

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6275140号
(P6275140)

(45) 発行日 平成30年2月7日 (2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日 (2018.1.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/478 (2006.01)

C O 4 B 35/465 (2006.01)

C O 4 B 38/00 (2006.01)

C O 4 B 35/478

C O 4 B 35/465

C O 4 B 38/00 3 O 3 Z

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2015-527473 (P2015-527473)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成25年7月30日 (2013.7.30)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2015-526379 (P2015-526379A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成27年9月10日 (2015.9.10)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/052620		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02014/028207	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成26年2月20日 (2014.2.20)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成28年2月2日 (2016.2.2)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	13/584,993		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成24年8月14日 (2012.8.14)	(72) 発明者	ディヴェンズーダッチャー, エイドリアン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		マリー
(31) 優先権主張番号	13/676,567		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(32) 優先日	平成24年11月14日 (2012.11.14)		70 ペインテッド ポスト ダブリュー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ハイ ストリート 296

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コージェライト-チタン酸アルミニウムマグネシウム組成及びこれを有するセラミック品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック品において、
アルミナ、マグネシア及びチタニアを主成分として含む擬板チタン石相、
コージェライトを含む第2の相、及び
酸化セリウムを含む焼結助剤、
を含み、

前記セラミック品が、酸化物基準の重量%で表される組成を有し、前記酸化セリウムが
該組成の0.1～5重量%の量で存在する、
ことを特徴とするセラミック品。

【請求項 2】

前記酸化セリウムが、前記組成の0.5～4重量%の量で存在することを特徴とする請
求項1に記載のセラミック品。

【請求項 3】

前記焼結助剤がさらに、酸化イットリウム及び酸化ランタンの内の少なくとも1つを含
むことを特徴とする請求項1に記載のセラミック品。

【請求項 4】

前記組成が、4～10%のMgO、40～55%のAl₂O₃、25～44%のTiO₂、及び5～25%のSiO₂の組成を有し、前記セラミック品が40体積%より大きい
総孔隙率%Pを有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のセラミッ

ク品。

【請求項 5】

前記組成が、 $a(\text{Al}_2\text{TiO}_5) + b(\text{MgTi}_2\text{O}_5) + c(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) + d(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + e(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + f(2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2) + g(\text{X}) + i(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + j(\text{TiO}_2) + k(\text{Al}_2\text{O}_3)$ を含み、 $a, b, c, d, e, f, g, i, j$ 及び k は、 $(a + b + c + d + e + f + g + i + j + k) = 1.00$ であるような、それぞれの成分の重量画分であり、 X は前記焼結助剤であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のセラミック品。

【請求項 6】

$0.3 \leq a \leq 0.75, 0.075 \leq b \leq 0.3, 0.02 \leq c \leq 0.5$ 及び $0.001 \leq g \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項 5 に記載のセラミック品。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、2012年8月14日に出願された米国特許出願第13/584993号の一部継続出願である、2012年11月14日に出願された米国特許出願第13/676567号の継続出願であり、米国特許出願第13/676567号への優先権の恩典を主張する。上記特許出願の明細書のいずれの内容も、全体が本明細書に述べられているかのように、あらゆる目的のために本明細書に参照として含められる。

【技術分野】

【0002】

本発明は、セラミック組成に関し、さらに詳しくは、コーゼライト - チタン酸アルミニウムマグネシウムからなる複合セラミック組成に関する。

【背景技術】

【0003】

低熱膨張であり、したがって耐熱衝撃性が高い、耐熱材料は、使用中に大きな温度勾配が存在する触媒コンバータ基板及びディーゼル粒子フィルタのような用途に用いられる。これらの用途に対する最良の材料の1つは、低熱膨張、高融点及び低コストであることから、コーゼライトである。ディーゼル粒子フィルタ分野においては、熱容量が大きいほど再生中のフィルタの耐久性改善に望ましいことが認められている（非特許文献1）。所与の量の熱を吸収するに必要な材料の体積を少なくするには体積熱容量が大きい材料が望ましい。材料体積が小さくなるほど、排気流における圧力降下を小さくすることができ、灰収容のための開放空間を大きくすることができるから、望ましい。しかし、それでも低熱膨張は必要である。チタン酸アルミニウムは、低熱膨張とすることができ、コーゼライトより大きい体積熱容量も有する、数少ない材料の1つである。

【0004】

チタン酸アルミニウム（AT）及び大きな画分でチタン酸アルミニウム含有する複合材料にはいくつかの難点がある。第1に、純チタン酸アルミニウムは約1200℃より低温では準安定である。第2に、ATは、結晶粒径が大きく、焼成炉内での冷却中にマイクロクラックが形成されたときに限り、低熱膨張である。これらの大結晶粒及びマイクロクラックは材料を機械的に弱くすることが多い。第3に、マイクロクラックの結果として、熱膨張曲線は非常に大きなヒステリシスを有し、特に冷却時に、非常に高い瞬間熱膨張値を示すことがあり得る。第4に、AT系複合材料の焼成温度は一般に高く、通常、1400℃より高い。最後に、ATは、アルカリ元素の存在によって強調され得る、非常に高い熱循環成長を呈することが示されている。

【0005】

分解速度を低めるため、ムライト、 MgTi_2O_5 及び Fe_2TiO_5 のような添加物をチタン酸アルミニウムに添加することができる。 MgTi_2O_5 は還元条件において分解速度を低める傾向があり、酸化条件では高レベル（> 10%）においてのみ分解速度を低める。 Fe_2TiO_5 は、酸化条件において分解速度を低め、還元条件において分解速

10

20

30

40

50

度を高める傾向がある（特許文献１）。

【０００６】

一般にムライト結晶間にはマイクロクラックが発生しないから、複合体の強度を高めるために、ムライトのような第２の相がＡＴに添加されていた。ムライトはかなり高い体積熱容量も有するから、ムライトも良い選択肢である。アルカリ長石及びアルカリ土類長石を含む、他の第２の相もＡＴ複合材料に用いられている。しかし、ムライト及びアルカリ長石は最適熱膨張より高い熱膨張を有する。

【０００７】

改善された強度を有し、同時に低ＣＴＥを維持する、複合ＡＴセラミック体を提供しようとする中で、コージェライトはムライトより小さい熱膨張係数を有するから、第２の相としてコージェライトはムライトより良い選択肢である。しかし、コージェライトと純チタン酸アルミニウムはいかなる温度においても熱力学的平衡にはない。高強度及び優れた耐熱性を有する、コージェライト及びＡＴをベースとする複合セラミックの提供は技術水準の進歩を表すであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許第５１５３１５３号明細書（１９９２年）

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】ヒックマン(Hickman), S A E

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明の課題は、高強度及び優れた耐熱性を有する、コージェライト及びチタン酸アルミニウムをベースとする複合セラミック体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明は、コージェライト - チタン酸アルミニウムマグネシウムを含む複合セラミック組成物に関する。一態様において、本発明は、チタン酸アルミニウムと二チタン酸マグネシウムの固溶体を卓越して含む第１の結晶相及びコージェライトを含む第２の結晶相、を含むセラミック品を提供する。一実施形態において、チタン酸アルミニウムと二チタン酸マグネシウムの固溶体相は擬板チタン石結晶構造を示す。別の実施形態において、セラミック品は４０体積％より大きい総孔隙率％Ｐを有する。

【００１２】

別の態様において、本発明は上に要約した本発明のセラミック組成を有するディーゼル粒子フィルタを含む。一実施形態において、ディーゼル粒子フィルタは、複数本の、軸方向に延びる、一端が閉塞された流入セル及び流出セルを有するハニカム構造体を含む。

【００１３】

また別の態様において、本発明は、本発明のコージェライト - チタン酸アルミニウムマグネシウム複合セラミック品を作製するための方法を提供する。本方法は全般に、初めに、マグネシア源、シリカ源、アルミナ源及びチタニア源を含む無機バッチ組成物を提供する工程を含む。無機バッチ組成物は次いで、可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を形成するため、可塑剤、滑剤、結合剤、細孔形成剤及び溶剤からなる群から選ばれる１つ以上の加工助剤とともに混合される。可塑化セラミック前駆体バッチ組成物は、成形または別の方法で生地体にすることができ、必要に応じて乾燥し、続いて生地体をセラミック品に転換するに有効な条件の下で焼成することができる。

【００１４】

一実施形態例は、チタン酸アルミニウムと二チタン酸マグネシウムの固溶体とコージェライトを含む第２の相との複合組成を有する物品を開示する。物品は、酸化物基準の重量

10

20

30

40

50

%で表して、4～10%の MgO 、40～55%の Al_2O_3 、25～35%の TiO_2 、5～25%の SiO_2 、及び金属酸化物焼結助剤を含む、組成を有し、金属酸化物焼結助剤は酸化ランタニドを含む。

【0015】

一実施形態例は、チタン酸アルミニウムとニチタン酸マグネシウムの固溶体とコージェライトを含む第2の相との複合組成物からなるディーゼル粒子フィルタも開示する。粒子フィルタは、酸化物基準の重量%で表して、4～10%の MgO 、40～55%の Al_2O_3 、25～35%の TiO_2 、5～25%の SiO_2 、及び金属酸化物焼結助剤を含む組成を有し、金属酸化物焼結助剤は酸化ランタニドを含む。一例の実施形態において、ディーゼル粒子フィルタは、複数本の、軸方向に延びる、一端が閉塞された流入セル及び流出セルを有するハニカム構造体を含む。

10

【0016】

一実施形態例は、コージェライト-チタン酸アルミニウムマグネシウム複合セラミック品を作製するための方法も開示する。本方法は、

マグネシア源、シリカ源、アルミナ源、チタニア源及び少なくとも1つの金属酸化物焼結助剤であって、酸化ランタニドを含む金属酸化物焼結助剤を含む無機バッチ組成を配合する工程、

無機バッチ組成物を、可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を形成するため、可塑剤、滑剤、結合剤、細孔形成剤及び溶剤からなる群から選ばれる1つ以上の加工助剤とともに混合する工程、及び

