

# Kwartsglas

Th. van Vliet Quartz en Silice Den Haag

## Kwartsglas is een relatief jong materiaal

Pas in 1821 bracht E.D. Clarke enkele stukjes witte kwarts in een zuurstof/waterstof vlam en verkreeg een heldere substantie - kwartsglas.

In Frankrijk werd dit zo'n 40 jaar later gedaan, door Gaudin in 1865, met hetzelfde resultaat.

In 1869 maakte Gautier enkele kleine laboratorium voorwerpen van kwartsglas en pas in 1889 presenteert Borgs z'n methode om kwartsdraad te trekken, kwartsdraad om in wetenschappelijke instrumenten te worden gebruikt.

Eerst in 1893 kon Moisson met behulp van een elektrische oven enkele honderden grammen kwartzand verhitten, en enkele jaren later maakte Herschkowitz in de Zeiss fabrieken de eerste kwartsglas schijven, die homogeen en vrij van luchtbellens waren.

In 1900 werden deze schijven die 40 mm in diameter en 10 mm dik waren in Parijs geexposeerd.

Het is niet zo verwonderlijk dat dit zolang heeft geduurd.

We moeten bedenken dat er temperaturen van minimaal 1800°C nodig zijn om het kristallijne kwarts te smelten.

De glas industrie die natuurlijk veel ouder is kon zich ontwikkelen omdat door toevoeging van alkali, de smeltemperatuur een stuk naar omlaag kan worden gebracht van een basis materiaal dat altijd nog 50-80 procent  $\text{SiO}_2$  bevat.

In het begin van de 20ste eeuw werden industriële processen ontworpen om kwartsglas te fabriceren.

In 1904 verkregen Bottomley en Paget octrooi op hun manier om het gas, dat ontstaat bij de chemische reactie tussen de smeltende massa en de grafiet weerstand, te gebruiken om deze beide te separeren en aldus een ingot te verkrijgen dat de basis is voor getrokken buis of met mallen gevormde bakken en schalen e.d. In die periode waren de kwartsglas producten zeldzaam en kostbaar. Door verbeterde productiemethoden is kwartsglas nu een algemeen bekend product dat in vele industrieën in zeer veel toepassingen wordt gebruikt.

Dagelijks worden we wel geconfronteerd met deze toepassingen via:

- de kwikdamp lampen die de wegen ver-

*Een stuk bergkristal-één van de grondstoffen voor de fabricage van kwartsglas.*



lichten. - de jodium lampen die in de koplampen van auto's zijn gemonteerd. - de fluorescentiepoeders voor TL-verlichting en TV-schermen die in kwartsbakken worden uitgestookt. - de verwarmingselementen in de huishoudgrill. - de hoogtezon lampen. enz enz.

Het is wellicht interessant om te weten dat het kristallijne  $\text{SiO}_2$ , gekleurd door de aanwezigheid van verschillende metaaloxides, in hoge percentages gevonden wordt in opaal, amethyst, onyx, cornalijn, jaspis enz

De grondstof echter door Quartz en Silice gebruikt is minder kostbaar n.l. bergkristal en het natuurlijk veel goedkopere kwartzand dat 99,8%  $\text{SiO}_2$  bevat en gevonden wordt in het gebied rond Fontainebleau, reden waarom de fabriek in Nemours is gebouwd (1922).

