

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131380  
(P2004-131380A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03B 20/00</b>	C O 3 B 20/00	4 G O 1 4
<b>C03B 19/06</b>	C O 3 B 19/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-329314 (P2003-329314)	(71) 出願人	503342524 ヘレウス クワルツグラス ゲーエムベー ハー ウント コンパニー カーゲー ドイツ連邦共和国、 6 3 4 5 0 ハナウ 、 クアルツストラッセ 8
(22) 出願日	平成15年9月22日 (2003. 9. 22)	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号
(31) 優先権主張番号	10243954.0-45	(74) 代理人	100075085 弁理士 武田 正彦
(32) 優先日	平成14年9月20日 (2002. 9. 20)	(74) 代理人	100089303 弁理士 滝口 昌司
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100074734 弁理士 中里 浩一

最終頁に続く

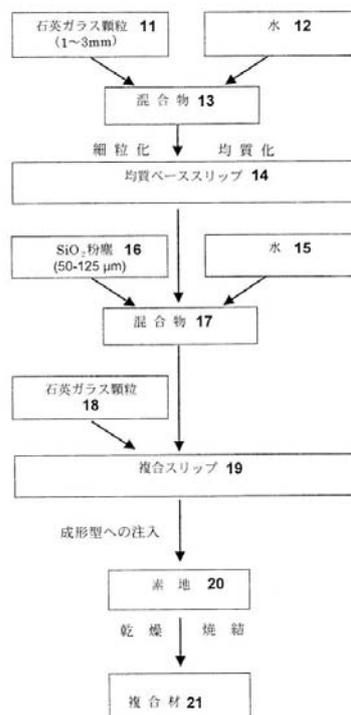
(54) 【発明の名称】 不透明石英ガラス複合材の製造方法、前記方法による複合材、およびその利用法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】スリップキャスト法による不透明石英ガラス複合材の製造方法は、既に知られており、それによると前記スリップは良好に分離した非晶質SiO<sub>2</sub> 粒子ならびに粗大な石英ガラス顆粒を含有している。この時の乾燥時における収縮が引き起こす欠点を減少または解消する。

【解決手段】液体中で非晶質SiO<sub>2</sub> 顆粒の細粒化を行うことで、D<sub>50</sub> 値が15 μm以下かつD<sub>90</sub> 値が50 μm以下であることを特徴とする粒径および粒度分布を有する非晶質SiO<sub>2</sub> 粒子を得、またpH値の低下により、少なくとも75重量%の固形分含有量を有する均質ベーススリップを製造し、また前記石英ガラス顆粒が前記均質ベーススリップに混合されることにより、少なくとも1.85 g/cm<sup>3</sup>の密度である複合スリップを形成すべきことを提示する。

【選択図】 図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

100  $\mu\text{m}$  オーダー以下のサイズの非晶質  $\text{SiO}_2$  粒子ならびに 100  $\mu\text{m}$  オーダー以上のサイズの石英ガラス顆粒を含有するスリップの製造、前記スリップの均質化、前記スリップの成形型への導入、および乾燥による多孔質素地の形成、および前記素地の焼結により不透明石英ガラス複合材を得る、不透明石英ガラス複合材の製造方法であって、

液体中で非晶質  $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化を行うことで、 $D_{50}$  値が 15  $\mu\text{m}$  以下かつ  $D_{90}$  値が 50  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする粒径および粒度分布を有する  $\text{SiO}_2$  粒子を得、また pH 値の低下により、少なくとも 75 重量% の固形分含有量を有する均質ベーススリップを製造し、また前記石英ガラス顆粒が前記均質ベーススリップに混合されることにより、少なくとも 1.85  $\text{g}/\text{cm}^3$  の密度である複合スリップを形成することを特徴とする不透明石英ガラス複合材の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前期ベーススリップの細粒化ならびに均質化が、少なくとも 12 時間、望ましくは少なくとも 36 時間であることを特徴とする請求項 1 の方法。

## 【請求項 3】

前記細粒化により、 $D_{50}$  値が 9  $\mu\text{m}$  以下かつ  $D_{90}$  値が 40  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする粒径および粒度分布を有する  $\text{SiO}_2$  粒子を製造することを特徴とする請求項 1 または 2 の方法。

## 【請求項 4】

前記ベーススリップ中の  $\text{SiO}_2$  粒子の 10 重量% 以下が、1  $\mu\text{m}$  以下の粒径を有することを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

20

## 【請求項 5】

ベーススリップが固形分含有量 81 ~ 85 重量% の範囲で製造されることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 6】

前記ベーススリップが、前記石英ガラス顆粒の混合に先立って、液体の添加により希釈されることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 7】

