

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040457 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/638 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01) C04B 38/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066937
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 29 日(29.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-229736 2009 年 10 月 1 日(01.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 敬一郎(SUZUKI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒7920871 愛媛県新居浜市八幡 3 - 3 - 3 Ehime (JP). 鳴海 雅之(NARUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒7920811 愛媛県新居浜市庄内町 1 - 1 3 - 1 7 - 3 0 1 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UKLI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM TITANATE CERAMIC FIRED BODY

(54) 発明の名称: チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an aluminum titanate ceramic fired body, wherein a crack in a ceramic molded body is suppressed during a degreasing step and the ceramic molded body has sufficient strength for handling at the time when transferred to a firing step, or the like. Specifically disclosed is a method for producing an aluminum titanate ceramic fired body, which comprises the following steps in the following order: a molding step in which a ceramic molded body is obtained by molding a starting material mixture that contains an organic component and an inorganic component containing an aluminum source powder and a titanium source powder; a degreasing step in which the organic component contained in the ceramic molded body is removed in an atmosphere having an oxygen concentration of not more than 0.1% under such temperature conditions that the highest temperature is 700-1100°C (inclusive); and a firing step in which the ceramic molded body is fired under such temperature conditions that the highest temperature is not less than 1300°C. The heating process to 1300°C in the firing step is carried out in an atmosphere having an oxygen concentration of 1-6% (inclusive).

(57) 要約: 脱脂工程におけるセラミックス成形体の割れが抑制され、セラミックス成形体を焼成工程に移動させる際等のハンドリングに十分な強度を有するチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む無機成分と、有機成分とを含む原料混合物を成形してセラミックス成形体を得る成形工程、酸素濃度 0.1% 以下の雰囲気中において、最高温度が 700°C 以上 1100°C 以下である温度条件で、上記セラミックス成形体に含まれる上記有機成分を除去する脱脂工程、および、上記セラミックス成形体を、最高温度 1300°C 以上の温度条件で焼成する焼成工程をこの順で含み、上記焼成工程の 1300°C までの昇温過程が、酸素濃度 1% 以上 6% 以下の雰囲気中において行われる、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法である。

WO 2011/040457 A1

明 細 書

発明の名称：

チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸アルミニウム系セラミックスからなる焼成体の製造方法に関し、より詳しくは、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む原料混合物の成形体を焼成してチタン酸アルミニウム系セラミックスからなる焼成体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] チタン酸アルミニウム系セラミックスは、構成元素としてチタンおよびアルミニウムを含み、X線回折スペクトルにおいて、チタン酸アルミニウムの結晶パターンを有するセラミックスであって、耐熱性に優れ、低熱膨張性であるセラミックスとして知られている。チタン酸アルミニウム系セラミックスは、従来からルツボのような焼結用の治具などとして用いられてきており、近年では、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスに含まれる微細なカーボン粒子を捕集するためのセラミックスフィルター（DPF：Diesel particulate filter）を構成する材料として、産業上の利用価値が高まっている。

[0003] チタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法としては、チタニアなどのチタニウム源化合物の粉末およびアルミナなどのアルミニウム源化合物の粉末を含む原料混合物を焼成する方法が知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第05／105704号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来のセラミックス成形体の脱脂工程においては、成形体が割れやすいと

いう問題があった。なお、成形体が大きいほど割れは発生しやすい。また、脱脂工程後のセラミックス成形体を脱脂工程から焼成工程に移動させる際には、成形体の強度が低く、非常にハンドリングしにくいという問題があった。

[0006] したがって、本発明は、脱脂工程におけるセラミックス成形体の割れが抑制され、セラミックス成形体を焼成工程に移動させる際等のハンドリングに十分な強度を有するチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが検討したところ、従来のセラミックス成形体の脱脂工程では、酸素濃度が0.1%より高かったため、原料混合物中に含まれる結合剤（バインダー）、造孔剤等の有機成分が燃焼し、成形体が割れやすいことが判明した。また、有機物燃焼後のセラミックス成形体の強度低下は、バインダー成分が除去されているためと考えられた。

[0008] 本発明は、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む無機成分と、有機成分とを含む原料混合物を成形してセラミックス成形体を得る成形工程、

酸素濃度0.1%以下の雰囲気中において、最高温度が700℃以上1100℃以下である温度条件で、上記セラミックス成形体に含まれる上記有機成分を除去する脱脂工程、および、

上記セラミックス成形体を、最高温度1300℃以上の温度条件で焼成する焼成工程をこの順で含み、

上記焼成工程の1300℃までの昇温過程の雰囲気が、酸素濃度1%以上6%以下であることを特徴とするチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法である。

[0009] 前記脱脂工程では、前記セラミックス成形体を脱脂工程における最高温度で保持し、且つ、前記焼成工程では、前記セラミックス成形体を焼成工程における最高温度で保持することが好ましい。

- [0010] 上記焼成工程の1300℃までの昇温過程の後に、上記セラミックス成形体を、酸素濃度が5%より高い雰囲気中で焼成することが好ましい。
- [0011] 上記無機成分は、さらにマグネシウム源粉末および／またはケイ素源粉末を含むことが好ましい。
- [0012] 上記セラミックス成形体中に含まれる有機成分の総量が、上記セラミックス成形体の総量100質量部に対して、10質量部以上50質量部未満であることが好ましい。
- [0013] 上記有機成分が造孔剤を含むことが好ましく、該造孔剤がポリエチレン、コーンスターチまたはポテトスターチであることが好ましい。
- [0014] 上記セラミックス成形体がハニカム形状であり、上記脱脂工程での配置における底面の断面積が78.5 cm²以上、高さが5 cm以上であることが好ましい。
- [0015] 上記脱脂工程において、上記有機成分の一部が除去され、残部が炭化されることが好ましい。
- [0016] 上記した無機成分において、(i) Al₂O₃換算のアルミニウム源粉末と、TiO₂換算のチタニウム源粉末とのモル比が35:65～45:55であることや、(ii) Al₂O₃換算のアルミニウム源粉末とTiO₂換算のチタニウム源粉末の合計量に対する、MgO換算のマグネシウム源粉末のモル比が、0.03～0.15であることや、(iii) SiO₂換算のケイ素源粉末の含有量が、Al₂O₃換算のアルミニウム源粉末とTiO₂換算のチタニウム源粉末の合計量100質量部に対して、0.1～10質量部であることなどが好ましい。