Kwartzand kost ± f 0,25 /kg

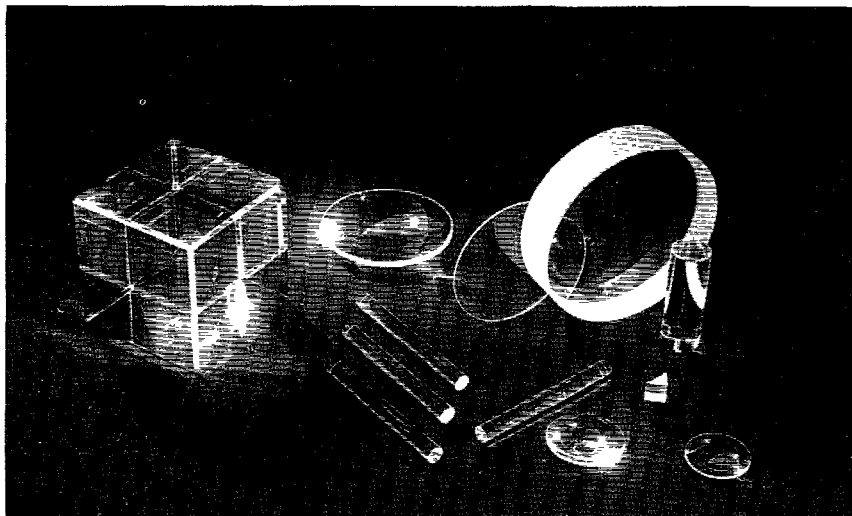
Bergkristal kost ± f 2,50 /kg

Dit laatste produkt komt uit verschillende landen waarvan Brazilië en Madagaskar het bekendste zijn

## Definities en Terminologie

Kiezelaarde ( $\text{SiO}_2$ ) is één van de meest voorkomende stoffen in de aardbodem (meer dan 50%).

*Enkele voorbeelden van produkten die zijn vervaardigd uit optisch kwartsglas*



Men vindt het in vele variëteiten, de meest voorkomende wordt kwarts genoemd en heeft een kristallijne structuur.

Typische voorbeelden zijn kwartzand en bergkristal.

Het komt echter ook voor als crystobalite.

Bij 2000°C ontstaat bij alle typen een glasachtig materiaal; amorf en isotroop. Afhankelijk van het gekozen uitgangsmateriaal, zand of bergkristal, en het gebruikte procedé, ontstaat een helder, doorschijnend of opaque eindprodukt.

In de drie gevallen is dit materiaal gesmolten kwarts.

Het wordt ook wel genoemd: kwartsglas of silica-glas.

Dit leidt soms tot verwarring omdat er grote verschillen bestaan in b.v. uitzettingscoëfficiënt: Silica glas heeft een zeer lage uitzettingscoëfficiënt bij alle temperaturen, kwarts gedraagt zich anders - een scherpe verhoging van de uitzettingscoëfficiënt treedt op bij 573°C, crystobalite, een andere kwartsvorm, lijkt wat dit betreft veel op kwarts hoewel de anomalie in de uitzetting optreedt in het gebied van 230-270°C.

Dank zij de kristallijne structuur heeft

kwarts piëzo-electrische eigenschappen die we bij kwartsglas niet terug vinden. Er zijn veel andere verschillen tussen de variëteiten in kiezelaarde hoewel ze allen de formule  $\text{SiO}_2$  bezitten.

### Sosman (1)

Gebruikt een terminologie die vaak tot verwarring leidt n.l. als volgt:

1. 'kwarts' kwik-lamp
2. Spectrograaf met 'kwarts' optiek
3. Piëzo-electrisch 'kwarts'
4. 'kwarts' vezel.
5. 'kwarts' prisma.

Het zal duidelijk zijn dat 1 en 4 slaan op transparant kwartsglas 3 slaat op kwarts en 2 en 5 kunnen beide zijn.

In dit verband is ook de term 'watervrij' kwartsglas te noemen.

Er bestaat hiervoor geen genormaliseerde waarde.

De aanwezige hoeveelheid water wordt meestal opgegeven als OH-gehalte in p.p.m.

Vaak vinden we bij z.g.n. watervrij kwartsglas toch altijd nog 40 p.p.m. water.

Quartz en Silice maakt een groot aantal typen kwartsglas met verschillende waarden voor watergehalte zoals uit tabel 1 blijkt.

Zoals we zien loopt dit watergehalte van 1200 ppm tot aan 1 ppm. Het type S.E. 'sans eau' is een watervrij kwartsglas, en vertoont dus 10 p.p.m. maximaal.

Het watergehalte van kwartsglas is van belang bij verschillende toepassingen zoals:

- Halogeen lampen (water verlaagt het aantal branduren)
- Halfgeleiders - levensduur ovenpijpen.

### Zuiverheid van kwartsglas

De meest bekende eigenschap van kwartsglas is de zeer hoge zuiverheid (groter dan 99,99%  $\text{SiO}_2$ ).