前記ベーススリップが、前記石英ガラス顆粒の混合に先立って、固形分含有量 75 ~ 80 重量% にまで希釈されることを特徴とする請求項 6 の方法。

30

## 【請求項 8】

前記  $\text{SiO}_2$  顆粒の当初の平均粒径が 0.2 ~ 3mm の範囲であることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 9】

前記ベーススリップ中に添加される前記石英ガラス顆粒が、200 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒径 ( $D_{50}$  値) を有し、望ましくは 250 ~ 400  $\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 10】

石英ガラス顆粒全重量中に存在する微細石英ガラス粒子の量が 3 ~ 5 重量% の範囲にあることを条件として、粒径 50 ~ 200  $\mu\text{m}$  の範囲の微細石英ガラス粒子が用いられることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

40

## 【請求項 11】

前記ベーススリップの pH 値が、酸を添加することにより調整されることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 12】

前記複合スリップの固形分全重量中に存在する前記ベーススリップ由来の固形分の含有量が、30 ~ 60 重量% の範囲であることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

## 【請求項 13】

前記複合スリップが、少なくとも 1.95  $\text{g}/\text{cm}^3$  の密度を有することを特徴とする上述のい

50

れか一つの請求項の方法。

【請求項14】

前記複合スリップに、種結晶形成物質が添加されることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

【請求項15】

望ましくは石英ガラスの結晶化促進物質として、チタン酸バリウムまたは炭酸バリウムが用いられることを特徴とする請求項14の方法。

【請求項16】

前記複合スリップが、前記液体の凝固点以下にまで冷却された成形型に注入されることを特徴とする上述のいずれか一つの請求項の方法。

10

【請求項17】

前記複合スリップに、氷結晶の形成を抑制する有機物質が混合されることを特徴とする請求項15の方法。

【請求項18】

前記素地が凍結状態で成形型から取り出され、乾燥室に導入され、40～80の範囲の温度で水分を除去されつつ加熱されることを特徴とする請求項16または17の方法。

【請求項19】

少なくとも $1.94 \text{ g/cm}^3$ の密度を有することを特徴とする石英ガラス顆粒が埋め込まれる $\text{SiO}_2$ 含有マトリックスを包含する複合材。

【請求項20】

ソーラーシリコン溶融用の永久成形型製造の出発材料として、請求項1～18により製造された前記複合材の利用法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不透明石英ガラス複合材の製造方法に関するものであり、 $100 \mu\text{m}$ オーダー以下のサイズの新晶質 $\text{SiO}_2$ 粒子ならびに $100 \mu\text{m}$ オーダー以上のサイズの石英ガラス顆粒を含有するスリップの製造、前記スリップの均質化、前記スリップの成形型への導入、および乾燥による多孔質素地の形成、および前記素地の焼結により、不透明石英ガラス複合材の製造方法に関する。

30

【0002】

また本発明は、石英ガラス顆粒が埋め込まれる $\text{SiO}_2$ 含有マトリックスを備える複合材に関するものである。

【0003】

さらに本発明は、本発明による前記複合材の利用法に関するものである。

【0004】

石英ガラスは、低い膨張率と高い耐薬品性を特徴とする。石英ガラス材は、チューブ、ロッド、スラブ、またはブロックといった準完成製品として、あるいは高温安定性と熱衝撃耐性とを伴った高断熱性が重視される熱工学的用途の分野において、完成製品として利用される。例としては、反応炉、拡散チューブ、熱シールド、ベル、坩堝、ノズル、保護チューブ、レール、フランジが挙げられる。

40

【0005】

スリップキャスト法と呼ばれる方法が、セラミックプロセス工学および石英ガラス材製造においては一般的である。米国特許第4042361号は、合成石英ガラス顆粒を用いたスリップキャスト法に関連する、石英ガラス坩堝の製造方法について記載している。前記石英ガラス顆粒は、シリコン化合物の火炎加水分解中にフィルター粉塵として熱生成される $\text{SiO}_2$ パウダーから生成されるものであり、まず遊離 $\text{SiO}_2$ パウダーを水と混合し攪拌することでゲルを生成し、攪拌工程の形式や速度に従って、前記ゲルの固形分含有量が30～45重量パーセントとなるよう調整する。前記ゲルの乾燥後に得られたフラグメン

50

トを1150~1500 で焼結し、高密度の粗粒石英ガラス顆粒を得た後に、粒径1 μm~10 μmの微粒に細粒化し、水溶性スリップ中に攪拌する。前記スリップを坩堝成形型中に注入し、坩堝の周縁に付着した層を乾燥し、多孔質の素地を成形する。前記素地を1800~1900の温度で溶融固化すると、所望の石英ガラス坩堝が得られる。

**【0006】**

前記周知の方法では、一部分に多量のエネルギーを費やす多数の工程を要するものであり、例えば、粗粒物質を所望の石英ガラス粒子とする溶融固化、細粒化および高温での素地の焼結が要求される。