20

可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を生地体に成形する工程、を含む。本方法は、

チタン酸アルミニウムとニチタン酸マグネシウムの固溶体が卓越する第1の結晶相及びコージェライトを含む第2の結晶相を含むセラミック品に転換するに有効な条件の下で生地体を焼成する工程、を含む。

【0017】

一例の実施形態は、主にアルミナ、マグネシア及びチタニアを含む擬板チタン石相、コージェライトを含む第2の相、及び焼結助剤を含む物品も開示する。焼結助剤は酸化ランタニド及び酸化イットリウムの内の少なくとも1つを含む。

30

【0018】

上述の全般的記述及び以下の詳細な記述が例示及び説明であり、特許請求されるような本発明のさらなる説明の提供が目的とされていることは当然である。

【0019】

本発明は添付図面を参照して以下でさらに説明される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は相の安定な組合せを、チタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)とコージェライト($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)の間の擬二成分境界に沿う、温度及び組成の関数として示す。

40

【図2】図2は、四成分 $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 系内の、端点をニチタン酸マグネシウム、チタン酸アルミニウム及びコージェライトとする三成分区画における1300での相関係を示す。

【図3】図3は、対照チタン酸アルミニウムセラミック組成物及び相図のコージェライト/ムライト/擬板チタン石領域における組成物に対する、1100における長さ変化を時間の関数として示す。

【図4】図4は、対照チタン酸アルミニウムセラミック組成物及び表1のコージェライト/ムライト/擬板チタン石組成物に対する、950～1250の温度で100時間保持した後の、25～1000熱膨張係数の変化を示す。

【図5】図5は、本発明にしたがって作製されたコージェライト/ムライト/擬板チタン

50

石セラミックウォールフローフィルタの、圧力降下の煤負荷量の関数としての代表的データを示す。

【図6】図6は、55グラム/リットルのウォッシュコートを有する、本発明のセラミック体の微細構造を示す。

【図7】図7は、本発明の実施形態例について、熱膨張係数（CTE）を相対希土類コスト（1% $Y_2O_3 = 1$ ）の関数として示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

上で簡潔に要約したように、一実施形態において、本発明はチタン酸アルミニウムとニチタン酸マグネシウムの固溶体（ $MgTi_2O_5 - Al_2TiO_5$ ）が卓越する第1の結晶相及びコーゼライトを含む第2の結晶相を有する複合セラミック体を提供する。セラミック体の組成は、酸化物基準の重量%で表して、4~10%の MgO 、40~55%の Al_2O_3 、25~44%の TiO_2 、5~25%の SiO_2 、0~5%の Y_2O_3 、0~5%の La_2O_3 及び0~3%の Fe_2O_3 を含むことを特徴とする。これらの実施形態あるいはまた別の実施形態において、本発明のセラミック体の組成は、酸化物及び酸化物複合体の重量画分に関して、酸化物基準で、 $a(Al_2TiO_5) + b(MgTi_2O_5) + c(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2) + d(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + e(MgO \cdot Al_2O_3) + f(2MgO \cdot TiO_2) + g(Y_2O_3) + h(La_2O_3) + i(Fe_2O_3 \cdot TiO_2) + j(TiO_2)$ を含むように表される。ここで、 $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ 及び j は、 $(a + b + c + d + e + f + g + h + i + j) = 1.00$ であるような、それぞれの成分の重量画分である。この目的のため、それぞれの成分は、それぞれ、0.3 a 0.75, 0.075 b 0.3, 0.02 c 0.5, 0.0 d 0.4, 0.0 e 0.25, 0.0 f 0.1, 0.0 g 0.05, 0.0 h 0.05, 0.0 i 0.05及び0.0 j 0.20の範囲にあることができる。これらのセラミックの酸化物組成を定めるために用いられる酸化物及び酸化物複合体が対応する自由酸化物または結晶相としてセラミック体内に存在する必要が、そのような結晶相がそれらのセラミックの特徴として本明細書に特に同定される以外には、ないことは認められるであろう。 $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ 及び j の和は1.00であるが、表されるのは酸化物及び酸化物複合体の比であることも認められるであろう。すなわち、複合セラミック体は表示された酸化物及び酸化物複合体に加えて以下の不純物を含むことができる。このことは以下に開示される実施例を見れば明らかであろう。

【0022】

チタン酸アルミニウム/ニチタン酸マグネシウム固溶体相は擬板チタン石結晶構造を示すことが好ましい。この目的のため、擬板チタン石相の組成は処理温度に、またセラミックの全体バルク組成にも、依存することができ、したがって、平衡条件によって決定される。しかし、一実施形態において、擬板チタン石相の組成は重量でほぼ15%~25%の $MgTi_2O_5$ を含む。さらにまた、擬板チタン石相の総体積も変わり得るが、別の実施形態において、総体積はセラミック組成全体の50~90体積%の範囲にあることが好ましい。

【0023】

必要に応じて、複合セラミック体は、ムライト、サフィリン、ルチルまたはアナターゼのようなチタニア同質異像体、コランダム及びスピネル固溶体（ $MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ ）からなる群から選ばれる1つ以上の相をさらに含むことができる。存在する場合、スピネル相の組成も処理温度及び全体バルク組成に依存するであろう。しかし、一実施形態において、スピネル相は少なくとも約95%の $MgAl_2O_4$ を含むことができる。

【0024】

さらにまた、セラミック組成は、必要に応じて、合成セラミックの形成に必要な焼成温度を低め、焼成ウインドウを広くするために与えられる、1つ以上の金属酸化物焼成助剤または添加剤を含むこともできる。焼成助剤は、例えば、総組成の0~5重量%で存在す

10

20

30

40

50

ることができ、例えば、 Fe_2TiO_5 、 Y_2O_3 及び La_2O_3 のような 1 つ以上の金属酸化物を含むことができる。一実施形態において、酸化イットリウム (Y_2O_3) 及び / または酸化ランタン (La_2O_3) が、0.5 重量%と 4.0 重量%の間、さらに好ましくは 1.0 重量%と 2.0 重量%の間の量で添加されたときに、特に良好な焼結添加剤であることが分かっている。この目的のため、酸化イットリウムまたは酸化ランタンは酸化物層として存在することができ、あるいは、セラミック体の 1 つ以上の他の金属酸化物成分と新しい相を形成することができる。同様に、酸化第一鉄または酸化第二鉄として存在するか、あるいは、例えば Fe_2TiO_5 のような、他の酸化物との組合せで存在する、適する鉄源からの酸化鉄は、いくつかの実施形態において、 Fe_2TiO_5 として計算して、0 ~ 3 重量% Fe_2TiO_5 の量で存在することができる。 Fe_2TiO_5 の存在は酸化雰囲気内での分解速度を低めるために有用であり得る。 Fe_2TiO_5 及びスピネル相がともにセラミック体内に存在する場合、スピネル固溶体はさらに酸化第一鉄及び / または酸化第二鉄を固溶体内に含むこともできる。

10

【0025】

本発明の特定の実施形態にしたがえば、セラミック体は、ほぼ 10 ~ 25 重量%のコージェライト、ほぼ 10 ~ 30 重量%のムライト、及びほぼ 50 ~ 70 重量%の、 Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5 固溶体が卓越する、擬板チタン石相を含み、加えて、ほぼ 0.5 ~ 3.0 重量%の Y_2O_3 を含む。

【0026】

本発明のセラミック体は、いくつかの事例において、比較的高いレベルの総孔隙率を有する。例えば、水銀圧入法で決定すると、少なくとも 40%、少なくとも 45%、少なくとも 50%、さらには少なくとも 60%もの、総孔隙率、%P を有するセラミック体を提供することができる。

20

【0027】

比較的高い孔隙率に加えて、本発明のセラミック体は、比較的微細な細孔径及び / または比較的大きな細孔径の百分比を最小限に抑えることで表される、比較的狭い細孔径分布も有することができる。この目的のため、本明細書で用いられるように、水銀圧入法で測定される、細孔の体積を 100 で割ったパーセントである、細孔画分で相対細孔径分布を表すことができる。例えば、量 d_{50} は細孔体積に基づく細孔径中央値を表し、 μm を単位として測定される。したがって、 d_{50} はセラミックサンプルの開放細孔の 50% に水銀が侵入したときの細孔直径である。量 d_{90} は、細孔体積の 90% が、その直径が d_{90} の値より小さい細孔からなるときの細孔直径である。したがって、 d_{90} はセラミックの開放体積の 10% に水銀に侵入したときの細孔直径にも等しい。さらにまた、量 d_{10} は、細孔体積の 10% が、その直径が d_{10} の値より小さい細孔からなるときの細孔直径である。したがって、 d_{10} はセラミックの開放体積の 90% に水銀に侵入したときの細孔直径に等しい。 d_{10} 及び d_{90} の値も μm を単位として表される。

30

【0028】

本セラミック品に存在する細孔の細孔径中央値 d_{50} は、一実施形態において、少なくとも 10 μm 、さらに好ましくは少なくとも 14 μm 、さらに一層好ましくは少なくとも 16 μm であり得る。別の実施形態において、本セラミック品に存在する細孔の細孔径中央値 d_{50} は、30 μm をこえず、さらに好ましくは 25 μm をこえず、さらに一層好ましくは 20 μm をこえない。また別の実施形態において、本セラミック品に存在する細孔の細孔径中央値 d_{50} は、10 μm から 30 μm 、さらに好ましくは 18 μm から 26 μm 、なお一層好ましくは 14 μm から 25 μm 、さらに一層好ましくは 16 μm から 20 μm の範囲内にあり得る。本発明のセラミック体がディーゼル排気フィルタ用途に用いられる場合、目的を達成するため、上述した孔隙率値と細孔径中央値の組合せは、有用なフィルタ効率を維持しながら、低い清浄時及び煤堆積時の圧力降下を提供することができる。

