub> do cca 10 % objemových v částečně hermetizované peci. Porézní preforma je touto pecí zvolna protahována za současného otáčení, poté následuje slinutí v atmosféře čistého inertu. Dosažený obsah zbytkových OH skupin ve skle po slinutí činí 0,4 ppm ([28]).

### 10.4. Chemická dehydroxylace ve fázi slinování porézní preformy

Je to dosud nejúčinnější známý způsob dehydroxylace, k němuž postupem času dospěl vývoj předchozích metod. Uspořádání je analogické jako u metod tepelné dehydroxylace ve fázi slinování, používá se však atmosféry He s přídavkem plynného Cl<sub>2</sub> [30], [31] nebo SOCl<sub>2</sub> [32], popř. přídavku O<sub>2</sub>. Teplota při slinování se pohybuje na úrovni 1 400 – 1 500 °C.

Při použití atmosféry obsahující pouze Cl<sub>2</sub> bylo dosaženo obsahu 0,25 ppm OH ([30]). Metoda byla dále zřejmě zdokonalena (čištění Cl<sub>2</sub>, řízení složení atmosféry, teploty slinování a rychlosti posunu), nejsou však udávány nižší hodnoty než 0,3 ppm OH ([31]). Důvody tkví zřejmě v relativně vysokém obsahu vodních par ve slinovánzóně, kterou samotný chlór není schopen pufrovat.

Z tohoto hlediska představuje vrchol vývoje poslední verze metody VAD, popsaná v [32], která používá atmosféry He s přídavkem O<sub>2</sub> a obsahem SOCl<sub>2</sub> až 10 % objemových. Udávaný obsah zbytkových OH skupin ve slinutém skle (přesně řečeno optickém vlnovodu) činí 0,008 ppm.

## 11. ZÁVĚR

Na základě publikovaných souhrnných prací, dílčích referátů a patentů byl proveden rozbor teoretických možností a omezujících podmínek dehydroxylace syntetického křemenného skla, připravovaného plamennou hydrolýzou SiCl<sub>4</sub>. Zvláštní pozornost byla věnována metodám, umožňujícím dosažení zbytkového obsahu OH skupin pod 10 ppm. Z rozboru vyplývá, že teoreticky i prakticky nejúčinnější a z hlediska využití při přípravě polotovarů pro optické vlnovody nejvýhodnější je metoda chemické dehydroxylace porézní preformy ve fázi slinování.

Současně byl proveden rozbor omezujících podmínek pro dehydroxylaci porézní preformy ve fázi slinování, z něhož vyplývá:

- a) prakticky dosažitelný obsah zbytkových OH skupin ve skle je limitován obsahem vodních par (zejména těsností zařízení) v zóně slinování;
- b) porézní preforma musí být k této operaci připravena optimálně z hlediska velikosti a rozdělení otevřených pórů;
- c) složení atmosféry v zóně slinování, teplota slinování, rychlosť posunu preformy, její kvalita ve smyslu předešlého, rozměry a zbytkový obsah OH skupin jsou vzájemně závislé, přičemž pro konkrétní preformu lze provést návrh optimálních parametrů procesu předem,
- d) vliv podmínek dehydroxylace na případnou krystalizaci nelze předem formulovat.