**【0007】**

上記に言及のタイプの焼結による耐熱性石英ガラス製品の製造方法は、ドイツ特許第69306169(T2)号により周知である。その中に記載の石英ガラス製品においては、2種類に分級された微粒SiO<sub>2</sub>パウダーが結合相を形成し、粒径の範囲が40~1000 μmである粗粒SiO<sub>2</sub>の形態をとるSiO<sub>2</sub>含有材を形成する。2種の内でもより微粒なSiO<sub>2</sub>パウダーは、粒径の範囲が0.2~0.6 μmであり、実質的に球状粒子からなる石英粉塵として存在する。使用に望ましい石英粉塵は、酸化ジルコニウムの溶解過程および還元由来する。前記石英ガラス出発材料は、乾燥細粒化工程で予め混合され、次いで安定剤の添加によりスリップが製造される。各原料の重量は、54% (粗粒SiO<sub>2</sub>粒子)、33% (微粒SiO<sub>2</sub>粒子)、および13% (石英粉塵)である。前記スリップは真空下で脱ガスされ、石膏型に注入される。それにより成形された素地は乾燥され、1050 の炉内で焼結され、複合材が得られる。

**【0008】**

粗粒石英ガラス顆粒は、より微細な粒子および石英粉塵の球状粒子である相対的に連続したマトリックスに埋め込まれた前記粒子である前記複合材の微構造を代表する。前記複合材の開放気孔率は13%であり、密度は1.91 g/cm<sup>3</sup>である。結晶学的分析によるクリストバライト含有率は、2%以下を示している。

**【0009】**

この開放気孔率、すなわち連続気孔率のために、密度または高純度性が重視される場合には、周知の複合材は、構成材として無制限に用いることは出来ない。金属溶解物は、前記気孔を通じて構成材の壁に浸透し漏出の可能性がある。

**【0010】**

ドイツ特許第69306169号(T2)による前記方法の変形形態においては、酸化ジルコニウムの溶解過程および還元中に得られた石英粉塵の代わりに、細粒化、または微粒細粒化された石英材料が用いられる。ただし、製造される石英ガラス製品は、低密度かつ曲げ強さは低い。

**【0011】**

スリップキャスト法に次いで、特に乾燥および焼結の際の前記素地の収縮により、問題が惹起する。収縮割れを生じ、また構成材の寸法安定性がしばしばきわめて低いものとなりうる。

**【0012】**

乾燥時の収縮のために、コアの周囲にスリップを成形し、乾燥後にコアを取り出すコアキャスト法と呼ばれる構成材製造方法は、さらに困難となる。乾燥時に収縮するために、前記素地はコア方向に収縮し、それにより損壊、または素地を傷つけずにコアが取り出せなくなる。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0013】**

スリップキャスト法自体は、複素幾何学形状を伴った構成材の安価な製造を可能とするものであり、石英ガラスの製造における上記の欠点を回避することが、極めて望ましい。そこで本発明の目的は、乾燥時の収縮に伴う欠点を減少あるいは解消しつつ、スリップキャスト法を用いた不透明石英ガラスの製造方法を提供することである。さらに本発明の目的は、耐温度性および耐薬品性が重視される用途に使用可能な不透明石英ガ

10

20

30

40

50

ラス複合材を提供することであり、大型の不透明石英ガラス材の製造に特に適するものである。さらに本発明の目的は、本発明により製造される前記複合材の適切な用途を提示することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明による前記目的の達成は、前記の方法に関する限り、上述の方法から出発し、液体中での非晶質 $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化により、 $D_{50}$  値が $15\mu\text{m}$ 以下かつ $D_{90}$  値が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする粒径および粒度分布を有する $\text{SiO}_2$  粒子を得、pH値の低減化により、固形分含有量が少なくとも75重量%以上である均質なベーススリップを製造し、石英ガラス顆粒が前記の均質なベーススリップに混合され、密度が少なくとも $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ である複合スリップを形成することにより得られる。

10

【0015】

本発明の方法は、スリップキャスト法、またコアキャスト法による、割れない不透明石英ガラス複合材の製造を可能にする。その前提条件は、前記素地の乾燥時における収縮を僅少にすることである。この条件は以下により達成される。

【0016】

1. 少なくとも75重量%の高い固形分含有量を伴うベーススリップの準備。高固形分含有量の達成は、一方では、前記スリップ中の含有固形分の特質、すなわち $D_{50}$  値が $15\mu\text{m}$ 以下かつ $D_{90}$  値が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする粒径および粒度分布を有する、良好に分離した非晶質 $\text{SiO}_2$  粒子であることにより実現される。ただし前記固形分のこの特質は、必ず液体中での $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化によるものであり、前記ベーススリップの当初の固形分含有量がやはり高いことが、有効な細粒化作業の前提条件の一つである。