発明の効果

- [0017] 本発明の製造方法においては、昇温時（脱脂工程）の酸素濃度を0.1%以下の濃度に管理することにより、有機物の発熱が抑えられ、脱脂後の割れを抑制することができる。また、脱脂工程後（焼成前）においてセラミックス成形体中に微量のカーボンが残存するため、成形体の強度が向上し、セラミックス成形体の焼成工程への移動が容易になる。

[0018] さらに、脱脂工程の最高温度を従来の600～700℃程度から、700～1100℃に上昇させることで、粒成長によって、脱脂工程後のセラミックス成形体の強度が向上するため、セラミックス成形体の焼成工程への移動が容易になる。

発明を実施するための形態

[0019] <チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法>

本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む無機成分と、有機成分とを含む原料混合物の成形体を脱脂および焼成することにより製造される。かかる原料混合物を用いて得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、チタン酸アルミニウム系結晶からなる焼成体である。

[0020] 本発明において用いられる原料混合物に含有されるアルミニウム源粉末は、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を構成するアルミニウム成分となる物質の粉末である。アルミニウム源粉末としては、たとえば、アルミナ（酸化アルミニウム）の粉末が挙げられる。アルミナは結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であっても良い。アルミナが結晶性である場合、その結晶型としては、 γ 型、 δ 型、 θ 型、 α 型などが挙げられる。なかでも、 α 型のアルミナが好ましく用いられる。

[0021] 本発明で用いられるアルミニウム源粉末は、空気中で焼成することによりアルミナに導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえばアルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。

[0022] アルミニウム塩は、無機酸との塩であってもよいし、有機酸との塩であってもよい。無機塩として具体的には、たとえば、硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウムアルミニウムなどの硝酸塩；炭酸アンモニウムアルミニウムなどのアルミニウム炭酸塩などが挙げられる。アルミニウム有機塩としては、たとえば、蓚酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

- [0023] また、アルミニウムアルコキシドとして具体的には、たとえば、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド、アルミニウム *tert*-ブトキシドなどが挙げられる。
- [0024] 水酸化アルミニウムは結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。水酸化アルミニウムが結晶性である場合、その結晶型としては、たとえば、ギブサイト型、バイヤライト型、ノロソランダイト型、ベーマイト型、擬ベーマイト型などが挙げられる。アモルファスの水酸化アルミニウムとしては、たとえば、アルミニウム塩、アルミニウムアルコキシドなどのような水溶性アルミニウム化合物の水溶液を加水分解して得られるアルミニウム加水分解物も挙げられる。
- [0025] 本発明において、アルミニウム源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。
- [0026] 上記のなかでも、アルミニウム源粉末としては、アルミナ粉末が好ましく用いられ、より好ましくは、 α 型のアルミナ粉末である。なお、アルミニウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。
- [0027] 上記アルミニウム源粉末としては、市販品をそのまま用いることもできるし、あるいは、市販品のアルミニウム源粉末に対して、たとえば次のような処理を施してもよい。
- (a) 市販品のアルミニウム源粉末を、篩い分け等により分級する。
 - (b) 市販品のアルミニウム源粉末を、造粒機等を用いて造粒する。
- [0028] ここで、本発明においては、使用するアルミニウム源粉末の、レーザ回折法により測定される体積基準の累積百分率50%相当粒子径（D50）は、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。アルミニウム源粉末のD50をこの範囲内に調整することにより、優れた多孔性を示すチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得られるとともに、焼成収縮率をより効果的に低減させることができる。アルミニウム源粉末のD50は、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 以下であり、さらに $30\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$

以下である。

- [0029] 上記原料混合物に含有されるチタニウム源粉末は、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を構成するチタン成分となる物質の粉末であり、かかる物質としては、たとえば酸化チタンの粉末が挙げられる。酸化チタンとしては、たとえば、酸化チタン(IV)、酸化チタン(III)、酸化チタン(II)などが挙げられ、酸化チタン(IV)が好ましく用いられる。酸化チタン(IV)は結晶性であってもよく、不定形(アモルファス)であっても良い。酸化チタン(IV)が結晶性である場合、その結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型などが挙げられる。より好ましくは、アナターゼ型、ルチル型の酸化チタン(IV)である。
- [0030] 本発明で用いられるチタニウム源粉末は、空气中で焼成することによりチタニア(酸化チタン)に導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえば、チタニウム塩、チタニウムアルコキシド、水酸化チタニウム、窒化チタン、硫化チタン、チタン金属などが挙げられる。
- [0031] チタニウム塩として具体的には、三塩化チタン、四塩化チタン、硫化チタン(IV)、硫化チタン(VI)、硫酸チタン(IV)などが挙げられる。チタニウムアルコキシドとして具体的には、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)メトキシド、チタン(IV)tert-ブトキシド、チタン(IV)イソブトキシド、チタン(IV)n-プロポキシド、チタン(IV)テトライソプロポキシド、および、これらのキレート化合物などが挙げられる。
- [0032] 本発明において、チタニウム源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。
- [0033] 上記のなかでも、チタニウム源粉末としては、酸化チタン粉末が好ましく用いられ、より好ましくは、酸化チタン(IV)粉末である。なお、チタニウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。
- [0034] チタニウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径(D50)が0.