40

【0029】

本発明のセラミック品の比較的狭い細孔径分布は、一実施形態において、さらに細孔画

50

分として定量化される、細孔径中央値 d_{50} より細かい細孔径の分布の幅によって表される。本明細書に用いられるように、細孔径中央値 d_{50} より細かい細孔径の分布の幅は、量 $(d_{50} - d_{10})/d_{50}$ を表す「 $d_{\text{因子}}$ 」値または「 d_f 」値で表される。この目的のため、本発明のセラミック体は、0.50, 0.40, 0.35をこえず、0.30さえこえない、 $d_{\text{因子}}$ 値を有することができる。いくつかの好ましい実施形態において、本発明のセラミック体の $d_{\text{因子}}$ 値は0.25をこえず、0.20さえこえない。比較的小さい d_f 値は小さい微細孔画分を示し、本発明のセラミック体がディーゼル排気フィルタ用途に利用される場合、この目的を達成するため、小さい d_f 値は低い煤堆積時圧力降下を保証するために有益であり得る。

【0030】

本発明のセラミック品の比較的小さい細孔径分布は、別の実施形態において、さらに細孔画分として定量化される細孔径中央値 d_{50} より細かいまたは粗い細孔径の分布の幅によっても表すことができる。本明細書に用いられるように、細孔径中央値 d_{50} より細かいまたは粗い細孔径の分布の幅は、量 $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ を表す「 $d_{\text{幅}}$ 」値または「 d_b 」値で表される。この目的のため、本発明のセラミック構造は、一実施形態において、1.50より小さいか、1.10より小さいか、さらには1.00より小さい、 d_b 値を有する。いくつかの特に好ましい実施形態においては、 d_b 値は、0.8以下、さらに好ましくは0.7以下、さらに一層好ましくは0.6以下である。比較的小さい d_b 値により、ディーゼルフィルタ用途に対して比較的高いフィルタ効率及び高い強度が得られる。

【0031】

本発明のセラミック体は、別の実施形態において、優れた耐熱衝撃性 (TSR) をもたらす小さい熱膨張係数を示す。当業者には了解されるであろうように、TSRは熱膨張係数 (CTE) に反比例する。すなわち、熱膨張が小さいセラミック体は一般により高い耐熱衝撃性を有し、例えばディーゼル排気フィルタ用途において遭遇する広い範囲の温度変動に耐え抜くことができるであろう。したがって、一実施形態において、本発明のセラミック品の特徴は、膨張率測定により、25 から 1000 の温度範囲にわたり、少なくとも一方向において、約 $25.0 \times 10^{-7}/$ 以下、 $20.0 \times 10^{-7}/$ 以下、 $15.0 \times 10^{-7}/$ 以下、 $10.0 \times 10^{-7}/$ 以下、さらには $0.8 \times 10^{-7}/$ 以下の比較的小さい熱膨張係数 (CTE) を有することである。

【0032】

さらにまた、本発明の実施形態が、上述した特性の所望のいかなる組合せも示し得ることは当然である。例えば、一実施形態において、CTE (25 ~ 1000) は $12 \times 10^{-7}/$ をこえず (好ましくは $10 \times 10^{-7}/$ 以下であり)、孔隙率 % P は少なくとも45%であり、細孔径中央値は少なくとも $14 \mu\text{m}$ (好ましくは少なくとも $16 \mu\text{m}$) であり、 d_f 値は0.35以下 (好ましくは0.30以下) である。そのようなセラミック体例はさらに、1.0をこえず、さらに好ましくは0.85をこえず、なお一層好ましくは0.75をこえない d_b 値を示すことがさらに好ましい。別の実施形態例において、CTE (25 ~ 1000) は $18 \times 10^{-7}/$ をこえず、孔隙率 % P は少なくとも40%である。例えば、CTE (25 ~ 1000) は $18 \times 10^{-7}/$ をこえず、孔隙率 % P は少なくとも60%である。別の例において、CTE (25 ~ 1000) は $12 \times 10^{-7}/$ をこえず、孔隙率 % P は少なくとも40%である。また別の例において、CTE (25 ~ 1000) は $12 \times 10^{-7}/$ をこえず、孔隙率 % P は少なくとも60%である。

【0033】

本発明のセラミック体は特定の用途に適するいかなる形状寸法も有することができる。本発明のセラミック体に特に適している、ディーゼル粒子フィルタのような、高温フィルタ用途においては、セラミック体がハニカムモノリスのような多セル構造を有することが好ましい。例えば、一実施形態例において、セラミック体は、流入端または流入面及び流出端または流出面を有し、流入端から流出端まで延びる多数本のセルを有し、セルは多孔

10

20

30

40

50

質壁体を有する、ハニカム構造を含むことができる。ハニカム構造はさらに70セル/平方インチ(10.9セル/cm²)~400セル/平方インチ(62セル/cm²)のセル密度を有することができる。一実施形態において、米国特許第4329162号明細書に説明されるように、流入端または流入面において一部のセルをハニカム構造と同じかまたは同様の組成を有するペーストで閉塞することができる。上記明細書は本明細書に参照として含められる。閉塞はセルの末端において一般に約5~20mmの深さまでしかなされないが、閉塞深さは変わり得る。閉塞流入端には対応しない一部のセルは流出端で閉塞される。したがって、それぞれのセルは一端だけで閉塞される。好ましい配置は、チェッカーボードパターンのように、所与の面上の1つおきのセルが閉塞されることである。

【0034】

10

この閉塞構成により、排気流と基板の多孔質壁体の間の一層密な接触が可能になる。排気流は流入端の開放セルを通して基板に流入し、次いで多孔質セル壁体を流過して、流出端の開放セルを通して構造から流出する。本明細書に説明されるタイプのフィルタは、交互するチャンネル閉塞によって得られる流路により、処理されている排気はフィルタを出る前に多孔質セラミックセル壁体を流過する必要があるから、「ウォールフロー」フィルタとして知られている。

【0035】

本発明は、いくつかの無機粉末原材料からなるセラミック形成前駆体バッチ組成物から本発明のコージェライト-チタン酸アルミニウムマグネシウム複合セラミック品を作製する方法も提供する。全般に、本方法は初めにマグネシア源、シリカ源、アルミナ源及びチタニア源を含む無機バッチ組成物を提供する工程を含む。無機バッチ組成物は次いで、可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を形成するため、可塑剤、滑剤、結合剤、細孔形成剤及び溶剤からなる群から選ばれる1つ以上の加工助剤とともに混合される。可塑化セラミック前駆体バッチ組成物は、成形または別の方法で生地体にすることができ、必要に応じて乾燥し、続いて生地体をセラミック品に転換するに有効な条件の下で焼成することができる。

20

【0036】

マグネシア源は、例えば、限定ではなく、MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgTiO₃, Mg₂TiO₄, MgTi₂O₅, タルク及びか焼タルクの内の1つ以上から選ぶことができる。あるいは、マグネシア源は、フォルステライト(苦土橄欖石)、オリビン(橄欖石)、クロライト(緑泥石)またはサーペントライト(蛇紋石)の内の1つ以上から選ぶことができる。マグネシア源は、35µmをこえず、好ましくは30µmをこえない、粒径中央値を有することが好ましい。この目的のため、本明細書に言及されるように、全ての粒径はMicrotrac粒径分析器のようなレーザ回折手法によって測定される。

30

【0037】

アルミナ源は、例えば、限定ではなく、コランダム、Al(OH)₃, ペーマイト, ダイアスポアのようなアルミナ形成源、 γ -アルミナまたは α -アルミナのような遷移アルミナから選ぶことができる。あるいは、アルミナ源は、MgAl₂O₄, Al₂TiO₅, ムライト, カオリン, か焼カオリン, パイロフィライト(葉蠟石), カイヤナイト(藍晶石), 等のような、アルミニウムと他の金属酸化物との化合物とすることができる。一実施形態において、アルミナ源の加重平均粒径中央値は、10µmから60µmの範囲にあることが好ましく、20µmから45µmの範囲にあることが一層好ましい。また別の実施形態において、アルミナ源は1つ以上のアルミナ形成源及び1つ以上のアルミニウムと他の金属酸化物との化合物の組合せとすることができる。

40

【0038】

チタニア源は、上述したマグネシウムまたはアルミニウムとの化合物の他に、TiO₂粉末として与えることができる。

【0039】

シリカ源は、石英、潜晶質石英、溶融石英、珪藻土、低アルカリゼオライトまたはコロ

50

イド状シリカのような、 SiO_2 粉末として与えることができる。さらに、シリカ源は、例えば、コーゼライト、クロライト、等を含む、マグネシウム及び/またはアルミニウムとの化合物として与えることもできる。また別の実施形態において、シリカ源の粒径中央値は少なくとも $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが一層好ましく、少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ であることがなお一層好ましい。

【0040】

上述したように、セラミック組成を形成するのに必要な焼成温度を下げ、焼成ウインドウを広げるため、必要に応じて、1つ以上の金属酸化物焼結助剤または添加剤を前駆体バッチ組成物に添加することができる。焼結助剤は、例えば総組成物の0~5重量%の量で存在することができ、例えば、 Fe_2TiO_5 、 Y_2O_3 及び La_2O_3 のような1つ以上の金属酸化物を含むことができる。一実施形態において、酸化イットリウム (Y_2O_3) 及び/または酸化ランタン (La_2O_3) が、0.5重量%と4.0重量%の間、さらに好ましくは1.0重量%と2.0重量%の間の量で添加されたときに特に良好な焼結添加剤であることが分かっている。同様に、 Fe_2TiO_5 の添加は、0~3重量%の量で添加されたときに、酸化雰囲気における分解速度を低めるために有用であり得る。

10

【0041】

さらにまた、セラミック前駆体バッチ組成物は、界面活性剤、潤滑油及び細孔形成材料のような、他の添加剤を含むことができる。成形助剤として用いることができる界面活性剤の限定ではない例は、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 脂肪酸及び/またはそれらの誘導体である。これらの脂肪酸とともに用いることができる別の界面活性剤成分は、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 脂肪酸エステル、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 脂肪族アルコール及びこれらの組合せである。界面活性剤の例は、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、及びこれらの誘導体、トール油、ラウリル硫酸アンモニウムと結合したステアリン酸、及びこれらの全ての組合せである。説明のための実施形態において、界面活性剤は、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、トール油、及びこれらの組合せである。いくつかの実施形態において、界面活性剤の量は重量で約0.25%から重量で約2%である。