20

【0017】

また、もう一方では、前記ベーススリップのpH値の低下が、 $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化過程で増大する比表面積との組み合わせにより、液体中での $\text{SiO}_2$  の溶解度を高め、高固形分含有量化に寄与する。

【0018】

この手段で得られた前記ベーススリップは、極めて粘性が高く、全く沈殿傾向を持たない。これは強力な凝集傾向に伴い、高い素地密度および均質性、および前記素地マトリックスの良好な気孔率を実現する。

30

【0019】

2. さらに、高い固形分含有量の調整には、前記均質ベーススリップに含有される固形分を石英ガラス顆粒形態の固形分にさらに添加されることが必要である。ただし、前記スリップの成型能力の妨げとなり低下させることを避けるため、前記石英ガラス顆粒の添加は、前記 $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化および前記ベーススリップの均質化の後に行うことが出来る。この工程段階において、前記素地の低収縮率の達成のためには、少なくとも密度 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ の複合スリップを得られる分量の石英ガラス顆粒が添加される必要がある。前記石英ガラス顆粒の添加により、前記スリップの固形分含有量が増加するのみならず、素地の形状安定性が向上し、乾燥および焼結での収縮が減少する。したがって、このような顆粒を添加する結果、前記複合材からなる構成材の寸法安定性が向上する。

40

【0020】

前記非晶質 $\text{SiO}_2$  粒子の粒径および粒度分布は、粒度分布曲線(粒径に基づいた $\text{SiO}_2$  粒子の累積量)における $D_{50}$  値および $D_{90}$  値と呼ばれる値を特徴とする。 $D_{90}$  値は、累積 $\text{SiO}_2$  粒子量の90%に達しない粒径を示し、 $D_{50}$  値も対応する平均的な粒径を示す。前記粒度分布は、ISO 13320による散光分光法およびレーザー回析分光法により定義される。

【0021】

石英ガラス顆粒のBET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのに対して、前記ベーススリップ中の非晶質 $\text{SiO}_2$  粒子は $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有する。前記 $\text{SiO}_2$  粒子および石英ガラス顆粒は、同一の、または異なった原材料から得られる。同一原材料または各原材料は、非晶質であり合成または天然由来である。

50

## 【0022】

本発明による方法は、開放気孔率の低い複合材をもたらし、1%以下の低い総収縮量（乾燥および焼結による収縮量）および、少なくとも $1.90\text{ g/cm}^3$ の高密度を特徴とする。

## 【0023】

均質ベーススリップは、まず前記 $\text{SiO}_2$  顆粒の細粒化から製造されることが必須である。細粒化工程は前記ベーススリップの均質化に影響すると同時に、細粒化過程における $\text{SiO}_2$  の液体への溶解限界量までの段階的溶解に従いpH値が低下し、更なる $\text{SiO}_2$  の溶解に寄与する。前記ベーススリップの細粒化および均質化が、少なくとも12時間継続されることが有利であることが知られており、望ましくは本発明の前述の段階は、少なくとも36時間を要する。この方法で準備された前記ベーススリップは、直ちに成形型の製造に用いることが可能である。

10

## 【0024】

前記細粒化工程により、 $D_{50}$  値が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下かつ $D_{90}$  値が $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒径および粒度分布を有する $\text{SiO}_2$  粒子が製造されるとき、有利であることが知られている。

## 【0025】

この指標に従って、添加石英ガラス顆粒を組み合わせることで、高い素地密度および高い均質性、および前記素地マトリックスの良好な気孔率をもたらされ、前記素地全体としての乾燥および焼結によって、2.5%以下の低収縮量となる。特に望ましい手段においては、細粒化 $\text{SiO}_2$  粒子の $D_{50}$  値は最大で $9\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $D_{90}$  値は最大で $40\text{ }\mu\text{m}$ である。

## 【0026】

乾燥および焼結による収縮量は、前記ベーススリップ中の $\text{SiO}_2$  粒子が10重量%以下で、粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとき、より低減される。

20

## 【0027】

良好に分離した $\text{SiO}_2$  粒子は少量（最大でも $\text{SiO}_2$  粒子全重量の約10重量%まで）で、前記素地内で結合剂的な効果を発揮する。乾燥時の「ネック形成」を誘導し、焼結補助の役割をなし、焼結を容易にすることで、前記素地およびそれによる複合材の密度および機械的強度の増大に寄与する。10重量%以上になると、必要とする液体量が増加し、収縮量を増大させる。また、そのような良好に分離した $\text{SiO}_2$  粒子は、前記スリップが注入される成形型の排水孔を閉塞させる傾向がある。したがって、前記ベーススリップの10重量%以上の良好に分離した $\text{SiO}_2$  粒子は、原則として避けられる。