1～25 μm であるものが用いられ、十分に低い焼成収縮率の達成のためには、D50が1～20 μm であるチタニウム源粉末を用いることが好ましい。なお、チタニウム源粉末は、バイモーダルな粒径分布を示すことがあるが、このようなバイモーダルな粒径分布を示すチタニウム源粉末を用いる場合においては、レーザ回折法により測定される、粒径が大きい方のピークを形成する粒子の粒径は、好ましくは20～50 μm である。

[0035] また、レーザ回折法により測定されるチタニウム源粉末のモード径は、特に限定されないが、0.1～60 μm であるものを用いることができる。

[0036] 本発明においては、上記原料混合物中における Al_2O_3 （アルミナ）換算でのアルミニウム源粉末と TiO_2 （チタニア）換算でのチタニウム源粉末とのモル比は、35：65～45：55とすることが好ましく、より好ましくは40：60～45：55である。このような範囲内で、チタニウム源粉末のアルミニウム源粉末に対する比率を上げることにより、原料混合物の成形体の焼成収縮率をより効果的に低減させることが可能となる。

[0037] また、上記原料混合物は、マグネシウム源粉末を含有していてもよい。原料混合物がマグネシウム源粉末を含む場合、得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる焼成体である。マグネシウム源粉末としては、マグネシア（酸化マグネシウム）の粉末のほか、空气中で焼成することによりマグネシアに導かれる物質の粉末が挙げられる。後者の例としては、たとえば、マグネシウム塩、マグネシウムアルコキシド、水酸化マグネシウム、窒化マグネシウム、金属マグネシウムなどが挙げられる。

[0038] マグネシウム塩として具体的には、塩化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、グルコン酸マグネシウム、ジメタクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムなどが挙げら

れる。

- [0039] マグネシウムアルコキシドとして具体的には、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシドなどが挙げられる。なお、マグネシウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。
- [0040] マグネシウム源粉末として、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物の粉末を用いることもできる。このような化合物としては、たとえば、マグネシアスピネル ($\text{Mg Al}_2\text{O}_4$) が挙げられる。なお、マグネシウム源粉末として、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物の粉末を用いる場合、アルミニウム源粉末の Al_2O_3 (アルミナ) 換算量、および、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物粉末に含まれる Al 成分の Al_2O_3 (アルミナ) 換算量の合計量と、チタニウム源粉末の TiO_2 (チタニア) 換算量とのモル比が、原料混合物中において上記範囲内となるように調整される。
- [0041] 本発明において、マグネシウム源粉末としては、1 種のみが用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。
- [0042] マグネシウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率 50% 相当粒子径 (D_{50}) が $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるものが用いられ、原料混合物成形体の焼成収縮率低減の観点からは、 D_{50} が $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であるマグネシウム源粉末を用いることが好ましい。
- [0043] 原料混合物中における MgO (マグネシア) 換算でのマグネシウム源粉末の含有量は、 Al_2O_3 (アルミナ) 換算でのアルミニウム源粉末と TiO_2 (チタニア) 換算でのチタニウム源粉末との合計量に対して、モル比で、 $0.03 \sim 0.15$ とすることが好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.13$ であり、さらに好ましくは $0.03 \sim 0.12$ である。マグネシウム源粉末の含有量をこの範囲内に調整することにより、耐熱性がより向上された、大きい細孔径および開気孔率を有するチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成

体を比較的容易に得ることができる。

[0044] また、上記原料混合物は、ケイ素源粉末をさらに含有していてもよい。ケイ素源粉末は、シリコン成分となってチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体に含まれる物質の粉末であり、ケイ素源粉末の併用により、耐熱性がより向上されたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得ることが可能となる。ケイ素源粉末としては、たとえば、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素などの酸化ケイ素（シリカ）の粉末が挙げられる。

[0045] また、ケイ素源粉末は、空气中で焼成することによりシリカに導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえば、ケイ酸、炭化ケイ素、窒化ケイ素、硫化ケイ素、四塩化ケイ素、酢酸ケイ素、ケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、長石、ガラスフリットなどが挙げられる。なかでも、長石、ガラスフリットなどが好ましく用いられ、工業的に入手が容易であり、組成が安定している点で、ガラスフリットなどがより好ましく用いられる。なお、ガラスフリットとは、ガラスを粉砕して得られるフレークまたは粉末状のガラスをいう。ケイ素源粉末として、長石とガラスフリットとの混合物からなる粉末を用いることも好ましい。

[0046] ガラスフリットを用いる場合、得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の耐熱分解性をより向上させるという観点から、屈伏点が700℃以上のものを用いることが好ましい。本発明において、ガラスフリットの屈伏点は、熱機械分析装置（TMA：Thermo Mechanical Analysis）を用いて、低温から昇温してガラスフリットの膨張を測定する際に、膨張が止まり、次に収縮が始まる温度（℃）と定義される。

[0047] 上記ガラスフリットを構成するガラスには、ケイ酸〔SiO₂〕を主成分（全成分中50質量%超）とする一般的なケイ酸ガラスを用いることができる。ガラスフリットを構成するガラスは、その他の含有成分として、一般的なケイ酸ガラスと同様、アルミナ〔Al₂O₃〕、酸化ナトリウム〔Na₂O〕、酸化カリウム〔K₂O〕、酸化カルシウム〔CaO〕、マグネシア〔MgO〕等を含んでいてもよい。また、ガラスフリットを構成するガラスは、ガラス自