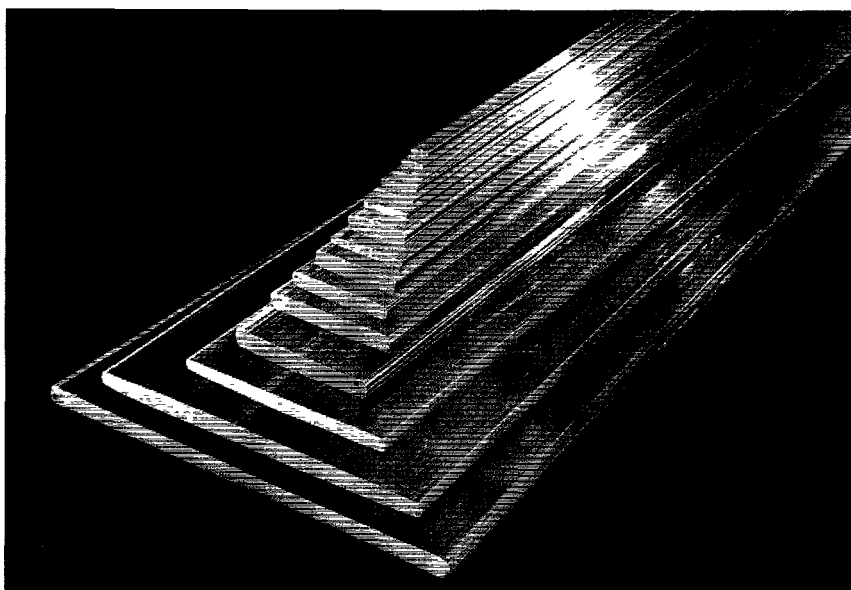
Deze waarde is belangrijk omdat veel mensen denken dat de term kwartsglas automatisch inhoudt dat het materiaal niet zuiver  $\text{SiO}_2$  is, maar dat vloeïemiddelen zijn toegevoegd.

De toevoeging echter hiervan, dat zou dus betekenen alkalie, zou het kwartsglas procedé onmogelijk maken, omdat het gesmolten basis materiaal (zand of bergkristal) als crystobalite zou uitkristalliseren.

Ook in geringe hoeveelheden bedraagt alkalie zich als ontglazingskatalysator.

Kwartsglas Type		Grondstof	OH Gehalte
Pursil 453		Bergkristal	15 ppm
Pursil 453 SE		id	< 1 ppm
Pursil 676		id	20 30 ppm
Tetrasil	Optisch	$\text{SiCl}_4$	1200 ppm
Tetrasil SE		$\text{SiCl}_4$	10 ppm
Puropsil		Bergkristal	10 ppm
Pursil K		id	10 ppm
Fibriopsil	standaard	$\text{SiCl}_4$	30 ppm
	Dry	$\text{SiCl}_4$	10 ppm
	Wet	$\text{SiCl}_4$	300 ppm

Tabel 1



Getrokken plaat uit helder kwartsglas.

### Eigenschappen van Kwartsglas

#### Lage uitzetting, grote weerstand tegen temperatuurschokken

De uitzettingscoëfficiënt, van kwartsglas wordt meestal aangegeven als  $\alpha = 5,4 \times 10^{-7}$  over het traject 0-1000°C.

Wil men echter nauwkeuriger informatie, dan zijn de waarden volgens Oldfield (2) te hanteren.

$$50-400^\circ\text{C} = 6,0 \times 10^{-7}$$

$$50-350^\circ\text{C} = 6,1 \times 10^{-7} \pm 0,3 \times 10^{-7}$$

$$20-350^\circ\text{C} = 6,0 \times 10^{-7}$$

Kwartsglas is niet gevoelig voor zelfs de meest abrupte temperatuurveranderingen.

Derhalve kan een roodgloeiende kwartsglasschijf zonder meer in koud water worden gedompeld zonder gevaar voor beschadiging.

Kwartsglas vertoont geen fysische veranderingen bij toepassing van hoge temperaturen.