20

【0042】

成形助剤として用いることができる潤滑油の限定ではない例には、軽油、コーン油、高分子量ポリブテン、ポリオールエステル、軽油とワックスエマルジョンのブレンド、コーン油内パラフィンワックスブレンド、及びこれらの組合せがある。いくつかの実施形態において、潤滑油の量は重量で約1%から重量で約10%である。一実施形態例において、潤滑油の存在量は重量で約3%から重量で約6%である。

30

【0043】

前駆体組成物は、望ましければ、特定の用途のために焼成体内の孔隙率及び細孔径分布を調整するため、細孔形成剤を含むことができる。細孔形成剤は、所望の、通常はより高い孔隙率及び/またはより粗い細孔径中央値を得るための、生地体の乾燥または加熱中に蒸発するかまたは燃焼によって気化される、一時的材料である。適する細孔形成剤には、炭素、黒鉛、デンプン、木粉、殻粉、堅果粉、ポリエチレンビーズのようなポリマー、ワックス、等を含めることができるが、これらには限定されない。用いられる場合、特定の細孔形成剤は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ から $70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、一層好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、粒径中間値を有することができる。

40

【0044】

無機セラミック形成バッチ組成物は、いずれかの必要に応じる焼結助剤及び/または細孔形成剤と合わせて、液体ビヒクル及び、原材料が生地体に成形されるときに原材料に可塑性形成及び生地体強度を付与する、成形助剤とともに十分よく混合することができる。成形が押出によってなされる場合、最も一般には、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース誘導体及び/またはいずれかのこれらの組合せのようなセルロースエーテル結合剤が一時的有機結合剤としてはたらき、ステアリン酸ナトリウムが滑剤としてはたらくことができる。成形助剤の相対量は、用いられる原材料の性質及び量、等のような要因に依存して変わり得る。例えば、成形助剤の一般的な量は、メ

50

チルセルロースの重量で約 2 % から約 10 %、好ましくは重量で約 3 % から約 6 % であり、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸、オレイン酸及びトール油の重量で約 0.5 % から約 1 %、好ましくは重量で約 0.6 % である。原材料及び成形助剤は一般に無水形態で混ぜ合わされ、次いで、ビヒクルとしての水と混合される。水の量は材料のバッチ毎に変わることができ、したがって、特定のバッチを押出性について予備試験することで決定される。

【0045】

液体ビヒクル成分は、最適なハンドリング性及びセラミックバッチ混合物内の他の成分との和合性を付与するため、用いられる材料のタイプに依存して変わり得る。一般に、液体ビヒクル含有量は通常、可塑化組成物の重量で 20 % から 50 % の範囲にある、一実施形態において、液体ビヒクル成分は水を含むことができる。別の実施形態において、セラミックバッチ組成物の構成成分に依存して、例えば、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物のような、有機溶剤が液体ビヒクルとして用いられ得ることは当然である。

【0046】

可塑化前駆体組成物からの生地体の形成または成形は、例えば、一軸加圧成形または熱間静水圧加圧成形、押出成形、鋳込成形及び射出成形のような、一般的なセラミック作製法によって行うことができる。セラミック品が、触媒コンバータフロースルー基板用またはディーゼル粒子ウォールフローフィルタ用のような、ハニカム形状のものである場合、押出成形が好ましい。得られた生地体は、必要に応じて乾燥させ、次いで、生地体をセラミック品に転換するに有効な条件の下で、ガス窯または電気窯内で、あるいはマイクロ波加熱により、焼成することができる。例えば、生地体をセラミック品に転換するに有効な焼成条件は、1250 から 1450 の範囲、例えば 1300 から 1350 の範囲または 1330 から 1380 の範囲にある、最高ソーク温度における生地体の加熱、生地体をセラミック品に転換するに十分な保持時間の最高ソーク温度の維持及び、これに続く、焼結品に熱衝撃を与えずに十分に速度での冷却を含むことができる。

【0047】

さらにまた、有効焼成条件は、1240 ~ 1350 (好ましくは 1270 ~ 1330) の範囲にある第 1 のソーク温度における生地体の加熱、2 ~ 10 時間 (好ましくは 4 ~ 8 時間) の第 1 のソーク温度の保持、次いで 1270 ~ 1450 (好ましくは 1300 ~ 1350) の範囲にある第 2 のソーク温度における生地体の加熱、及び 2 ~ 10 時間 (好ましくは 4 ~ 8 時間) の第 2 のソーク温度の保持及び、同じくこれに続く、焼結品に熱衝撃を与えずに十分に速度での冷却を含むことができる。

【0048】

ウォールフローフィルタを得るため、従来技術で知られているように、ハニカム構造の一部のセルは入力端または入力面において閉塞される。閉塞はセルの末端において一般に約 1 ~ 20 mm の深さまでしかなされないが、閉塞深さは変わり得る。閉塞流入端には対応しない一部のセルは流出端で閉塞される。したがって、それぞれのセルは一端でだけ閉塞される。好ましい配置は、チェッカーボードパターンのように、所与の面上の 1 つおきのセルが閉塞されることである。

【0049】

本発明の基礎をなす知見のさらに深い理解は、本発明の発明者等によってつくられた、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系についての相平衡図を参照することで得ることができる。もちろん、そのような相図に含まれる相域間の境界の多くは、実際の相解析ではなく、平衡計算及び外挿の結果を表していることが認められるであろう。相域自体は実験で確認されているが、相域間の境界を表している正味の温度及び組成は近似である。いずれにしても、図 1 の相図は、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) とコージェライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) の間の疑二成分境界に沿う温度及び組成の関数として、安定な相の組合せを示す。基本的に、この相図は、高温におけるコージェライトと AT の混合物が、ムライト相、チタニア相、液相及び、擬板チタン石結晶構造をもつ、固溶体相を含む、他の相を形成する傾向を有するであろうことを示す。

【 0 0 5 0 】

この相図の精査から 2 つの重要な特徴を得ることができる。第 1 に、擬板チタン石相がコージェライトと平衡にあるためには固溶体の組成に全般的な制限があり、特に純 A T にはコージェライトと平衡しては存在しない傾向があるであろう。図 2 は四元 $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 系内の、ニチタン酸マグネシウム、チタン酸アルミニウム及びコージェライトを端点とする三元区画における 1 3 2 5 での相関係を示し、コージェライトと平衡にある擬板チタン石相がこの温度においては少なくとも約 2 5 重量 % のニチタン酸マグネシウムを含有することを示している。第 2 に、図 1 はかなり低い温度 (~ 1 3 9 0) において液相が相図に見られることを示す (が、この系における最低共融液相はこれより十分低い温度に存在する) 。

10

【 0 0 5 1 】

別の実施形態例にしたがえば、焼結助剤には、酸化セリウム (CeO_2) または、 Fe_2TiO_5 , Y_2O_3 及び La_2O_3 のような、1 つ以上の他の金属酸化物と組み合わせられた酸化セリウムを含めることができる。例えば、焼結助剤は、酸化イットリウムと組み合わせられた酸化セリウム、酸化ランタンと組み合わせられた酸化セリウム、または酸化イットリウム及び酸化ランタンと組み合わせられた酸化セリウムを含むことができる。発明者等は、酸化セリウムまたは、 Fe_2TiO_5 、酸化イットリウム及び酸化ランタンのような、1 つ以上の他の金属酸化物との酸化セリウムの混合物により、酸化イットリウムだけの場合より低い希土類コストで、同様の C T E、孔隙率、細孔径及び細孔径分布を得られることを見いだした。

20

【 0 0 5 2 】

一実施形態例において、酸化セリウムの量は 0 . 1 ~ 5 . 0 重量 % の範囲にあることができる。例えば、酸化セリウムの量は、0 . 2 ~ 2 . 0 重量 %、0 . 3 ~ 1 . 0 重量 % 及び 1 . 5 ~ 2 . 5 重量 % の範囲にあることができる。既述のように、一実施形態例において、 Fe_2TiO_5 、酸化イットリウム及び酸化ランタンのような 1 つ以上の他の金属酸化物との酸化セリウムの混合物を焼結助剤とすることができる。混合物の量は 0 . 1 ~ 5 . 0 重量 % の範囲にあることができる。例えば、混合物の量は、0 . 3 ~ 4 . 0 重量 %、0 . 4 ~ 2 . 5 重量 %、0 . 5 ~ 1 . 5 重量 % 及び 2 . 5 ~ 4 . 5 重量 % の範囲にあることができる。

【 実施例 】

【 0 0 5 3 】

本発明を、説明のために過ぎず、限定は目的とされていない、本発明のいくつかの特定の実施形態例に関して以下でさらに説明する。実施例のいくつかにしたがえば、いずれの焼結添加剤も除いて、端成分相の重量 % で表 1 に与えられているような、及び単成分酸化物の重量 % で表されて表 2 に与えられるような、汎無機バッチ組成を有する一連の本発明のセラミック製品が作製される。

30

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

表 1

化学式	名称	重量%
Al_2TiO_5	AT	40
$MgTi_2O_5$	MT2	20
$Al_6Si_2O_{13}$	ムライト	25
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	コージェライト	15

40

【 0 0 5 5 】

【表 2】

表 2

金属酸化物	重量%
MgO	6.10
Al ₂ O ₃	45.61
TiO ₂	33.54
SiO ₂	14.76

【0056】

10

表3から11及び13は表1及び2の汎組成にしたがって作製された本発明の実施例についてのデータを与える。サンプル作成に用いた、原材料、細孔形成剤及び焼結助剤（括弧内は細孔径中央値）を挙げてある。与えられる実施例は、成分粉末を水及び有機結合剤とともに混練りし、続いて、押出、乾燥及び焼成することで作製した。押出成形したサンプルをフォイルに包み込んで、熱風乾燥またはマイクロ波乾燥した。いくつかのサンプルは、以下で説明されるように、粉末を押し固め、乾燥工程無しで作製した。続いて、電気窯内で第1のソーク温度まで60 /時間で加熱して6時間保持し、次いで第2のソーク温度まで60 /時間で加熱してさらに6時間保持することで、サンプルを焼成した。ソーク温度も表3から11及び13に与えてある。これらの実施例は以下でさらに論じられる。注記された場合を除いて、全ての測定は、セル密度が200セル/平方インチ（31セル/cm²）で壁厚が406 μm（16ミル）の多セル体について行った。別途に注記されない限り、全てのサンプルを電気炉内空気雰囲気中で焼成した。CTEはハニカムチャネルに平行に膨張率測定により測定した。孔隙率及び細孔径分布は水銀圧入法測定値から導出した。