30

## 【0028】

ベーススリップの製造は、望ましくは固形分含有量81~86重量%の範囲で行われる。

## 【0029】

75重量%以下の固形分含有量においては、前記ベーススリップは沈殿する傾向があり、その結果として顕著に低い素地密度となり、それにより製造される複合材の総収縮量（乾燥および焼結による収縮量）は、割れのない高密度の石英ガラス材の製造を可能とするには高すぎる。この影響は既に、固形分含有量81重量%以下の場合について指摘されている。固形分含有量が先述の上限以上の場合には、 $\text{SiO}_2$  塊による閉塞のために、前記スリップの成型能力が損なわれる恐れがある。

## 【0030】

本方法の更なる改良は、前記石英ガラス顆粒の混合に先立って、前記ベーススリップが液体で希釈されることで達成される。

40

## 【0031】

前記ベーススリップの、追加固形分に対する吸収力を向上させるために、液体が添加される。これは、前記ベーススリップの吸収力が限界となるか、または所望の石英ガラス顆粒の混合がもはや十分でなくなる際に、特に有効である。

## 【0032】

望ましくは、前記ベーススリップは、前記石英ガラス顆粒の混合に先立って、固形分含有量75~80重量%の範囲で希釈される。

## 【0033】

50

一般的に、固形分含有量約75重量%を有するベーススリップは、石英ガラス顆粒の混合に先立つ希釈を一切必要としない。特に、希釈の度合いと調整される固形分含有量とは、混合される石英ガラス顆粒の量により決定される。

【0034】

前記SiO<sub>2</sub>顆粒の当初の平均粒径が、0.2~3mmの範囲であるときに、有利であることが知られている。

【0035】

0.2mm以下の粒径では、微小なSiO<sub>2</sub>粒径に制限される粒度分布の範囲で、不十分な細粒結果となり、一方、粒径が上述の上限以上の場合には、細粒に要するエネルギーおよび時間が、不相応に増加し、また細粒結果も不均質となる。

【0036】

有利なのは、前記ベーススリップに添加される前記石英ガラス顆粒が、平均粒径(D<sub>50</sub>値)200~1000μmの範囲であり、望ましくは250~400μmである。

【0037】

すでに説明してきたように、前記石英ガラス顆粒が、素地の乾燥および焼結によって収縮量を減少させる。すなわち前記顆粒の添加により、前記複合材による石英ガラス材の形状安定性および寸法安定性が向上される。総収縮量2.5%以下が達成される。前記石英ガラス顆粒は、原則として充填材として供給されるが、複合材の物理的または化学的特性の選択に従って選択可能である。粒径1000μm以上の遊離石英ガラス顆粒の使用が、不均質構造と比較的低い強度の複合材をもたらす一方で、前記石英ガラス顆粒の粒径の縮小に従って、前述の効果も減少する。

【0038】

本発明による方法で、特に望ましい変形形態の一つにおいては、石英ガラス顆粒全重量に存在する微細石英ガラス粒子の量が3~5重量%の範囲であることを条件として、粒径50~200μmの範囲の微細石英ガラス粒子を用いることである。

【0039】

このように、前記細粒化したSiO<sub>2</sub>顆粒および前記石英ガラス顆粒の粒径の範囲をカバーする微細石英ガラス粒子の添加により、高い素地密度および強度を有する素地が得られることが知られている。

【0040】

これまでにSiO<sub>2</sub>顆粒の細粒化から、前記ベーススリップのpH値の低下をもたらす。さらに前記pH値は、SiO<sub>2</sub>の溶解度の増大を目的として、酸性化材の添加、例えばナノスケールのケイ酸粒子またはその粒子を含むゾルの添加によって低下が可能である。望ましい手順においては、前記ベーススリップのpH値は、酸の添加により調整される。

【0041】

前記複合材の高密度と高強度を伴い、総収縮量を可能な限り少なくするには、前記複合スリップ中の全固形分量において、前記ベーススリップ含有の固形分量が30~60重量%であるとき有利であることが知られている。

【0042】

前記ベーススリップ中の固形分量が30重量%以下では、架橋結合が減少し、素地の基礎強度が減少する。一方60重量%以上の固形分量では、複合材の収縮量が大きく、寸法安定性が低くなる。

【0043】

一般的に、複合材の密度は高く、全収縮量は低く、前記複合スリップの密度は高めに調節される。特に、複合スリップの密度は少なくとも1.95g/cm<sup>3</sup>が望ましい。