体の耐熱水性を向上させるために、 ZrO_2 を含有していてもよい。

[0048] 本発明において、ケイ素源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0049] ケイ素源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径 (D_{50}) が0.5～30 μm であるものが用いられ、原料混合物の成形体の充填率をより向上させ、機械的強度のより高い焼成体を得るためには、 D_{50} が1～20 μm であるケイ素源粉末を用いることが好ましい。

[0050] 原料混合物がケイ素源粉末を含む場合、原料混合物中における SiO_2 （シリカ）換算のケイ素源粉末の含有量は、 Al_2O_3 （アルミナ）換算でのアルミニウム源粉末と TiO_2 （チタニア）換算でのチタニウム源粉末との合計量100質量部に対して、通常0.1質量部～10質量部であり、好ましくは5質量部以下である。なお、ケイ素源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0051] なお、本発明では、上記マグネシアスピネル ($MgAl_2O_4$) などの複合酸化物のように、チタニウム、アルミニウム、ケイ素およびマグネシウムのうち、2つ以上の金属元素を成分とする化合物を原料粉末として用いることができる。この場合、そのような化合物は、それぞれの金属源化合物を混合した原料混合物と同じであると考えることができ、このような考えに基づき、原料混合物中におけるアルミニウム源原料、チタニウム源原料、マグネシウム源原料およびケイ素源原料の含有量が上記範囲内に調整される。

[0052] また、原料混合物にはチタン酸アルミニウムやチタン酸アルミニウムマグネシウム自体が含まれていてもよく、たとえば、原料混合物の構成成分としてチタン酸アルミニウムマグネシウムを使用する場合、該チタン酸アルミニウムマグネシウムは、チタニウム源、アルミニウム源およびマグネシウム源を兼ね備えた原料に相当する。

[0053] 本発明においては、さらに原料混合物に、たとえば、造孔剤、バインダ、潤滑剤および可塑剤、分散剤、ならびに溶媒などの有機成分（添加剤）が配

合される。

[0054] 上記造孔剤としては、グラファイト等の炭素材；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂類；でんぷん、ナッツ殻、クルミ殻、コーンなどの植物系材料；氷；およびドライアイス等などが挙げられる。これらのうち、ポリエチレン、コーンスターチ、ポテトスターチなどは燃焼時の発熱量が大きいため、本発明の製造方法は、造孔剤としてポリエチレン、コーンスターチ、ポテトスターチなどを使用する場合に特に効果が高い。造孔剤の添加量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、0～40 質量部であり、好ましくは 0～25 質量部である。

[0055] 上記バインダとしては、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシルメチルセルロースなどのセルロース類；ポリビニルアルコールなどのアルコール類；リグニンスルホン酸塩などの塩；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のワックス；EVA、ポリエチレン、ポリスチレン、液晶ポリマー、エンジニアリングプラスチックなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。バインダの添加量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、20 質量部以下であり、好ましくは 15 質量部以下である。

[0056] 上記潤滑剤および可塑剤としては、グリセリンなどのアルコール類；カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、アラギン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸 A1 などのステアリン酸金属塩などが挙げられる。潤滑剤および可塑剤の添加量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、0～10 質量部であり、好ましくは 1～7 質量部であり、より好ましくは 1～5 質量部である。

[0057] 上記分散剤としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸；シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸などの有機酸；メタノール、エタノール

ル、プロパノールなどのアルコール類；ポリカルボン酸アンモニウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどの界面活性剤などが挙げられる。分散剤の添加量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、0～20 質量部であり、好ましくは 2～8 質量部である。

[0058] また、上記溶媒としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノールなど）やグリコール類（プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど）などのアルコール類；および水などを用いることができる。なかでも、水が好ましく、不純物が少ない点で、より好ましくはイオン交換水が用いられる。溶媒の使用量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、10 質量部～100 質量部、好ましくは 20 質量部～80 質量部である。

[0059] 上記した造孔剤、バインダ、潤滑剤および可塑剤、分散剤、ならびに溶媒などの有機成分の総量は、セラミックス成形体の質量（すなわち、無機成分と有機成分の合計量）100 質量部に対して、10 質量部以上 50 質量部未満であることが好ましく、より好ましくは 15 質量部以上 30 質量部以下である。

[0060] 成形に供される原料混合物は、上記アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、ならびに任意で使用するマグネシウム源粉末、ケイ素源粉末などの無機成分、および、上記の各種有機成分を混合（混練）することにより得ることができる。

[0061] 本発明においては、上記アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、ならびに任意で使用するマグネシウム源粉末およびケイ素源粉末などの無機成分と、有機成分（各種添加剤）とを含有する原料混合物を成形してセラミックス成形体を得た後、当該成形体を脱脂工程および焼成工程に付すことにより、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得る。成形してから焼成を行なうことにより、細孔形状が維持されたチタン酸アルミニウム結晶を有す

る、多孔質性のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得ることができる。

[0062] セラミックス成形体の形状は特に制限されないが、たとえば、ハニカム形状、棒状、チューブ状、板状、るつぼ形状等を挙げることができる。これらの中でも、ハニカム形状であることが好ましく、後述の脱脂工程での配置における底面の断面積が 78.5 cm^2 以上、高さが 5 cm 以上であることが好ましい。このようなサイズより大きい成形体においては、特に脱脂工程における割れが生じやすいため、本発明の製造方法の効果が顕著である。原料混合物をセラミックス成形体に成形するために用いる成形機としては、一軸プレス、押出成形機、打錠機、造粒機などが挙げられる。