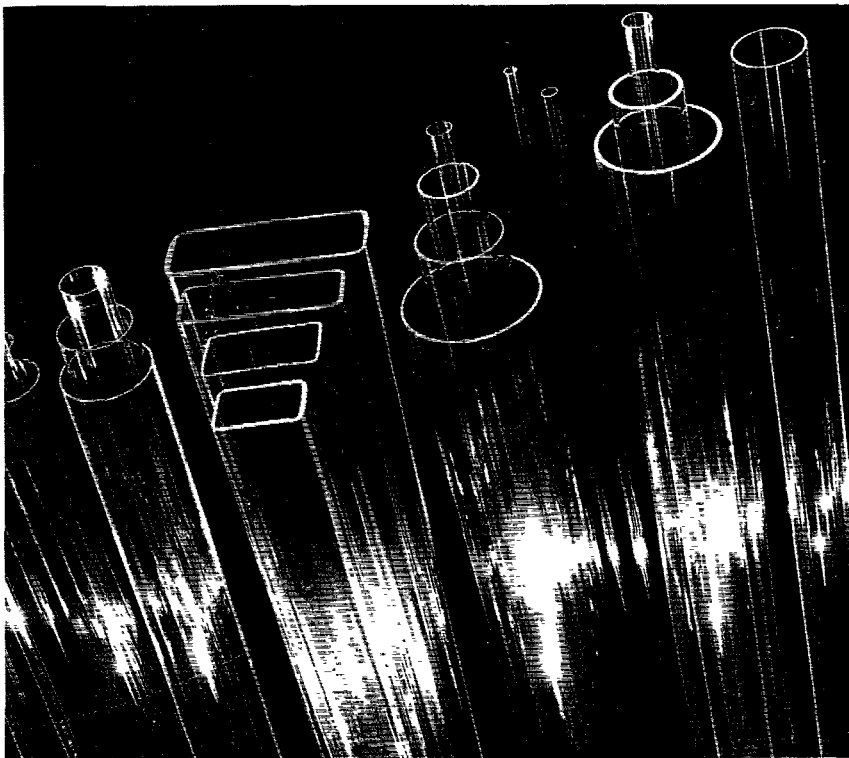
#### Goede vuurvast eigenschappen

Zuiver kwartsglas wordt nooit echt vloeibaar.

Verweking begint bij 1300°C, is schijnbaar compleet bij 1750°C en gaat gepaard met veel gas ontwikkeling.

Het continu bezitten van enige viscositeit verleent aan kwartsglas goede vuur-

Element	Literatuur	676	453SE	NPC
FE	2 ppm	0,9	0,6	0,7
Ti	2 ,,	< 0,5	1,5	< 0,5
Al	50 ,,	19	18	9
Ca	10 ,,	1,3	2,7	1,4
Na	4 ,,	1,9	0,6	1,9
K	4 ,,	2,3	0,15	1,7
Li	3 ,,	0,7	1,3	0,5



*Moderne fabrikagetechnieken staat toe dat we kunnen beschikken over een grote diversiteit in buisglas, ook met een andere dan ronde doorsnede.*

vaste eigenschappen, en maakt het tot een waardevol produkt voor toepassingen onder hoge temperatuur.

Voor praktische toepassingen worden de grenzen voor de temperatuur bepaald door het verweken onder druk en het ontglazings-verschijnsel

#### **Verweking onder belasting**

Doorbuiging onder belasting bij hoge temperaturen beperkt het gebruik van grote vormen tot  $\pm 1200^{\circ}\text{C}$ . Kleine vormen of massief materiaal kan echter bij hogere temperaturen worden gebruikt.

De doorbuigingstemperatuur bij een be-

lasting van  $2 \text{ kg/cm}^2$  is  $1200^{\circ}\text{C}$  (Routine test voor vuurvast materiaal).

#### **Ontglazing (devitrification)**

Kwartsglas heeft een metastabiele vorm en heeft de neiging om zich boven de  $1000^{\circ}\text{C}$  in crystobalite om te zetten, de bij deze temperatuur stabiele en kristallijne vorm

Deze allotropische omzetting wordt door verontreinigingen bevorderd en speciaal door de alkali- en aard-alkali-verontreinigingen.

Deze verontreinigingen (afgezien van de OH groepen) bevinden zich afwisselend door de massa, de concentratie ervan is hoger aan het oppervlak door onvermij-

delijke verontreiniging door gebruik. (handen, zeep, etc.)

Daarom zal ontglazing altijd het eerst aan de oppervlakte plaats vinden, ruwheid van het oppervlak zal hiertoe bijdragen. Bij hoge temperatuur is het spec. volume van crystobalite vrijwel gelijk aan dat van kwartsglas. Zolang het product dus niet wordt afgekoeld is de aanwezigheid van crystobalite niet storend.