20

【0057】

表3から11及び13には、[熱膨張試料の室温から1000 までの加熱時の熱膨張による1000 における L/L] - [熱膨張試料の1000 から、 L/Lの最小値が存在する、低温までの冷却中に生じる L/Lの最小値]として定義される「1000 における最大 L」も与えてある。1000 における最大 Lの値は表3から11及び13に%値として与え、したがって、例えば、0.15%の1000 における最大 Lは0.15 × 10⁻²の L値に等しく、これは1500 ppmまたは1500 × 10⁻⁶ インチ/インチ（m/m）とも等価である。1000 における最大 Lの値は加熱及び冷却中の熱膨張曲線（ L/L対温度）間のヒステリシスの大きさの尺度である。

30

【0058】

表3から11及び13の特性データの測定に加えて、本発明の材料の耐熱性を明らかにするため及びディーゼル粒子フィルタとして用いられたときの圧力降下挙動を決定するために、いくつかの特別な試料を作成した。

【0059】

耐熱性（分解速度）を2つの方法で評価した。第1の方法において、本発明のセラミック体及び対照チタン酸アルミニウム組成体の試料を1100 に保持し、100時間までの時間にわたってそれぞれの長さをモニタした。擬板チタン石相の分解には体積の減少（収縮、すなわち負の長さ変化）がともなう。図3に示される、この結果は本発明のセラミック体の、擬板チタン石相の分解速度が対照チタン酸アルミニウム組成体の分解速度の少なくとも1/10という、優れた安定性を実証している。分解速度を評価するための第2の方法においては、本発明の組成体及び対照チタン酸アルミニウム組成体のCTEを、950 ~ 1250 の温度にサンプルを100時間等温態様で保持する前と保持した後に、測定した。擬板チタン石相の分解はマイクロクラックの数を減じ、CTEを大きくするから、熱処理後のCTEの増大は分解の度合いの指標である。結果が図4に示され、本発明のセラミック体の改善された耐熱性を実証している。

40

【0060】

50

本発明にしたがう代表的なコージェライト - チタン酸アルミニウムマグネシウムセラミック及び対照チタン酸アルミニウムセラミックで形成された、清浄なフィルタ及び煤を装填したフィルタの圧力降下を、裸のフィルタ及び触媒付フィルタについて測定した。本発明のフィルタは300/12セル構成である。通常の予備ポリマー溶液パッシベーション後に、ウォッシュコート用AL-20コロイド状アルミナを用いてウォッシュコートを施した。そのような圧力降下試験の代表的結果が図5に示され、ウォッシュコートを施した後の圧力降下における%増加が、対照チタン酸アルミニウムフィルタに対するよりも本発明のフィルタに対して低いことが分かる。このように試験したウォッシュコート付フィルタの微細構造を図6に示す。

【0061】

10

表3から11及び13のデータはさらに本発明の新規なセラミック体で達成され得る特性の範囲の例のいくつかを示す。表3の実施例1～7は、焼結助剤が無い、基本四元三相組成(表1及び2)を代表する。これらの実施例はディーゼル粒子フィルタとしての用途に適切な孔隙率(44～52%)及び細孔径中央値(15～27 μm)で低熱膨張(6～20 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)を達成できることを示す。 d_f 値は0.24から0.45の範囲にある。これらの組成に対する最適細孔焼成温度はほぼ1355～1360である。実施例4～7に用いられるより粗いアルミナの結果、細孔径が大きくなり、焼成収縮が小さくなっている。

【0062】

20

表4の実施例8～10は実施例1～3の基本組成に約2重量%の Y_2O_3 を添加することで、高い孔隙率(41～50%)及び小さい熱膨張(10～14 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)をもって、温度を1290～1320の間まで下げ、焼成温度範囲を広げることが可能になることを示す。細孔径中央値は16～22 μm であり、 d_f 値は0.17～0.31に減じられる。焼成温度にともない、収縮の変化も小さくなる。これにより、所望の特性を達成するためのプロセスウインドウを拡大することが可能になる。最適焼成温度はほぼ1320である。

【0063】

表5の実施例16～22は、実施例1～3の基本組成への約1%に過ぎない Y_2O_3 の重量添加が焼成温度を1310～1350に下げ、最適温度はほぼ1320であることを実証している。添加剤のレベルを低くした結果、基本四元組成と添加剤を2重量%加えた組成の中間の焼成温度及び焼成プロセスウインドウが得られる。それでも物理特性はディーゼル粒子フィルタ用途に対して優れている。

30

【0064】

表6の実施例23は、より微細な10 μm アルミナ粉末の使用の結果、実施例8～15に比較して、小さな細孔径、若干大きな収縮及び若干大きな熱膨張が得られることを示す。

【0065】

表6に実施例24～30は、より粗いアルミナ粉末の使用の結果、実施例8～15に比較して、大きな細孔、小さな熱膨張及び小さい収縮が得られることを示す。この組成は、粗アルミナ及び2重量%のイットリアのため、非常に安定な焼成プロセスウインドウを有する。これは誘電加熱オープン内で乾燥させた2インチ(5cm)径押出成形品であった。

40

【0066】

表7の実施例31～37は、マグネシウムの全てがタルクによって供給され、アルミナがより微細な粒径(～18 μm MPS(粒径中央値))を有する、組成を示す。全てに1.9重量%のイットリアが添加されている。実施例31では15%のジャガイモデンプンを用いる。実施例32では15%の、細孔を小さくし、細孔径分布を狭くする、トウモロコシデンプンを用いる。実施例33では30%の黒鉛を含むが、それでも有用な細孔径中央値(12 μm)及び狭い細孔径分布($d_f = 0.29$)を与える。実施例34では、良好な特性を得るため、トウモロコシデンプンと黒鉛の混合物を利用する。実施例35は、

50

アルミナ及びタルクをより粗くした結果、実施例 3 2 と比較して、同じ焼成スケジュールで焼成収縮が小さくなり、細孔径が大きくなったことを示す。インゲンマメデンプンを含めて作成した実施例 3 6 では $15\ \mu\text{m}$ 細孔及び非常に狭い細孔径分布が得られる。ジャガイモデンプンを用いる実施例 3 7 は、より粗いアルミナ及びタルクにより、実施例 3 1 に比較して細孔径が大きくなることを示す。

【 0 0 6 7 】

表 8 及び 9 の実施例 3 8 ~ 5 0 は実施形態例の組成範囲を示す。実施例 3 8 ~ 5 0 は実施形態のこれらの範囲例内で、また、先の実施例で示されるような、改質細孔形成剤、原材料、焼成温度、及び金属酸化物添加剤の範囲内でも、最終の孔隙率及び細孔径を特定の用途に対して最適化できることを示す。

【 0 0 6 8 】

実施例 5 1 ~ 6 7 は、酸化セリウム、酸化セリウムと酸化イットリウムの混合物、酸化セリウムと酸化イットリウムと酸化ランタンの混合物、酸化セリウムと酸化ランタンの混合物または酸化ランタンの焼結助剤により、酸化イットリウムだけの場合より低い希土類コストで、同様の C T E、孔隙率、細孔径及び細孔径分布が得られることを示す。

【 0 0 6 9 】

【 表 3 】

表 3

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
アルミナ A (24)	44.76	44.76	44.76	-	-	-	-
アルミナ B (42)	-	-	-	44.76	44.76	44.76	44.76
アルミナ C (10)	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ D (18)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ A (25)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ B (23)	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65
チタニア A (0.5)	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85
マグネシア A (1.2)	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01
タルク A (5.0)	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73
タルク B (14.4)	-	-	-	-	-	-	-
タルク C (23)	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
黒鉛 A (35)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
トウモロコシデンプン (17)	-	-	-	-	-	-	-
ジャガイモデンプン (49)	-	-	-	-	-	-	-
第 1 ソーク温度 (°C)	1320	1330	1335	1325	1330	1335	1340
第 1 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
第 2 ソーク温度 (°C)	1347	1357	1362	1352	1357	1362	1367
第 2 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
焼成後長さ変化 (%)	1.4	-1.1	-2.1	1.3	0.9	0.2	-0.5
CTE, 25~800°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	16.2	9.8	6.3	8.7	4.9	3.0	6.6
CTE, 25~1000°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	19.5	12.6	9.1	12.1	8.4	6.2	10.0
最大 ΔL @1000°C (%)	0.22	0.19	0.17	0.17	0.15	0.15	0.15
%孔隙率	52.1	50.6	44.0	52.1	51.5	51.5	44.6
d ₅₀ (μm)	14.5	15.1	16.1	23.2	23.5	22.5	27.3
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.45	0.44	0.27	0.42	0.38	0.38	0.24
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	1.16	1.08	1.01	1.26	1.09	1.45	1.19

【 0 0 7 0 】

【表 4】

表 4

実施例番号	8	9	10	11	12	13	14	15
アルミナ A (24)	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90
アルミナ B (42)	-	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ C (10)	-	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ D (18)	-	-	-	-	-	-	-	-
シリカ A (25)	-	-	-	-	-	-	-	-
シリカ B (23)	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
チタニア A (0.5)	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19
マグネシア A (1.2)	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96
タルク A (5.0)	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54
タルク B (14.4)	-	-	-	-	-	-	-	-
タルク C (23)	-	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
黒鉛 A (35)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
トウモロコシデンプン (17)	-	-	-	-	-	-	-	-
ジャガイモデンプン (49)	-	-	-	-	-	-	-	-
第 1 ソーク温度 (°C)	1275	1285	1290	1295	1305	1315	1320	1330
第 1 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6	6
第 2 ソーク温度 (°C)	1302	1312	1317	1322	1332	1342	1347	1357
第 2 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6	6
焼成後長さ変化 (%)	-1.9	-2.8	-2.6	-3.5	-4.3	-4.6	-4.9	-6.5
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	6.8	7.4	6.3	7.4	7.5	11.2	9.6	8.3
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	10.2	10.8	10.0	10.8	11.3	13.9	13.5	11.7
最大 ΔL @1000°C (%)	0.17	0.17	0.18	0.16	0.17	0.18	0.18	0.17
%孔隙率	50.4	48.3	19.3	47.2	45.7	43.9	41.5	41.1
d ₅₀ (μm)	16.0	17.0	16.6	18.0	20.1	22.0	20.2	21.6
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.31	0.27	0.30	0.23	0.21	0.17	-	0.17
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	-	-	0.75	0.60	0.71	0.79	-	0.87