【0044】

前記複合スリップに、種結晶成形物質が添加されるとき、特に有利であることが知られている。

【0045】

本発明による複合材から製造される石英ガラス材の意図する用途において、前記ガラス

10

20

30

40

50

材が1400以上の高温で使用されるとき、種結晶成形物質または凝集物質がクリストバライト結晶核の形成を促す。クリストバライトは石英ガラスに比べて高い融点を有するため、前記クリストバライトの形成は、そのような使用環境下での石英ガラス材の寸法安定性に有効である。前記凝集物質の添加は、構造を破壊しうるクリストバライトの粗大結晶の形成を抑制し、そのため、前記ベーススリップのSiO<sub>2</sub>粒子から形成された石英ガラスマトリックスの良好に分離した構造が保持される。

【0046】

石英ガラスの結晶化促進物質としては、チタン酸バリウム、炭酸バリウムまたはケイ酸バリウムが望ましい。

【0047】

前述の物質は、粒径が数μmの範囲のパウダー状で、前記ベーススリップに導入されると有利であり、さらに細砕され、この過程で均質に分散される。

【0048】

本発明の更なる改良は、前記懸濁液がその液体の凝固点以下にまで冷却された成形型に注入される際に行われる。

【0049】

前記成形型は、成形の途中またはその前後に、前記懸濁液体の凝固点以下にまで冷却される。これにより前記液体中に結晶形成、水の場合には氷結晶形成が促され、前記結晶形成は特に1μm以下のサイズのSiO<sub>2</sub>粒子の凝集に作用を及ぼす。これにより高強度の素地が得られることが知られている。前記懸濁液に溶解したSiO<sub>2</sub>は、前記液体（特に水）の除去後に、結合剤として強度強化効果を有する。衝撃凍結による前期素地の乾燥と、次の凍結状態での加熱に関する驚くべき効果は、前記素地の低水分含有により、明らかに顕著に高まる。

【0050】

ただし、巨大結晶（氷結晶）の成長によっては、前記素地の強度は損なわれる。すでに前記懸濁液中に溶解したSiO<sub>2</sub>が、氷結晶の成長の抑制要因として働く事実がある。前記懸濁液に、氷結晶の形成を抑制する有機物質が添加されるとき、有利であることが知られている。有機物質の添加は、形成された多数の結晶を、可能な限り小さくする効果を有する。このタイプの有効物質は、グリセロール、ポリエチレングリコール、またはポリアクリレートである。

【0051】

前記素地が凍結状態に取り出され、乾燥室に導入され、内部で40~80の温度で水分を除去しつつ加熱されるとき、特に有利であることが知られている。

【0052】

前記衝撃凍結素地の乾燥室内での加熱による迅速な水分の除去を通じて、高強度が実現されることが知られている。乾燥室内からの水分の除去が、水蒸気の凝集および、表面構造を破損して素地強度を低下させうる表面での再凍結を回避する。

【0053】

本発明において、当初示された素材を基礎とする前記複合材について、上述の目的は、前記素材が少なくとも密度1.94g/cm<sup>3</sup>であることにより達成される。

【0054】

本発明により製造された前記複合材は、高密度であることを特徴とする。その高い素地強度および低収縮量により、大型の不透明石英ガラス材の製造に特に有利である。

【0055】

前期複合材は本発明の方法を通じて得られる。上述の説明に対して以下に参照する。

【0056】

本発明により製造された複合材が、ソーラーシリコン溶融用の永久成形型の製造の出発材料として用いられる場合、上述の目的が達成される。

【0057】

本発明による複合材が、特にソーラーシリコン溶融用の永久成形型製造の出発材料に適

10

20

30

40

50

することが知られている。この使用目的としては、ケイ酸溶解物に対する高い耐薬品性が特に重視される。そのような永久成形型は、通常 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 分離層が取り付けられる。そのような分離層は、本発明による前記複合材からなる永久成形型に対して特に堅固な状態で接着することが知られている。その他に、前記永久成形型の機械強度および熱衝撃耐性が必要とされる。これを達するために、前記永久成形型の外壁には、安定化層が取り付けられ、本用途のような高温下での前記永久成形型の形状安定性の向上に効果がある。

ここで本発明は実施例および図面を参照しつつより詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0058】

図1のグラフは、本発明の意味する複合スリップについて、ISO13320に規定の散光分光法およびレーザー回析分光法により決定された粒度分布を示す。粒径(X軸)は $\mu\text{m}$ 単位で、それに対応する顆粒体積の相対度数(%表示)に対して、対数表示でプロットされている。 10

【0059】

この分布曲線は2つの顕著な極大値1および2を示す。前方の極大値は原則として、前記ベーススリップの粒度分布に相当する部位に属する。同部位は粒径0.1以上の範囲をカバーする。極大値1は、 $2\mu\text{m}$ より僅かに小さい粒径である。

【0060】

後方の極大値2は前記分布曲線において原則として、均質なベーススリップに混合された石英ガラス顆粒の粒度分布に相当する部位である。前記部位は、最大 $900\mu\text{m}$ までの粒径を包含する。 20