Echter bij  $230^{\circ}\text{C}$  heeft bij crystobalite een allotropische omzetting plaats waarbij het spec. volume belangrijk verandert

Daarom ontstaan bij afkoeling beneden deze temperatuur ( $230^{\circ}\text{C}$ ) spanningen die tot breuk kunnen leiden.

Hoe zuiverder het kwartsglas hoe langzamer dit proces.

Het schoonmaken van het oppervlak voor het verhitten is daarom zeer belangrijk, speciaal vingerafdrukken moeten worden vermeden.

#### **Hoge chemische zuiverheid, corrosie-weerstand**

Afgezien van het OH-gehalte komt het totaal aan verontreinigingen nooit boven 0,1% en voor de heldere kwartssoorten niet boven de 0,01%. Enkele voorbeelden van percentages van verontreinigingen vinden we in deze tabel:

Hieruit blijkt dat Aluminium, Calcium en Titaan de belangrijkste verontreiniging zijn.

Verder is  $\text{SiO}_2$  zeer stabiel te noemen, het bezit een zeer hoge bindings energie;  $\pm 220 \text{ Cal/Molekuul}$ .

Bij lage temperatuur heeft kwartsglas een uitstekende zuurvastheid behalve voor Fluorwaterstofzuur

Een illustratie van de goede zuurbestendigheid is het feit dat  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in een geheel uit kwarts gemaakt distillatie toestel gezuiverd kunnen worden.

Bij  $400^{\circ}\text{C}$  wordt het aangetast door phosphorzuur.

Enkele andere stoffen die kwartsglas aantasten - gesmolten metaal oxides. - koolstof boven  $1450^{\circ}\text{C}$  (zie ook Bottomley-Paget octrooi) - gesmolten aluminium. - alkali-carbonaten. - alkali-chloriden bij hoge temperatuur.

#### **Electrische isolatie**

Bij kamertemperatuur heeft kwartsglas een electrische weerstand die hoger is dan bijna ieder ander materiaal en derhalve moeilijk te meten. De weerstand is echter hoger dan  $10^{18} \Omega \text{ cm}$

Bij verhoging van temperatuur neemt de weerstand af. Echter is deze nog boven  $100 \Omega \text{ cm}$  bij  $2400^{\circ}\text{C}$ .

De di-electrische constante wordt algemeen opgegeven als  $K = 3,78$  voor zuiver kwartsglas. Deze waarde blijft constant tot 25 000 Mhz. De verliesfactor,  $\tan \delta$  is echter klein (Tussen 5 en 15 over een temperatuurgebied van 0-300°C bij 32 KHz).

Derhalve is kwartsglas een uitstekend materiaal voor die toepassingen waar een goede elektrische isolatie is vereist.

### Stralingsweerstand

In tegenstelling tot de meeste materialen heeft kwartsglas een zeer hoge weerstand tegen neutronen en  $\gamma$  straling.

Beneden de grenswaarde van  $10^{20}$  neutronen/cm treden geen veranderingen op.

Hierboven neemt het s.g. toe van 2,2 tot 2,35 beneden temperaturen van 200°C. Boven deze temperatuur treedt deze verandering niet op.

Kleur veranderingen kunnen optreden (donker worden) bij kwartsglas waarin verontreinigingen aanwezig zijn (speciaal Fe).

Kwartsglas in zeer zuivere vorm is dan ook een goed materiaal voor nucleaire toepassingen.

### Doorlaatbaarheid voor UV-IR en zichtbaar licht

Kwartsglas heeft de beste doorlaatbaarheid voor een gebied dat loopt van het UV (0,15  $\mu\text{m}$ ) tot het IR (4,5  $\mu\text{m}$ ) indien de juiste kwaliteit gekozen wordt.

In het zichtbare gebied zal een staaf van 1 meter lengte 75% van het licht doorlaten, terwijl gewoon glas niet verder komt dan 30%. Q & S maakt zowel standaard kwartsglas als optische kwaliteiten. Voor twee van deze kwaliteiten: Pursil 453 en Tetrasil vinden we in de grafiek de doorlaatbaarheid aangegeven.

Pursil 453 heeft als uitgangspunt bergkristal terwijl Tetrasil een synthetische kwarts is.