【 0 0 7 1 】

10

20

30

【表 5】

表 5

実施例番号	16	17	18	19	20	21	22
アルミナ A (24)	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33
アルミナ B (42)	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ C (10)	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ D (18)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ A (25)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ B (23)	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56
チタニア A (0.5)	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52
マグネシア A (1.2)	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
タルク A (5.0)	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63
タルク B (14.4)	-	-	-	-	-	-	-
タルク C (23)	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
黒鉛 A (35)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
トウモロコシデンプン (17)	-	-	-	-	-	-	-
ジャガイモデンプン (49)	-	-	-	-	-	-	-
第 1 ソーク温度 (°C)	1285	1290	1295	1305	1315	1320	1330
第 1 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
第 2 ソーク温度 (°C)	1312	1317	1322	1332	1342	1347	1357
第 2 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
焼成後長さ変化 (%)	-0.9	-0.3	-1.1	-2.6	-3.7	-3.9	-5.1
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	11.3	11.6	8.4	8.4	7.2	6.3	10.8
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	14.6	15.3	11.8	11.7	10.9	9.7	14.3
最大 ΔL @1000°C (%)	0.19	0.20	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18
%孔隙率	51.3	51.9	50.5	51.1	43.9	43.9	42.5
d ₅₀ (μm)	14.5	13.9	15.3	16.0	18.1	18.5	20.1
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.39	0.45	0.35	0.33	0.23	0.22	0.17
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	1.17	0.80	0.84	0.75	0.66	0.67	0.93

【 0 0 7 2 】

【表 6】

表 6

実施例番号	23	24	25	26	27	28	29	30
アルミナ A (24)	—	—	—	—	—	—	—	—
アルミナ B (42)	—	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90
アルミナ C (10)	43.71	—	—	—	—	—	—	—
アルミナ D (18)	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカ A (25)	—	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
シリカ B (23)	8.49	—	—	—	—	—	—	—
チタニア A (0.5)	33.36	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19
マグネシア A (1.2)	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96
タルク A (5.0)	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54
タルク B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—	—
タルク C (23)	—	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
黒鉛 A (35)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
トウモロコシデンプン (17)	—	—	—	—	—	—	—	—
ジャガイモデンプン (49)	—	—	—	—	—	—	—	—
第 1 ソーク温度 (°C)	1290	1250	1260	1270	1280	1290	1300	1290
第 1 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6	6
第 2 ソーク温度 (°C)	1317	1277	1287	1297	1307	1317	1327	1317
第 2 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6	6
焼成後長さ変化 (%)	-3.1	-1.9	-2.0	-1.6	-2.1	-1.8	-1.8	—
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	7.2	9.0	6.8	6.3	4.1	3.3	3.0	5.1
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	11.0	12.0	10.4	9.9	7.7	6.8	6.4	7.9
最大 ΔL @1000°C (%)	0.18	0.17	0.16	0.16	0.15	0.13	0.14	0.13
%孔隙率	47.0	46.6	48.3	45.6	47.6	46.0	44.0	46.4
d ₅₀ (μm)	10.7	19.8	21.1	20.2	22.8	23.9	23.9	21.9
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.27	0.29	0.30	0.29	0.26	0.28	0.22	0.55
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.83	0.78	1.12	0.72	0.93	0.89	0.91	1.73

【 0 0 7 3 】

【表 7】

表 7

実施例番号	31	32	33	34	35	36	37
アルミナ A (24)	—	—	—	—	43.51	43.51	43.51
アルミナ B (42)	—	—	—	—	—	—	—
アルミナ C (10)	—	—	—	—	—	—	—
アルミナ D (18)	43.57	43.57	43.57	43.57	—	—	—
シリカ A (25)	2.68	2.68	2.68	2.68	2.65	2.65	2.65
シリカ B (23)	—	—	—	—	—	—	—
チタニア A (0.5)	33.01	33.01	33.01	33.01	32.94	32.94	32.94
マグネシア A (1.2)	—	—	—	—	—	—	—
タルク A (5.0)	—	—	—	—	—	—	—
タルク B (14.4)	18.81	18.81	18.81	18.81	—	—	—
タルク C (23)	—	—	—	—	18.97	18.97	18.97
Y ₂ O ₃	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
黒鉛 A (35)	—	—	30.00	10.00	—	—	—
インゲンマメデンプン	—	—	—	—	—	15.00	—
トウモロコシデンプン (17)	—	15.00	—	10.00	15.00	—	—
ジャガイモデンプン (49)	15.00	—	—	—	—	—	15.00
第 1 ソーク温度 (°C)	1285	1285	1285	1285	1285	1285	1285
第 1 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
第 2 ソーク温度 (°C)	1312	1312	1312	1312	1312	1312	1312
第 2 ソーク時間 (時間)	6	6	6	6	6	6	6
焼成後長さ変化 (%)	-1.1	-1.6	-2.5	-1.6	-0.3	0.1	0.3
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	6.0	7.1	6.1	6.7	8.9	7.4	7.2
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	9.2	10.4	9.1	9.8	12.1	10.9	10.5
最大 ΔL @1000°C (%)	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15
%孔隙率	48.4	44.4	46.7	44.7	46.5	47.1	49.1
d ₅₀ (μm)	15.7	10.3	12.2	10.9	12.5	14.5	19.1
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.39	0.20	0.29	0.25	0.23	0.22	0.32
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.87	0.52	0.74	0.70	1.12	0.72	0.94

【 0 0 7 4 】

【表 8】

表 8

実施例番号	38	39	40	41	42	43	44
アルミナ A (24)	42.17	42.17	45.61	45.61	45.61	45.61	42.17
シリカ B (23)	11.93	11.93	18.26	18.26	11.48	11.48	15.13
チタニア A (8~16)	39.13	39.13	29.62	29.62	37.24	37.24	35.55
マグネシア A (1.2)	6.77	6.77	6.51	6.51	5.67	5.67	7.15
第 1 ソーク温度 (°C)	1400	1375	1400	1375	1400	1375	1400
第 1 ソーク時間 (時間)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
焼成後長さ変化 (%)	-9	0	-7	1	2	1	-3
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	1	7	—	—	—	—	—
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	5	10	5	13	14	21	8
最大 ΔL @1000°C (%)	0.19	0.19	0.17	0.16	0.16	0.23	0.12
%孔隙率	—	40.6	19.38	40.28	32.33	42.33	26.88
d ₅₀ (μm)	—	7.1	12.69	14.99	23.01	7.59	15.24

【 0 0 7 5 】

【表 9】

表 9

実施例番号	45	46	47	48	49	50
アルミナ A (24)	42.17	42.17	42.17	44.00	48.00	48.00
シリカ B (23)	15.13	8.49	8.49	6.84	9.42	12.83
チタニア A (8~16)	35.55	41.42	41.42	43.52	37.84	33.99
マグネシア A (1.2)	7.15	7.92	7.92	5.64	4.74	5.18
第 1 ソーク温度 (°C)	1375	1400	1375	1400	1400	1400
第 1 ソーク時間 (時間)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
焼成後長さ変化 (%)	2	-11	-1	-7	3	-2
CTE, 25~800°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	-	-	-	-	-	-
CTE, 25~1000°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	20	5	14	4	13	11
最大 ΔL @1000°C (%)	0.23	0.13	0.22	0.16	0.18	0.17
%孔隙率	37.30	14.63	36.33	24.65	34.22	35.26
d_{50} (μm)	10.26	0.47	7.14	6.83	9.46	14.42

10

【0076】

表 10 及び 11 の実施例 51 ~ 54 は酸化イットリウムを含む対照実施例である。実施例 55 ~ 58 は酸化セリウムを含む。実施例 59 及び 60 は酸化イットリウム及び酸化セリウムのいずれも含む。これらの実施例の配合が表 10 及び 11 に示される。実施例 51 ~ 60 の全てで、(表 10 及び 11 の無機鉱物に重畳添加剤として添加される) 4% 黒鉛及び 2.2% デンプン、及び、他のバッチ成分の全てに対する重畳添加剤として添加される 4.5% メチルセルロース及び 1% トール油を用いた。これらの実施例を脱イオン水と混合し、押し出してセル密度が 300 セル/平方インチ ($46.5/\text{cm}^2$) で壁厚が 330 μm (13 ミル) の多セル構造体に成形し、乾燥させて、ガス燃焼窯内において 1350 で 16 時間焼成した。実施例 51 ~ 60 についての焼成品の特性が、1% Y_2O_3 のコストに規格化した現在の市場価格に基づく添加剤に対する相対コスト評価とともに、表 10 及び 11 に示される。

20

【0077】

表 12 には希土類材料のいくつかの代表的価格を挙げてあり、これらは他の全てのバッチ材料より少なくとも 10 倍高価である。

30

【0078】

図 7 は、表 10 及び 11 の対照実施例 51 ~ 54 及び実施例 55 ~ 60 について、相対希土類コスト (1% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1$) の関数として熱膨張係数 (CTE) を示す。図 7 に示されるように、同様の細孔径、孔隙率及び細孔径分布を維持しながら、所与の値より小さい、例えば $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より小さい、CTE を得るためのコストは、酸化セリウムまたは酸化イットリウムと酸化セリウムの混合物の場合に、酸化イットリウムだけの場合より低くなっている (表 10 及び 11)。この算定基準を用いると、可能な希土類コスト低減は少なくとも 50% である。

【0079】

これらの低コスト組成は、高コスト組成と同様の、焼成温度に対する特性安定性を示す。表 13 は実施例 52, 53, 56 及び 60 の、電気窯内で 1320, 1330, 1340, 1350 及び 1360 で 12 時間の焼成後の特性を示す。