[0063] (脱脂工程)

本発明において、セラミックス成形体は、焼成工程に付される前に、セラミックス成形体中（原料混合物中）に含まれる有機結合剤等の有機成分を除去するための脱脂工程に付される。脱脂工程は、酸素濃度 0.1% 以下の雰囲気中で行われる。なお、本明細書において酸素濃度の単位として用いられる「%」は、「体積%」を意味する。脱脂工程（昇温時）の酸素濃度を 0.1% 以下の濃度に管理することにより、有機物の発熱が抑えられ、脱脂後の割れを抑制することができる。脱脂工程が酸素濃度 0.1% 以下の雰囲気中で行われることにより、脱脂工程においては、有機成分の一部が除去され、残部が炭化されてセラミック成形体中に残存する。このように、セラミックス成形体中に微量のカーボンが残存することで、成形体の強度が向上し、セラミックス成形体の焼成工程への移動が容易になる。そのような雰囲気としては、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気や、一酸化炭素ガス、水素ガスなどのような還元性ガス雰囲気、真空中などが挙げられる。また、水蒸気分圧を低くした雰囲気中で焼成を行ったり、炭と一緒に蒸し込んで酸素濃度を低減させてもよい。

[0064] 脱脂工程の温度条件は、最高温度が 700°C 以上 1100°C 以下である。より好ましくは、 800°C 以上 1000°C 以下である。脱脂工程の最高温度

を従来の600～700℃程度から、700～1100℃に上昇させることで、粒成長によって、脱脂工程後のセラミックス成形体の強度が向上するため、セラミックス成形体の焼成工程への移動が容易になる。また、脱脂工程においては、セラミックス成形体の割れを防止するために、最高温度に到達するまでの昇温速度を極力抑えることが好ましい（例えば、5～150℃/時間）。なお、昇温速度とは、保持工程を除く各昇温工程での各昇温速度を意味する。

[0065] 脱脂は、通常、管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉、ガス燃焼炉などの通常の焼成に用いられるものと同様の炉を用いて行なわれる。脱脂は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また、静置式で行なってもよいし、流動式で行なってもよい。

[0066] 脱脂工程では、上記した最高温度（700℃以上1100℃以下）でセラミックス成形体を保持することが好ましい。脱脂に要する時間は、セラミックス成形体中に含まれる有機成分の一部が消失するのに十分な時間であればよく、好ましくは、セラミックス成形体中に含まれる有機成分（すなわち、原料混合物に含まれる有機成分の合計量）の90質量%以上99質量%以下が消失する時間である。具体的には、原料混合物の量、脱脂に用いる炉の形式、温度条件、雰囲気などにより異なるが、最高温度でセラミックス成形体を保持する時間は、通常、1分～10時間であり、好ましくは、1～7時間である。最高温度で保持した後は、室温（例えば20℃～25℃）まで冷却してもよく、降温速度は例えば70～120℃/時間である。

[0067] （焼成工程）

本発明において、セラミックス成形体は、上記の脱脂工程の後に焼成工程に付される。焼成工程における最高温度（焼成温度）は、通常、1300℃以上、好ましくは1400℃以上である。また、焼成温度は、通常、1650℃以下、好ましくは1550℃以下である。焼成温度までの昇温速度は特に限定されるものではないが、通常、1℃/時間～500℃/時間である。

ケイ素源粉末を用いる場合には、焼成工程の前に、 $1100\sim1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で3時間以上保持する工程を設けることが好ましい。これにより、ケイ素源粉末の融解、拡散を促進させることができる。

[0068] 本発明の焼成工程においては、 1300°C までの昇温は、酸素濃度1%以上6%以下の雰囲気中において行われる。酸素濃度を6%以下とすることによって脱脂工程で発生した残存炭化物の燃焼を抑制することができるため、焼成工程におけるセラミックス成形体の割れが生じにくくなる。また、適度な酸素が存在するため、最終的に得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の有機成分を完全に除去することができる。しかし、酸素濃度1%未満の雰囲気中で焼成が行われた場合には、得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体中に有機成分の炭化物（すす）が残存してしまう場合がある。用いる原料粉末、すなわちアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の種類や使用量比によっては、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス中で焼成してもよいし、一酸化炭素ガス、水素ガスなどのような還元性ガス中で焼成してもよい。また、水蒸気分圧を低くした雰囲気中で焼成を行なってもよい。

[0069] また、 1300°C までの昇温の後、酸素濃度が5%より高い雰囲気中で焼成（すなわち、最高温度での保持）することが好ましい。なお、焼成温度（つまり最高温度）が 1300°C よりも高い場合、 1300°C から焼成温度までの雰囲気は、酸素濃度を1%以上6%以下としても良いし、5%より高くしても良い。

[0070] 焼成には、上記した脱脂に用いる炉と同様の焼成炉を用いることができる。焼成は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また、静置式で行なってもよいし、流動式で行なってもよい。

[0071] 焼成に要する時間、すなわち焼成温度（最高温度）での保持時間は、原料混合物の成形体がチタン酸アルミニウム系結晶に遷移するのに十分な時間であればよく、原料混合物の量、焼成炉の形式、焼成温度、焼成雰囲気などにより異なるが、通常は10分～24時間である。

[0072] 以上のようにして、目的のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得ることができる。このようなチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、成形直後の成形体の形状をほぼ維持した形状を有する。得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、研削加工等により、所望の形状に加工することもできる。