Het is duidelijk dat Tetrasil een hoge OH-concentratie heeft ( $\pm 1200$ ) wat een hoge absorptie veroorzaakt bij  $\pm 2,3$  en  $\pm 2,7$  micron.

### Kwartsglas productie/toepassingen

Afhankelijk van de grondstoffen en het gebruikte procedé ontstaan verschillende types kwartsglas (en afgeleiden zoals kwartswol) die voor verschillende toepassingen geschikt zijn.

In principe kennen we 3 soorten grondstoffen n.l.

- A. Bergkristal
- B. Kwartszand
- C. Elementen zoals  $\text{SiCl}_4$

Van zowel bergkristal als  $\text{SiCl}_4$  ontstaat helder kwartsglas zowel in standaard- als optische kwaliteiten.

Het kwartszand levert de transcluide en de opaque soort.

Wij zullen deze drie grondstoffen apart behandelen

### Bergkristal

Het smelten van bergkristal, dat eerst gemalen en gezuiverd is, kan op twee manieren geschieden n.l. in batch- en half continue proces. De methode volgens het batch-proces wordt toegepast om profielen en rechthoekige buizen te maken.

De haalbare afmetingen liggen voor de rechthoekige buizen van  $15 \times 15$  mm tot  $200 \times 320$  mm en bij een lengte van 1500 mm.

De toepassing ligt hoofdzakelijk in de ovenbouw voor de halfgeleider-industrie

Door het proces ontstaan in het buisma-

teriaal relatief veel trekstrepen. De kwaliteit die via het Batch-proces wordt verkregen noemen wij Pursil 453. Voor wat betreft rond buismateriaal is een buitendiameter van 40 mm de hoogste bij een lengte van 2 mtr.

De toepassing ligt vooral in de lampindustrie voor de fabricage van Halogeen lampen.

Door een extra behandeling kunnen wij een speciale kwaliteit maken, Pursil 453 SE, waarbij het watergehalte beneden de 1 ppm blijft. Qua afmetingen is dit leverbaar zoals voor de standaard kwaliteit 453.

Wanneer het semi-continue proces wordt gebruikt, kunnen grotere aantallen buis worden gemaakt van eenzelfde afmeting.

Buismateriaal vanaf  $\pm 40$  mm diameter tot een max. van 300 mm en een lengte van 3000 mm zowel dun- als dikwandig wordt volgens dit proces gemaakt.

De toepassing is vooral de halfgeleider industrie waar de buizen als oven worden gebruikt voor het diffusie proces.

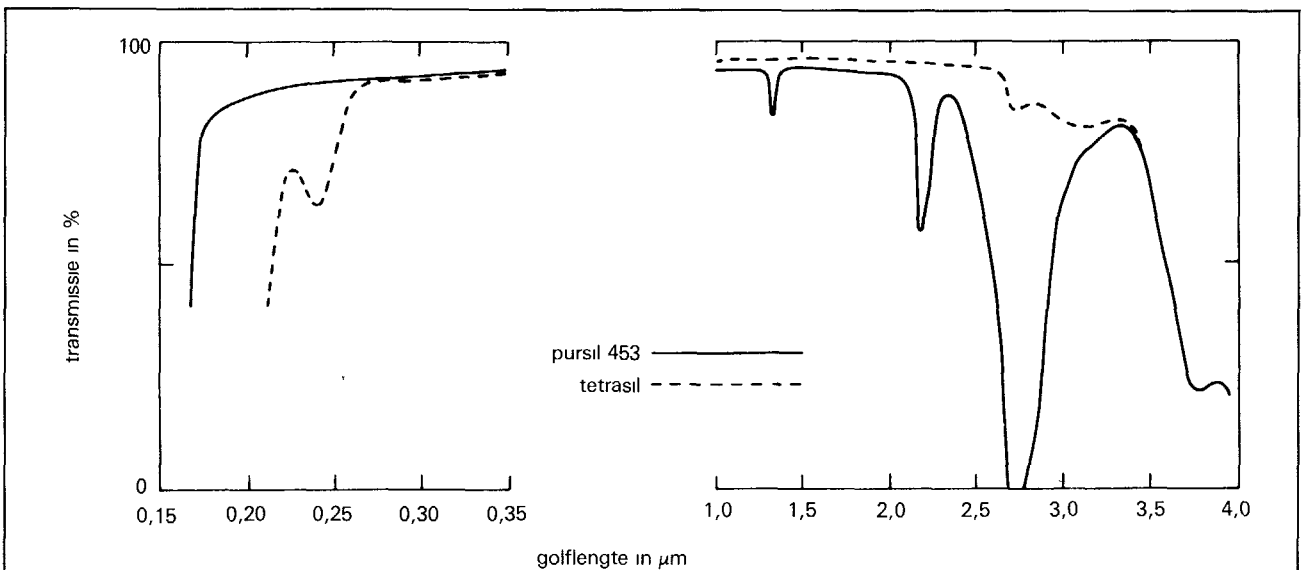
Ook voor het fotosynthese-proces wordt deze kwaliteit gebruikt, wegens de goede doorlaatbaarheid voor U.V licht.