40

【0080】

【表 10】

表 10

実施例番号	51	52	53	54	55	56	57
アルミナ A (24)	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ B (42)	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ C (10)	44.31	44.18	43.97	43.54	44.18	43.97	43.57
アルミナ D (18)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ A (25)	-	-	-	-	-	-	-
シリカ B (23)	2.72	2.71	2.69	2.67	2.71	2.69	2.67
チタニア A (0.5)	33.62	33.52	33.36	33.03	33.52	33.36	33.03
マグネシア A (1.2)	-	-	-	-	-	-	-
タルク A (5.0)	19.16	19.10	19.01	18.82	19.10	19.01	18.82
タルク B (14.4)	-	-	-	-	-	-	-
タルク C (23)	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	0.20	0.50	1.00	2.00	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-	0.50	1.00	2.00
黒鉛 A (35)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
トウモロコシデンプン (17)	-	-	-	-	-	-	-
ジャガイモデンプン (49)	22	22	22	22	22	22	22
第 1 ソーク温度 (°C)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
第 1 ソーク時間 (時間)	16	16	16	16	16	16	16
焼成後長さ変化 (%)	-2.0	-2.7	-2.8	-3.7	-2.1	-2.7	-3.7
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	12.8	9.6	9.2	8.2	13.3	10.1	8.6
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	15.8	12.5	11.8	10.8	16.4	13.1	11.6
%孔隙率	55	53	52	52	55	53	53
d ₅₀ (μm)	11	12	13	14	12	13	14
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.28	0.22	0.17	0.16	0.21	0.19	0.16
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.52	0.46	0.36	0.35	0.44	0.38	0.35
相対希土類コスト	0.20	0.50	1.00	2.00	0.13	0.25	0.50

10

20

【 0 0 8 1 】

【表 1 1】

表 11

実施例番号	58	59	60
アルミナ A (24)	-	-	-
アルミナ B (42)	-	-	-
アルミナ C (10)	42.72	43.97	43.97
アルミナ D (18)	-	-	-
シリカ A (25)	-	-	-
シリカ B (23)	2.62	2.69	2.69
チタニア A (0.5)	32.41	33.36	33.36
マグネシア A (1.2)	-	-	-
タルク A (5.0)	18.47	19.01	19.01
タルク B (14.4)	-	-	-
タルク C (23)	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	0.75	0.25
CeO ₂	4.00	0.25	0.75
黒鉛 A (35)	4.0	4.0	4.0
トウモロコシデンプン (17)	-	-	-
ジャガイモデンプン (49)	22	22	22
第 1 ソーク温度 (°C)	1350	1350	1350
第 1 ソーク時間 (時間)	16	16	16
焼成後長さ変化 (%)	-4.5	-3.1	-3.2
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	10.4	9.1	8.5
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	13.4	12.1	8.5
%孔隙率	50	54	53
d ₅₀ (μm)	17	13	13
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.16	0.22	0.19
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.32	0.42	0.43
相対希土類コスト	1.00	0.81	0.44

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 1 2】

表 12

金属	2012 年 3 月時コスト (\$/kg)	2011 年 12 月時コスト (\$/kg)
酸化ランタン ≥ 99.5%	19	35
酸化セリウム ≥ 99.5%	16	30
酸化イットリウム ≥ 99.99%	95	95

40

【 0 0 8 3 】

【表 13】

表 13

実施例 番号	焼成 温度 (°C)	ソーク 時間	アーチ 孔隙率	d ₅₀	df	d _b	CTE 800	CTE 1000	焼成 長さ 変化
52	1320	12	54	12	0.21	0.47	14.6	17.7	-1.3
52	1330	12	55	12	0.22	0.48	12.4	15.7	-1.5
52	1340	12	55	13	0.20	0.44	13.4	16.8	-1.2
52	1350	12	54	14	0.16	0.41	12.9	15.9	-1.3
52	1360	12	50	15	0.15	0.42	12.4	15.4	-3.3
53	1320	12	54	13	0.16	0.39	11.7	14.9	-1.9
53	1330	12	54	13	0.18	0.37	10.9	14.0	-2.1
53	1340	12	54	14	0.16	0.36	11.7	14.6	-1.6
53	1350	12	51	15	0.15	0.39	12.0	15.1	-3.2
53	1360	12	48	16	0.14	0.43	13.0	16.2	-5.5
56	1320	12	54	13	0.18	0.36	16.3	19.4	-2.4
56	1330	12	55	14	0.17	0.37	14.7	18.0	-1.5
56	1340	12	54	15	0.15	0.35	14.2	17.5	-1.1
56	1350	12	54	15	0.20	0.39	15.1	18.0	-2.0
56	1360	12	49	16	0.23	0.48	13.3	16.4	-5.1
60	1320	12	54	13	0.17	0.35	13.4	16.8	-2.3
60	1330	12	54	14	0.14	0.34	13.1	16.3	-2.5
60	1340	12	54	14	0.15	0.36	12.0	15.2	-1.9
60	1350	12	52	15	0.17	0.40	12.6	15.8	-2.9
60	1360	12	47	15	0.18	0.43	13.3	16.5	-6.5

10

20

【0084】

実施例 61～68 は、表 14 に示される組成の大きなバッチをドライブレンドし、表 15 に示される添加剤を添加して再びドライブレンドすることで作製した。それぞれのバッチの粉末を、焼成前に、ダイ内で押し固めて 8 × 8 × 6.5 mm の棒を形成した。表 16～18 は表 14 及び 15 の汎組成にしたがって作製した本発明の実施例についてのデータを与える。与えられるデータパラメータは表 3 から 11 及び 13 について上述したパラメータと同じである。実施例 61～68 は実施例 1～60 について上述したように作製した。

【0085】

表 16 の実施例 61 及び 62 には焼結助剤として酸化セリウムを用いている。表 16 に示される実施例 63～67 には酸化ランタン (La₂O₃) または La₂O₃ の酸化セリウムとの混合物を用いている。表 16 の対照実施例 68 には焼結助剤を添加していないバッチ組成を用いている。電気窯内における 1330 で 12 時間の焼成後の実施例 61～67 についての特性が表 16 に示されている。これらの結果は、CeO₂ 単独または Y₂O₃ 単独の場合と同様であるが、熱膨張係数は CeO₂ 単独または Y₂O₃ 単独の場合より高く、ほぼ 3 × 10⁻⁷ / である。

30

【0086】

表 17 の実施例 69～84 には焼結助剤として、酸化イットリウム、酸化セリウムまたは酸化ランタンを用いている。表 17 に示される実施形態 69～77 は焼結助剤として酸化イットリウムを用いている。表 17 の実施例 78～83 には焼結助剤として酸化セリウムを用いている。実施例 84 には焼結助剤として酸化ランタンを用いている。実施例 78～84 は、酸化イットリウム単独の場合と比較して許容できる孔隙率、細孔径分布、CTE 値及び焼成ウインドウ特性を、酸化イットリウム単独の場合と比較して低い相対希土類コストで、示す。

40

【0087】

表 18 は特性を実施例 61 及び 68 について保持時間が 16 時間の場合の焼成温度の関数として示し、CeO₂ が広い焼成ウインドウを与えることを示す。

【0088】

表 19 には、実施例 53, 54, 57 及び 58 についての、X 線回折 (XRD) で決定されるような、分析された相及び擬板チタン石成分が重量 % で与えられる。擬板チタン石

50

成分は、X R Dで決定されるような擬板チタン石相の格子パラメータによって決定した。
相分布はX R Dパターンのリートベルト精密化によって決定した。

【 0 0 8 9 】

本発明の精神または範囲を逸脱することなく本発明に様々な改変及び変形がなされ得ることが当業者には明らかであろう。したがって、本発明の改変及び変形が添付される特許請求項及びそれらの等価形態の範囲内に入れば、本発明はそのような改変及び変形を包含するとされる。

【 0 0 9 0 】

【表 1 4 】

表 14

アルミナ	44.42
石英	2.73
チタニア	33.66
タルク	19.19
デンプン	19.00
黒鉛	8.00

10

【 0 0 9 1 】

【表 1 5 】

表 15

実施例	基本 バッチ (%)	CeO ₂	La ₂ O ₃
61	99.228	0.772	—
62	98.847	1.153	—
63	98.847	0.865	0.288
64	98.847	0.577	0.577
65	98.847	0.288	0.865
66	98.847	0.000	1.153
67	99.420	0.000	0.580
68	100.000	0.000	0.000

20

30

【 0 0 9 2 】

【表 1 6 】

表 16

実施例番号	61	62	63	64	65	66	67	68
CeO ₂	1.00	1.50	1.13	0.75	0.38	0.00	0.00	—
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.38	0.75	1.13	1.50	0.75	—
焼成後長さ変化 (%)	0.03	-0.26	—	—	—	—	—	—
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	13	11	—	—	—	—	—	—
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	16	14	16	18	17	18	21	—
%孔隙率	50	50	50	51	50	51	51	—
d ₅₀ (μm)	13	13	13	13	13	13	12	—
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.23	0.17	0.20	0.23	0.20	0.23	0.28	—
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.37	0.29	—	—	—	—	—	—
相対希土類コスト	0.250	0.375	—	—	—	—	—	—

40

【 0 0 9 3 】

【表 17 - 1】

表 17

実施例番号	69	70	71	72	73	74	75	76
アルミナ A (24)	44.18	-	44.18	44.18	44.18	-	-	-
アルミナ B (42)	-	-	-	-	-	44.18	44.18	44.18
アルミナ C (10)	-	44.18	-	-	-	-	-	-
シリカ C (25)	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71
チタニア A (0.5)	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52
タルク B (14.4)	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10
Y ₂ O ₃	0.49	0.74	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
黒鉛 A (35)	14	8	14	10	14	8	8	8
ジャガイモデンプン (49)	30	19	32	30	32	27	27	27
第 1 ソーク温度 (°C)	1351	1358	1349	1345	1351	1358	1355	1365
第 1 ソーク時間 (時間)	16	16	16	16	16	16	16	16
焼成後長さ変化 (%)	-0.28	-1.11	-1.33	-1.55	-1.89	-2.02	-2.5	-2.71
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	12.9	8.1	11.7	9.6	13.25	10.8	9.7	11.7
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	16.1	11.3	14.9	13.2	16.3	13.9	14.1	14.4
%孔隙率	63.3	55.41	63.5	59.85	61.65	57.18	56	57.64
d ₅₀ (μm)	16.24	13.14	17.6	17.15	17.16	19.63	18.93	17.81
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.21	0.22	0.35	0.41	0.63	0.24	0.23	0.16
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.53	0.44	0.82	0.78	0.76	0.70	0.54	0.39