[0073] 本発明により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、X線回折スペクトルにおいて、チタン酸アルミニウムまたはチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶パターンのほか、アルミナ、チタニアなどの結晶パターンを含んでいてもよい。なお、本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる場合、組成式： $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ で表すことができ、 x の値は0.03以上であり、好ましくは0.03以上0.15以下、より好ましくは0.03以上0.12以下である。また、本発明により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0074] 本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる多孔性のセラミックスである。「主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる」とは、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を構成する主結晶相がチタン酸アルミニウム系結晶相である（例えば、チタン酸アルミニウム系結晶相が80%以上）ことを意味し、チタン酸アルミニウム系結晶相は、たとえば、チタン酸アルミニウム結晶相、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶相などであってよい。

[0075] 本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、チタン酸アルミニウム系結晶相以外の相（結晶相）を含んでいてもよい。このようなチタン酸アルミニウム系結晶相以外の相（結晶相）としては、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の作製に用いる原料由来の相などを挙げることができる。原料由来の相とは、より具体的には、本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を上記の製造方法に従い製造する場合における、チタ

ン酸アルミニウム系結晶相を形成することなく残存したアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末および／またはマグネシウム源粉末由来の相である。また、上記原料混合物がケイ素源粉末を含む場合、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、 SiO_2 成分を含むガラス相等のケイ素源粉末由来の相を含む。

[0076] 本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の形状は、特に制限されず、ハニカム形状、棒状、チューブ状、板状（シート状）、るつぼ形状等であってよい。なかでも、本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体をDPFなどのセラミックスフィルターとして用いる場合には、ハニカム形状とすることが好ましい。

[0077] チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の開気孔率を35%以上とすることにより、該チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体をDPF等のセラミックスフィルターとして用いる場合において、ディーゼル微粒子などの被捕集物の捕集容量（吸着容量）が向上されるとともに、フィルター処理されるガス（ディーゼルエンジンから排出される排ガス等）の圧力損失が低減され、優れたフィルター性能を備えるセラミックスフィルターを得ることができる。チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の開気孔率の上限は、特に限定されないが、たとえば、45%未満程度とすることができる。なお、セラミックス焼成体の開気孔率は、例えば水中浸漬によるアルキメデス法によって測定することができる。

[0078] 本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、ガラス相を含んでいてもよい。ガラス相とは、 SiO_2 が主要成分である非晶質相を指す。この場合、ガラス相の含有率は、5質量%以下であることが好ましく、また、2質量%以上であることが好ましい。ガラス相を5質量%以下含むことにより、DPFなどのセラミックスフィルターに要求される細孔特性を充足するチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得られやすくなる。

[0079] 上記のような細孔特性を備える、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造には、上記し

たチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法を好適に用いることができる。すなわち、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、ならびに任意で使用されるマグネシウム源粉末およびケイ素源粉末を含む原料混合物を成形して成形体を得た後、当該成形体を焼成することにより本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得ることができる。この方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体である。

[0080] ここで、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するためには、原料混合物は、ケイ素源粉末を含むことが好ましい。ケイ素源粉末としては前述したものをを用いることができるが、なかでもガラスフリット、長石、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。また、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するために、ケイ素源粉末の含有量を、原料混合物中に含まれる無機成分中、2質量%以上5質量%以下とすることがより好ましい。原料混合物中に含まれる無機成分とは、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を構成する元素を含む成分であり、典型的には、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末である。ただし、原料混合物に含まれる有機成分（造孔剤、バインダ、潤滑剤、可塑剤、分散剤等の添加剤）が無機成分を含む場合、それらも含まれる。

[0081] また、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するためには、原料混合物は、マグネシウム源粉末を含むことが好ましい。原料混合物中におけるマグネシウム源粉末の好ましい含有量は、上記したとおりである。

実施例

[0082] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0083] (1) 原料粉末の粒度分布

原料粉末の、体積基準の累積百分率10%相当粒子径(D10)、累積百分率50%相当粒子径(D50)および累積百分率90%相当粒子径(D90)は、レーザ回折式粒度分布測定装置〔日機装社製「Microtrac HRA(X-100)」〕を用いて測定した。

[0084] (2) 焼成収縮率

脱脂前(押し出し成形後)のハニカム形状のセラミックス成形体と、脱脂および焼成後のセラミックス成形体の、押し出し断面方向(成形体における押し出し方向とは垂直な方向の断面)の長さを、それぞれ2点測定した。それらの値を平均することに得られる、押し出し成形後であって脱脂前の平均長さおよび焼成後の平均長さから、下記式に基づき焼成収縮率を算出した。

$$\text{焼成収縮率}(\%) = \{1 - (\text{焼成後の平均長さ}) / (\text{焼成前の平均長さ})\} \times 100$$

<実施例1>

原料粉末として以下のものを用いた。

(1) アルミニウム源粉末

中心粒径(D50)が $29\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末(α -アルミナ粉末)

25.23質量部

(2) チタニウム源粉末

D50が $1.0\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末(ルチル型結晶)

43.00質量部

(3) マグネシウム源粉末

D50が $5.5\mu\text{m}$ のマグネシアスピネル粉末

16.06質量部

(4) ケイ素源粉末

D50が $8.5\mu\text{m}$ のガラスフリット(タカラスタンダード社製「CKO832」)

3.51質量部

(5) 造孔剤（ポリエチレン粉末）

12. 20 質量部

上記アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末、ケイ素源粉末および造孔剤（ポリエチレン粉末）からなる混合物に、該混合物 100 質量部に対して、結合剤（バインダ）としてメチルセルロース 5.49 質量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 2.35 質量部、潤滑剤としてグリセリン 0.40 質量部およびユニループ 4.64 質量部を加え、さらに、分散媒として水を 29.22 質量部加えた後、混練機を用いて混練することにより、坯土（成形用原料混合物）を調製した。ついで、この坯土を押し出し成形することにより、直径 160 mm、高さ 260 mm の円柱状で、高さ方向に多数の連通孔を有するハニカム形状のセラミックス成形体（セル密度 300 c p s i、セル壁厚 0.3 mm）を作製した。各原料成分を表 1 に示す。なお、酸化チタン（IV）のモード径は約 1 μ m であった。