Deze kwaliteit die Q & S 676 noemt, heeft geen ontglazing na 100 uur op 1300°C en heeft een water gehalte van 20-30 ppm.

Vergeleken met het Batch proces is het uiterlijke aspect van deze kwartsoort mooier d.w.z. minder strepen.

Een nieuwe techniek is ontwikkeld om buizen te kunnen maken met een relatief zeer grote wanddikte.

Dit werd nodig door de steeds hogere temperaturen van sommige halfgeleiderovens waar de standaard buizen doorbuigen.



Volgens deze techniek wordt een buis gemaakt waarbij de binnenzijde van bergkristal is gemaakt en volledig glas is en de buitenzijde een zanderig karakter heeft.

De buis is niet meer doorzichtig en zou bij oppervlakkig bezien opaque genoemd kunnen worden

De buis is relatief zeer dikwandig en wordt gemaakt in diameters van 80-180 mm en een lengte van 1500 mm bij een wanddikte van 6,5 mm

Q & S noemt deze kwaliteit NPC en zij wordt veel toegepast voor L P C V D. (low pressure chemical vapor deposition) en fabricage van zonne-cellen.

## Kwartzand

Uitgaande van kwartzand kunnen wij afhankelijk van het proces een aantal kwartzglas producten realiseren.

Er zijn een viertal methoden:

- Getrokken buis-type FV-Translucide doorschijnend.
- Ge centrifugeerde buis-type N P. Opaque.
- Gietvormen - buis-type 2 Aa Opaque. Bakken - Opaque. Schalen.
- Vlamboog - kroezen-type F A.

*Het F.V.-type* kan worden gemaakt in diameters die variëren van 1 mm (inwendig) tot 45 mm, bij verschillende wanddikten.

De max lengte is enkele meters Deze buizen vinden toepassing in de staal industrie als beschermingsbuis voor pyrometers en in de verwarmingsindustrie voor infraroodverwarming.

*Ge centrifugeerde buis-type N.P.* kan worden gemaakt in diameters variërend van 30 mm tot 420 mm. bij max. lengten van  $\pm 2,0$  mtr

Toepassing vinden deze buizen voor het transport van agressieve stoffen

### *Gietvormen-Buis Type 2 Aa*

Deze buisvormen kunnen worden gereaa-

liseerd in de afmetingen varierend van 50 mm tot 795 mm bij een lengte van 3 mtr maximaal. Een toepassing die vrij recent ontstaan is, is het gebruik van deze buizen bij een lengte van 3000 mm en een diameter van 80 mm als rollen voor glasplaten in glashardings ovens

Deze buizen zijn over de lengte van 3000 mm afgeslepen tot op een tolerantie van  $\pm 0,05$  mm.

### *Bakken en Schalen*

Hiervan worden een groot aantal verschillende vormen gemaakt zowel rechthoekig, rond, en trapeziumvormig.

De toepassing ligt voornamelijk in de chemische industrie voor het uitstoken van poeders zoals  $Al_2O_3$  (slijpmiddelen) en fluorescentie poeders (T L Lampen - T.V. schermen).

### *Vlamboog-kroezen F.A. (Fondue - a l'arc)*

Deze kroezen die als het ware worden weggefreed uit een bak met een gemalen bergkristal/kwartzand mengsel vertonen een zeer regelmatige wanddikte en diameter.