10

20

【 0 0 9 4 】

【表 17 - 2】

表 17 (続き)

実施例番号	77	78	79	80	81	82	83	84
アルミナ A (24)	44.18	44.18	44.18	44.05	43.97	43.97	43.97	44.18
アルミナ B (42)	-	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ C (10)	-	-	-	-	-	-	-	-
シリカ C (25)	2.71	2.71	2.71	2.7	2.70	2.70	2.70	2.71
チタニア A (0.5)	33.52	33.52	33.49	33.42	33.36	33.36	33.36	33.52
タルク B (14.4)	19.10	19.10	19.08	19.05	19.10	19.01	19.01	19.10
Y ₂ O ₃	0.49	-	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	0.96	0.59	0.78	0.975	0.98	0.98	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.96
黒鉛 A (35)	10	14	10	10	10	10	10	14
ジャガイモデンプン (49)	30	32	30	30	30	30	30	32
第 1 ソーク温度 (°C)	1355	1351	1345	1345	1345	1345	1345	1346
第 1 ソーク時間 (時間)	16	16	16	16	16	16	16	16
焼成後長さ変化 (%)	-2.72	-1.91	-1.39	-1.5	-1.51	-1.81	-2.19	-1.77
CTE, 25~800°C (10 ⁻⁷ /°C)	-	11.7	12.1	11	11.6	10.4	10.7	14.7
CTE, 25~1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	-	15	15.9	14.6	15.2	14	14.2	17.9
%孔隙率	-	63.06	59.58	59.52	61	59.73	59.24	-
d ₅₀ (μm)	-	18.9	17.12	17.45	15.91	17.66	17.8	-
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	-	0.28	0.35	0.36	0.18	0.32	0.33	-
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	-	0.71	0.70	0.70	0.41	0.68	0.65	-

30

40

【 0 0 9 5 】

【表 18 - 1】

表 18

実施例番号	孔隙率 (%)		d ₅₀ (μm)		CTE 800		CTE 1000	
	68	61	68	61	68	61	68	61
温度	無	1% CeO ₂	無	1% CeO ₂	無	1% CeO ₂	無	1% CeO ₂
1310	51	51	9	11	23.0	11.5	26	15
1320	52	52	9	12	21.4	11.2	25	15
1330	53	51	10	12	20.9	10.5	24	14
1340	54	51	10	12	18.7	10.5	22	14
1350	53	51	11	13	17.4	9.9	21	13
1360	54	—	11	—	15.1	-6.9	18	—
1370	52	—	13	—	12.6		16	—

10

【 0 0 9 6 】

【表 18 - 2】

表 18 (続き)

実施例番号	d 幅		d 因子		焼成長さ変化	
	68	61	68	61	68	61
温度	無	1% CeO ₂	無	1% CeO ₂	無	1% CeO ₂
1310	0.66	0.39	0.49	0.29	-0.2	-0.2
1320	0.69	0.42	0.47	0.29	0.3	0.0
1330	0.65	0.38	0.48	0.26	0.9	-0.1
1340	0.61	0.37	0.44	0.25	1.4	-0.1
1350	0.56	0.32	0.39	0.21	1.5	-0.3
1360	0.48	0.38	0.32	—	1.4	—
1370	0.39	—	0.26	—	0.5	—

20

【 0 0 9 7 】

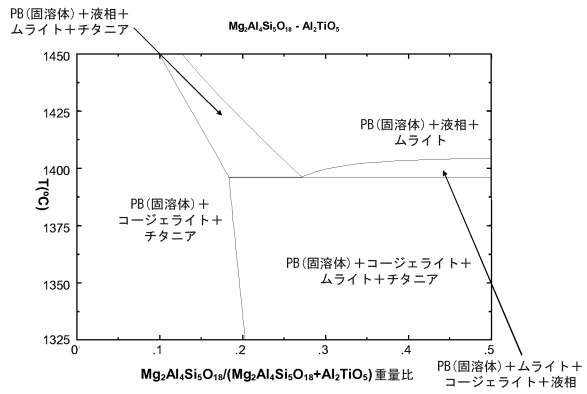
【表 19】

表 19

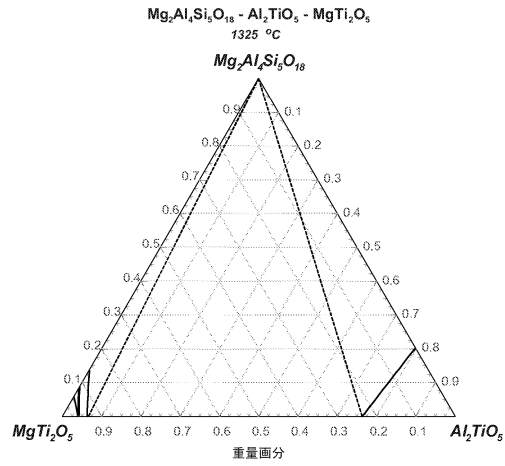
実施例 番号	擬板チタン石	コランダム	コーゼライト	ムライト	Y ₂ Ti ₂ O ₇	CeO ₂	Al _{2(1-x)} Mg _x Ti _(1+x) O ₅ x の値
53	65	3	16	16	0.4	0.0	0.19
54	65	1	13	20	1.3	0.0	0.19
57	67	1	14	18	0.0	0.0	0.19
58	67	1	10	20	0.0	1.5	0.19

30

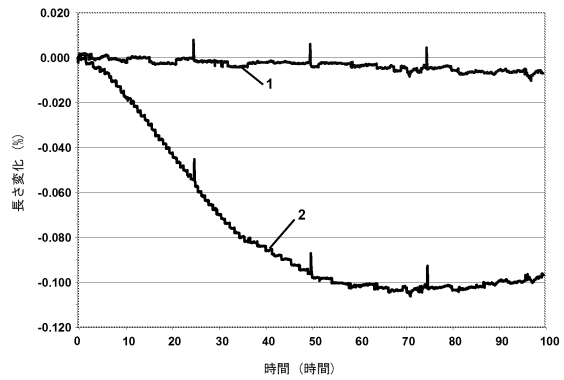
【図 1】



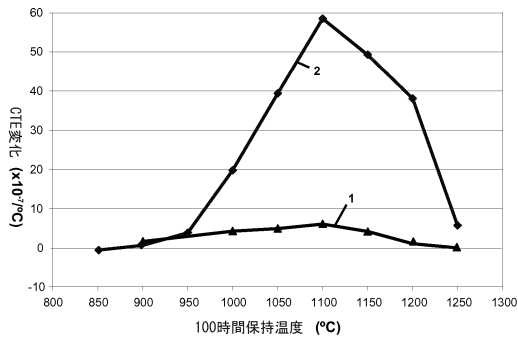
【図 2】



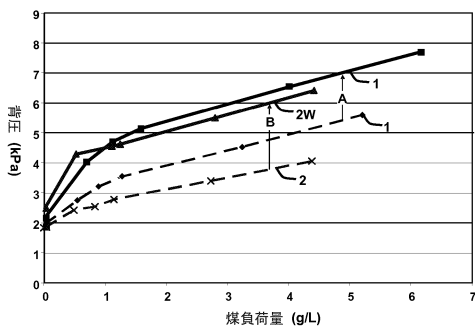
【図 3】



【図 4】

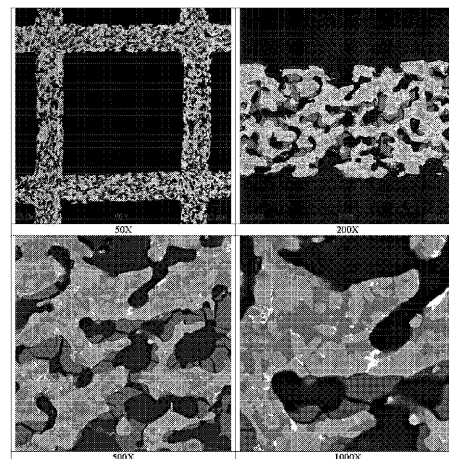


【図 5】

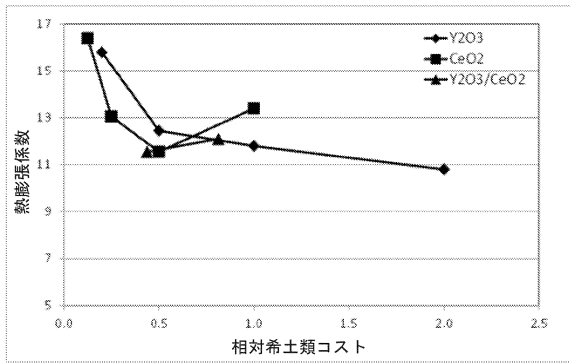


【図 6】

FIG. 6



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 テベシュ, パトリック デイヴィッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウォートーガ アヴェニュー 1 7
9
- (72)発明者 ヴィレーノ, エリザベス マリー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウィルソン ストリート 5 3
- (72)発明者 メルケル, グレゴリー アルバート
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ホワイトパーチ レイン 1 0 6 5
9
- (72)発明者 ウーシリカ, ラジャ ラオ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ディアー クレスト ド
ライヴ 3 4 2 5

審査官 小野 久子

- (56)参考文献 特表2009 - 542566 (JP, A)
特表2008 - 508185 (JP, A)
特表2010 - 510959 (JP, A)
特開昭56 - 089844 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 4 B 3 5 / 4 7 8
C 0 4 B 3 5 / 0 0
C 0 4 B 3 5 / 4 6 5
C 0 4 B 3 8 / 0 0