[0085] [表1]

前駆体混合物		中心粒径 (μ m)	配合量 (質量部)
原料粉末	酸化チタン(IV)	1	43.00
	α -Al ₂ O ₃ 粉末	29	25.23
	マグネシアとマグ粉末	5.5	16.06
	ガラスフリット	8.5	3.51
造孔剤	ポリエチレン粉末	—	12.20
バインダ	メチルセルロース	—	5.49
	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	—	2.35
潤滑剤	ユニループ（登録商標）	—	4.64
	グリセリン	—	0.40

[0086] 表 1 において、ユニループ（登録商標）は日油社製のポリオキシアルキレン系化合物である。また、表 1 における造孔剤、バインダおよび潤滑剤は、いずれも焼成により燃焼する成分（有機物）である。表 1 に示す原料成分のうち上記燃焼する成分以外の成分（すなわち原料粉末）の合計量 100 質量部に対して、チタニア換算のチタニウム源粉末の配合量は 49.0 質量部、アルミナ換算のアルミニウム源粉末の配合量は 41.8 質量部、マグネシア換算のマグネシウム源粉末の配合量は 5.2 質量部、シリカ換算のケイ素源

粉末の配合量は4.0質量部（すなわち、ガラスフリット中のSiO₂成分は100質量%）であった。

[0087] 得られたハニカム形状のセラミックス成形体を、サンプルの重量に合わせて1W/1g程度になるように出力を設定し、10分間、マイクロ波乾燥を行った。このとき乾燥により成形体のサイズは直径150mm程度に収縮した。乾燥後のセラミックス成形体を高さ215mmに切断した。重量は2970gであった。

[0088] （脱脂工程）

次にセラミックス成形体に含まれる有機物を除去（脱脂）するための脱脂工程の処理を行った。まず、未焼成のセラミックス成形体を、酸素濃度0.1体積%以下の窒素雰囲気において、110℃まで昇温し4時間キープした後、7℃/時間の昇温速度で170℃まで昇温し4時間キープした。その後、7～20℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し4時間キープした。その後、100℃/時間で20℃まで降温した。このような脱脂工程を経て、有機物の未燃焼物（炭化物）が、有姿重量（すなわち、脱脂工程後のセラミックス成形体の総重量）に対して約0.5質量%程度残存した（すなわち、原料混合物に含有される有機成分の約98.2質量%が消失）黒色のセラミックス成形体を得た。得られた黒色のセラミックス成形体は、作製した全数（5個）において割れは発生しなかった。なお、脱脂工程後のハニカム形状のセラミックス成形体（直径25.4mm、セル密度300cps i、セル壁厚0.3mm）の圧壊強度を測定した結果、1N（ニュートン）であった。

[0089] （焼成工程）

次に前述の未燃焼有機物が約0.5質量%残存した黒色のセラミックス成形体を、酸素濃度2体積%の雰囲気中において、50℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し5時間キープした。その後、20℃/時間の昇温速度でおよそ1300℃まで昇温してから、酸素濃度を21体積%に切り替え、引き続き20℃/時間の昇温速度で1500℃まで昇温し5時間キープした。

その後、 $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で降温し、チタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を1個得た。

[0090] なお、本実施例の脱脂工程および焼成工程では、それぞれのムライト製敷板の上に、直径 0.3 mm の ZrO_2 ビーズを $30\sim 50\text{ g}$ 程度敷き、ハニカム状成形体を乗せて、脱脂および焼成を行なった。ムライト製敷板の上に、直径 0.3 mm の ZrO_2 ビーズを $30\sim 50\text{ g}$ 程度敷いて成形体を滑らせたときの摩擦係数は、成形体 1 g に対して約 $1\times 10^{-3}\text{ N}$ であった。

[0091] <実施例2>

脱脂工程での昇温プロファイルを下記のようにした以外は、実施例1と同様にしてチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得た。

[0092] (脱脂工程)

まず、未焼成のセラミックス成形体を、酸素濃度 0.1 体積%以下の窒素雰囲気において、 $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 170°C まで昇温した後、 $30^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 600°C まで昇温し、引き続き $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 1000°C まで昇温し4時間キープした。その後、 $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で 20°C まで降温した。なお、脱脂工程後のハニカム形状のセラミックス成形体（直径 25.4 mm 、セル密度 300 cpsi 、セル壁厚 0.3 mm ）の圧壊強度を測定した結果、 1 N （ニュートン）であった。

[0093] 実施例1および2で得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を乳鉢にて解砕し、粉末X線回折法により、得られた粉末の回折スペクトルを測定したところ、いずれの粉末も、チタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶ピークを示した。また、原料混合物を成形したセラミック成形体に対する焼成収縮率は、 9% であった。実施例1および2で得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を組成式： $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ で表した時の x の値は、いずれも 0.12 であった。

[0094] <比較例1>

実施例1と同じ方法でハニカム形状のセラミックス成形体を作製し、昇温プロファイルを下記のようにして脱脂工程を行なった。なお、脱脂工程の終

了後にセラミックス成形体が全数（４個）割れたため、その後の焼成工程は行っていない。

[0095] （脱脂工程）

まず、未焼成のセラミックス成形体を、酸素濃度１％の窒素雰囲気において、１１０℃まで昇温し４時間キープした後、１０℃／時間の昇温速度で１７０℃まで昇温し４時間キープした。その後、７～２０℃／時間の昇温速度で５５０℃まで昇温し１２時間キープした。その後、３０～１００℃／時間で２０℃まで降温した。