#### Literatura

- [1] Boehm H. P., Schneider M.: Z. anorg. all. Chem. 301, 326 (1959).
- [2] Boehm H. P., Schneider M.: Z. anorg. all. Chem. 320, 43 (1963).
- [3] Hair M. L.: J. Non. Cryst. Solids 19, 299 (1975).
- [4] Uytterhoeven J., Hellinckx E., Fripiat J. J.: Silicates Industriels 28, 241 (1963).
- [5] Scholtze H.: Glasstechn. Ber. 32, 81, 143 (1959).
- [6] Moulson A. J., Roberts J. P.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 9, 386 (1960).
- [7] Scholtze H.: Glass. Ind. 47, 546, 622, 670 (1966).
- [8] Brückner R.: J. Non. Cryst. Solids 5, 123, 177 (1970).
- [9] Lee R. W.: Phys. Chem. Glasses 5, 35 (1964).
- [10] Brückner R.: Glasstechn. Ber. 38, 153 (1965).
- [11] Shackelford J. F., Masaryk J. S.: J. Non. Cryst. Solids 21, 55 (1976).
- [12] Drury T., Roberts J. P.: Phys. Chem. Glasses 4, 79 (1963).
- [13] Moulson A. J., Roberts J. P.: Trans. Far. Soc. 57, 1208 (1961).
- [14] Bell T., Hetherington G., Jack K. H.: Phys. Chem. Glasses 3, 141 (1962).
- [15] Barnard A. K.: *Teoretické základy anorganické chemie*, 1. čes. vyd., str. 204, SNTL, Praha 1971.
- [16] Cotton A. F., Wilkinson F. R. S.: *Anorganická chemie*, 1. čes. vyd., str. 104—107, Academia, Praha 1973.
- [17] Doremus R. H.: *Proceeding of the 6 th International Symposium on Reactivity of Solids*, Wiley Interscience, New York 1968.
- [18] Prjanišnikov V. P.: *Sistema kremnezema*, 1. rus. vydání, str. 128. Izd. lit. po strojitelstvu, Leningrad 1971.
- [19] Barin I., Knacke O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg 1973.
- [20] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*, 1. vydání, str. 25, SNTL, Praha 1981.
- [21] Szepesy L.: *Gas Chromatography*, str. 36, Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
- [22] Scherer G. W.: J. Amer. Ceram. Soc. 60, 236 (1977).
- [23] Mackenzie J. K., Shuttleworth R.: Proc. Phys. Soc. LXIII, 833 (1949).
- [24] Geguzin, J. A.: *Fyzika spekanja*, 1. vyd., str. 63. Izd. Nauka, Moskva 1967.
- [25] Wagstaff F. E., Brown S. D., Cutler I. B.: Phys. Chem. Glasses 5, 76 (1964).
- [26] Leko B. K.: *Fyz. chim. stěkla* 8, 129 (1982).
- [27] Beales J. J., Day C. R.: Phys. Chem. Glasses 21, 5 (1980).
- [28] Sudo S., Kawachi M. et al.: Electron. Lett. 14, 534 (1978).
- [29] Edahiro T., Kawachi M., Sudo S., Takata H.: Electron. Lett. 15, 484 (1979).
- [30] De Luca R. D.: Patent USA, č. 3933 454, 1976.
- [31] Corning (USA): Patent Rak., č. 363 216, 1981.
- [32] Sudo S., Kawachi M., Edahiro T., Inagaki N.: Electr. Comm. Lab. Techn. Journal 29, 1719 (1980).
- [33] Corning (USA): Patent V. Británie, č. 1 430 681, 1973, dtto patent NSR, č. 2 313 249, 1973.
- [34] Izawa T., Kobayashi S., Sudo S., Kanawa F.: Continous Fabrication of High Silica Fiber Preform, Technical Digest IOOC, 375, 1977.

## Seznam použitých symbolů

<i>A</i>	měrný povrch
<i>a</i>	poloměr částice
<i>c</i>	konzentrace
<i>c<sub>p</sub></i>	molární tepelná kapacita
<i>d</i>	průměr póru
<i>D</i>	koeficient difúze
<i>D<sub>0</sub></i>	frekvenční faktor difúze
<i>E</i>	aktivační energie
<i>E<sub>X-Y</sub></i>	energie chem. vazby mezi atomy X—Y
$\Delta G_r$	změna volné entalpie chem. reakce
$\Delta G_r^0$	dtto za standardních podmínek
$\Delta H_r$	změna entalpie chem. reakce
$\Delta H_r^0$	dtto za standardních podmínek
<i>i</i>	index ( <i>i</i> -tá složka)
<i>K</i>	rovnovážná konstanta
<i>K<sub>p</sub></i>	dtto, vyj. parc. tlaky
<i>l</i>	délkový rozměr (obecně)
<i>m</i>	hmotnost
<i>n</i>	index (přirozené číslo)
<i>p</i>	tlak (plynu)
ppm	jednotka koncentrace
<i>P</i>	permeabilita plynu
<i>Q</i>	aktivační energie difúze
<i>R</i>	plynová konstanta
<i>S</i>	absolutní entropie
<i>S</i>	rozpuštost plynu
$\Delta S_r$	změna entropie chem. reakce
$\Delta S_r^0$	dtto, za standardních podmínek
<i>T</i>	absolutní teplota
<i>t</i>	teplota ve stupních Celsia
<i>y</i>	molární zlomek (v plynné směsi)
$\eta$	dynamická viskozita
$\gamma$	povrchové (mezifázové) napětí
$\tau$	vlnová délka
$\nu_0$	vlnočet základní valenční vibrace
$\nu_i$	stechiometrický koeficient ( <i>i</i> -té složky)
$\varrho$	měrná hmotnost
$\tau$	čas