Hierdoor passen ze zeer goed in de grafiet mallen die in de halfgeleider industrie worden gebruikt om Si en Ge te trekken volgens het CZOCHRALSKI-proces

Door de methode vlamboog is de binnenzijde van deze kroezen zeer glad en heeft de buitenkant een zandachtig aspect. Deze kroezen zijn absoluut vrij van inwendige spanningen

## De elementen - zoals $SiCl_4$

Door  $SiCl_4$  in een 'plasma-toorts' te verbranden ontstaat  $SiO_2$  van de zuiverste vorm, een synthetische kwarts, die hoofdzakelijk als optisch materiaal wordt gebruikt.

Dit proces wordt toegepast voor de fabricage van optisch kwarts van de hoogste zuiverheid De toepassing ligt voor de hand: Prisma's, lenzen, kijkglazen

e d voor b.v. nachtkijkers, landingssystemen van straaljagers, ruimtevaart etc. etc.

Tenslotte zijn met kwartzglas als uitgangspunt te realiseren: Kwartzdraad, kwartzwol, kwartzvilt en kwartzdekens

Deze producten vinden toepassing in een veelheid van industrieën als: - Katalysator drager. - Versteving voor plastics - b v neus van gevechtsvliegtuigen voor betere radar (H F) transmissie. - Isolatie bij zeer hoge temperaturen - Filtreer processen enz.

## Nieuwe ontwikkelingen

Zoals we hebben gezien maakt Q & S helder staf materiaal, basis materiaal voor het trekken van kwartzdraad e.d. Toen dan ook E.Q., een dochteronderneming van Q&S werd, enkele jaren geleden, en dit bedrijf een specialisatie op optisch gebied bezat, was het nog slechts één stap naar optische vezels in een nieuwe fabriek te Pithiviers (F). Volgens een Q&S-proces maakt men daar de step-index vezel met een gegarandeerd verlies van  $< 5$  dB per km Aangezien ook hier het uitgangspunt kwartzglas is, verkregen door verbranding van  $SiCl_4$ , kunnen verschillende types worden gemaakt b.v. met betrekking tot het OH gehalte: van 10 ppm - tot 1300 ppm afhankelijk of de toepassing ligt bij een licht emissie van 0,95 of 0,6/m.

Kwartzvezels zullen in de toekomst een zeer grote rol gaan spelen op velerlei gebied zoals:

telefonie - telex, K.T.V. Kabel T V. Systemen, computer verbindingen, lichtschakelaars voor hoogspannings installaties, besturing van zeebodem voertuigen. enz. enz

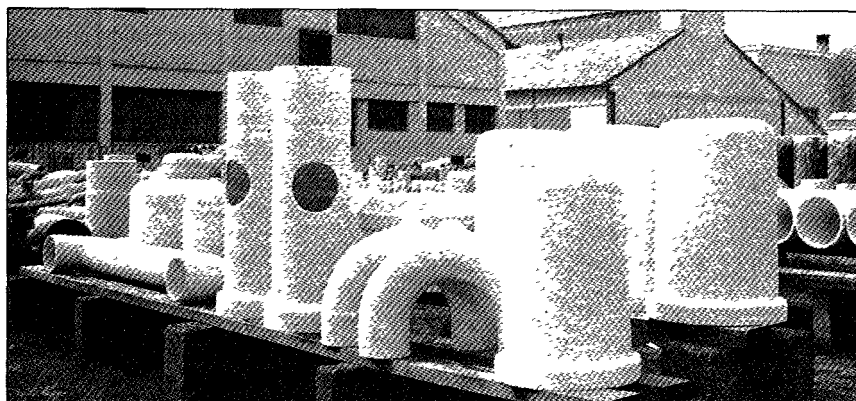
Het basis materiaal, door Q&S gemaakt onder de trade naam FIBROPSIL, is leverbaar in stafvorm (8-12 mm  $\varnothing$ ) lengte 1000 mm, kroezen en poedervorm.

Een ander nieuw product is kwartzpapier.

Dit papier is gemaakt van kwartzglasvezels zonder gebruik te maken van een bindmiddel.

Voorlopig is de enige toepassing filtreerpapier om de dure kwartzfilters te vervangen.

Er zullen echter in de praktijk nog wel een aantal toepassingen worden gevonden .



- 1) Sosman, The properties of Silica, The chemical Catalog Comp New York
- 2) L F Oldfield, Absolute and relative linear expansion coefficients of Vitreous Silica and Platinum