【0061】

上述の粒度分布曲線上の2つの部位は、 $100\mu\text{m}$ 付近の部位(部位3)で重複するため、前記ベーススリップの最大粒径および、混合石英ガラス顆粒の最小粒径は、グラフから推測することができない。個別の測定によると、ベーススリップ中の $\text{SiO}_2$ 粒子は最大粒径が約 $60\mu\text{m}$ であり、また $D_{50}$ 値が粒径約 $5\mu\text{m}$ かつ $D_{90}$ 値が粒径約 $23\mu\text{m}$ であることを特徴とする粒度分布を有する。

【0062】

本実施例において、複合スリップは、細粒化した $\text{SiO}_2$ 顆粒以外に、粒径 $160\mu\text{m}$ 以下(図2参照)の添加 $\text{SiO}_2$ 粒子を包含する。それらの粒子は、2つの顕著な粒径部位の間のギャップ(極大値1および極大値2の間の部位3)を部分的に補填する。 30

【0063】

複合スリップの準備については、設計例を参照しつつ、以下により詳細に説明する。

【0064】

まず初めに、均質なベーススリップ14が製造される。ベーススリップ( $\text{SiO}_2$ 懸濁水溶液)の1バッチ量 $10\text{kg}$ のために、粒径 $1\sim 3\text{mm}$ の天然原材料である非晶質石英ガラス顆粒11、 $8.2\text{kg}$ が、導電率 $3\mu\text{S}$ 以下の脱イオン水12、 $1.8\text{kg}$ と、ポリウレタンでコーティングされた容積 $14\text{l}$ のドラムミル中で混合される。

【0065】

上述の混合物13は、ロールスタンド上で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製のミリングボール(重量 $2.3\text{kg}$ および $4.5\text{kg}$ )を用いて、 $23\text{rpm}$ で5日間、均質ベーススリップ14が固形分含有量 $82\%$ かつ粘度 $140\text{mPa}\cdot\text{s}$ となるまで細粒化を行う。細粒化の過程で、 $\text{SiO}_2$ が溶解することで、pH値は5程度にまで低下する。 40

【0066】

前記石英ガラス顆粒11の細粒化後に、ベーススリップ14中に得られた $\text{SiO}_2$ 粒子は、 $D_{50}$ 値が約 $5\mu\text{m}$ かつ $D_{90}$ 値が約 $23\mu\text{m}$ であることを特徴とする粒度分布を有する。

【0067】

本方法により得られた均質ベーススリップ14から、複合スリップ19が製造される。最終的に $15\text{kg}$ のバッチ量の複合スリップ19を得るために、まず固形分含有量 $8\%$ の前記ベーススリップ14、 $6.65\text{kg}$ が、ドラムミル中で脱イオン水15、 $0.250\text{kg}$ で希釈され、混合される。 50

これにより、固形分含有量78.2%かつ粘度75mPasの混合物17がもたらされる。前記混合物17は、粒径50~125 $\mu\text{m}$ の非晶質 $\text{SiO}_2$ である粉塵16、0.54kgを添加され、ドラムミル中で回転速度27rpmで混合される。

【0068】

20分間の混合に次いで、前記混合物17は、粒径335~710 $\mu\text{m}$ の非晶質石英ガラス顆粒18、約7.6kgを添加され、ドラムミル中で回転速度25rpmで混合される。このように製造された複合スリップ19は固形分含有量90%、粘度1531mPas、密度2.0g/cm<sup>3</sup>である。

【0069】

次いで、前記均質ベーススリップ19から、素地20が形成される。そのために適する方法は多数ある。ここでは数例が模範的手法により例示される。

【0070】

・前記ベーススリップ19は、市販のダイカスト製造機のダイカスト成形型に注入され、多孔質素地20の形成中に、多孔質プラスチック膜を通じ脱水される。結合水を脱水するため、前記素地20は換気炉内で約200℃で乾燥され、その後1430℃で焼結され、不透明複合材21を得る。

【0071】

・前記複合スリップ19は、フッ化アンモニウムといったゲル形成剤を添加されることで、プラスチック成形型に注入され、固化後、素地20として成形型から取り出される。この場合には、乾燥割れを回避するために、緩徐な乾燥処理が必要である。

【0072】

・前記均質ベーススリップ19は、フッ化アンモニウムといったゲル形成剤が添加される。これにより粘性の塊がもたらされ、適当な成形型にプレスされ、内部で固化する。

【0073】

・前記複合スリップ19は、固体炭酸中に埋め込まれた膜成形型に注入される。これは、急速な氷形成とともに、素地20の形成における前記複合スリップの迅速な凝固に有効である。前記複合スリップ19に市販の調剤(Tschimmer & Schwarz社のOptapix PFA 35)を添加することで、粗大な針状氷結晶の形成が抑制される。衝撃凍結された素地20は、膜成形型から取り出され、凍結状態のまま直ちに、予め50℃に加熱した循環気式乾燥キャビネットに導入され、数時間乾燥される。この方法では水分の再凝集および、針状氷結晶および素地構造の破壊を伴う表面上での再凍結が回避される。