[0096] ＜比較例２＞

脱脂工程の酸素濃度を１体積％とした以外は、実施例１と同じ方法でハニカム形状のセラミックス成形体を作製し、実施例２と同様の脱脂工程を行なった。なお、脱脂工程の終了後にセラミックス成形体が全数（５個）割れたため、その後の焼成工程は行っていない。

[0097] ＜比較例３＞

脱脂工程の酸素濃度を２体積％とした以外は、実施例１と同じ方法でハニカム形状のセラミックス成形体を作製し、実施例２と同様の脱脂工程を行なった。なお、脱脂工程の終了後にセラミックス成形体が全数（５個）割れたため、その後の焼成工程は行っていない。

[0098] 上記実施例１、２および比較例１～３の結果を表２にまとめた。

[0099] [表２]

	脱脂工程の条件			割れ状況
	最高温度	最高温度でのキープ時間	酸素濃度	
実施例１	900℃	4時間	0.1%以下	割れなし
実施例２	1000℃	4時間	0.1%以下	割れなし
比較例１	550℃	12時間	1%	割れあり
比較例２	1000℃	4時間	1%	割れあり
比較例３	1000℃	4時間	2%	割れあり

[0100] 比較例１～３では、脱脂工程の終了後にセラミックス成形体が全数割れた

のに対して、実施例では、脱脂工程の終了後にセラミックス成形体が全数割れなかった。

[0101] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、たとえば、ルツボ、セッター、コウ鉢、炉材などの焼成炉用治具；ディーゼルエンジン、ガソリンエンジンなどの内燃機関の排気ガス浄化に用いられる排ガスフィルターや、触媒担体、ビールなどの飲食物の濾過に用いる濾過フィルター、石油精製時に生じるガス成分、たとえば一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素などを選択的に透過させるための選択透過フィルターなどのセラミックスフィルター；基板、コンデンサーなどの電子部品などに好適に適用することができる。なかでも、セラミックスフィルターなどとして用いる場合、本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体は、高い細孔容積および開気孔率を有することから、良好なフィルター性能を長期にわたって維持することができる。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む無機成分と、有機成分とを含む原料混合物を成形してセラミックス成形体を得る成形工程、
- 酸素濃度0.1%以下の雰囲気中において、最高温度が700℃以上1100℃以下である温度条件で、前記セラミックス成形体に含まれる前記有機成分を除去する脱脂工程、および、
- 前記セラミックス成形体を、最高温度1300℃以上の温度条件で焼成する焼成工程をこの順で含み、
- 前記焼成工程の1300℃までの昇温過程の雰囲気が、酸素濃度1%以上6%以下であることを特徴とするチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の製造方法。
- [請求項2] 前記脱脂工程では、前記セラミックス成形体を脱脂工程における最高温度で保持し、且つ、
- 前記焼成工程では、前記セラミックス成形体を焼成工程における最高温度で保持する請求項1に記載の方法。
- [請求項3] さらに、前記焼成工程の1300℃までの昇温過程の後に、前記セラミックス成形体を、酸素濃度が5%より高い雰囲気中で焼成する請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記無機成分は、マグネシウム源粉末をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前記無機成分は、ケイ素源粉末をさらに含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記セラミックス成形体中に含まれる有機成分の総量が、前記セラミックス成形体の総量100質量部に対して、10質量部以上50質量部未満である、請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記有機成分が造孔剤を含む、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

- [請求項8] 前記造孔剤がポリエチレン、コーンスターチまたはポテトスターチである、請求項7に記載の方法。
- [請求項9] 前記セラミックス成形体がハニカム形状であり、前記脱脂工程での配置における底面の断面積が 78.5 cm^2 以上、高さが 5 cm 以上である、請求項1～8のいずれかに記載の方法。
- [請求項10] 前記脱脂工程において、前記有機成分の一部が除去され、残部が炭化される、請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [請求項11] Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と、 TiO_2 換算のチタニウム源粉末とのモル比が $35:65\sim45:55$ である請求項1～10のいずれかに記載の方法。
- [請求項12] Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量に対する、 MgO 換算のマグネシウム源粉末のモル比は、 $0.03\sim0.15$ である請求項4～11のいずれかに記載の方法。
- [請求項13] SiO_2 換算のケイ素源粉末の含有量は、 Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、 $0.1\sim10$ 質量部である請求項5～12のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/638(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, C04B35/64(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/638, C04B35/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-196880 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0040] to [0045] & WO 2009/093547 A1	1-13
A	JP 2008-545612 A (Corning Inc.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0026], [0027], [0032] to [0034], [0038] to [0048]; fig. 5 & JP 2009-190968 A & JP 2009-227580 A & US 2007/0006561 A1 & EP 1890983 A & WO 2006/130759 A2 & CN 101213156 A	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2010 (14.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/638 (2006.01) i, C04B35/46 (2006.01) i, C04B35/64 (2006.01) i, C04B38/06 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/638, C04B35/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-196880 A (住友化学株式会社) 2009.09.03, 【0040】 - 【0045】 & WO 2009/093547 A1	1-13
A	JP 2008-545612 A (コーニング インコーポレイテッド) 2008.12.18, 【0026】, 【0027】, 【0032】 - 【0034】, 【0038】 - 【0048】, 図5 & JP 2009-190968 A & JP 2009-227580 A & US 2007/0006561 A1 & EP 1890983 A & WO 2006/130759 A2 & CN 101213156 A	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

櫻木 伸一郎

4 T

4 1 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5