乾燥後の素地20は、1250℃で2時間焼結され、不透明石英ガラスの複合材21が得られる。

前記複合材は密度2.1g/cm<sup>3</sup>である。これは、前記石英ガラス顆粒が埋め込まれた、齊一な微細気孔の均質構造を有するマトリックスを包含する。前記複合材は、特にケイ素溶解物に対する高い熱衝撃耐性と優れた耐薬品性を特徴とする。この総収縮(乾燥および焼結における収縮)は、成形型の寸法と比して、1.1%の収縮である。

前記複合材から、ソーラーシリコン溶融用の、長方形断面を有する永久成形型が製造される。前記永久成形型は850mm×850mm×500mmの寸法である。前記成形型の内壁に適用される、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 被膜形態である分離層は、高い接着力を示す。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】複合スリップ中の $\text{SiO}_2$ 粒子および石英ガラス顆粒の粒度分布グラフ図。

【図2】本発明の方法に基づく複合材の製造工程のフローチャート図。

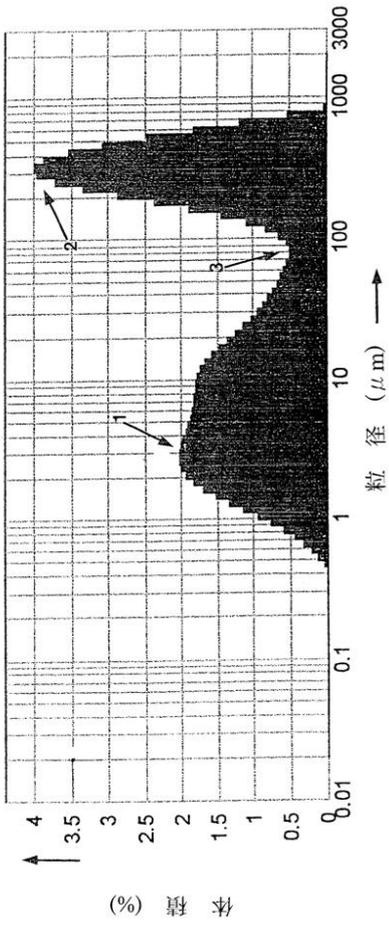
10

20

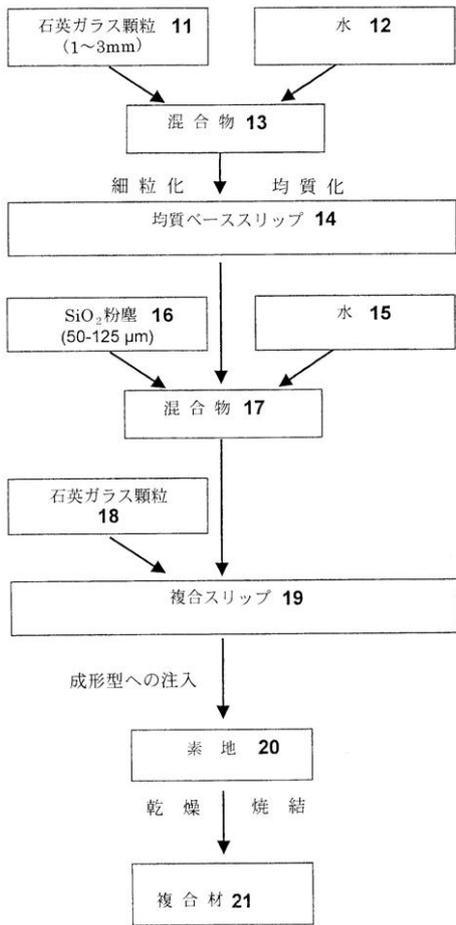
30

40

【 図 1 】



【図 2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100086265

弁理士 川崎 仁

(72)発明者 ヴァルトラウト ヴェルデッカー

ドイツ連邦共和国、 6 3 4 5 6 ハナウ、 シェーンボーンシュトラッセ 8 0

(72)発明者 ゲロ フィッシャー

ドイツ連邦共和国、 6 3 8 3 9 クラインパールスタッド、 イン ピンケル 1 2

(72)発明者 ウルリッチ キルスト

ドイツ連邦共和国、 5 5 1 1 6 マインツ、 ウフェルストラッセ 5 5

(72)発明者 ヨハン ライスト

ドイツ連邦共和国、 6 3 6 7 4 アルテンシュタット、 ブライタ シュナイザ 1 3

Fターム(参考) 4G014 AH00