

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029175号

(P4029175)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 38/06 (2006.01)	C O 4 B 38/06 E
B O 1 D 39/20 (2006.01)	B O 1 D 39/20 D
B O 1 D 39/00 (2006.01)	B O 1 D 39/00 B
B O 1 D 46/00 (2006.01)	B O 1 D 46/00 3 O 2
F O 1 N 3/02 (2006.01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 C

請求項の数 17 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-69780	(73) 特許権者	597039146
(22) 出願日	平成9年3月24日(1997.3.24)		トーマス ヨセフ ハイムバッハ ゲーエ
(65) 公開番号	特開平10-15323		ムペーハー ウント コンパニー
(43) 公開日	平成10年1月20日(1998.1.20)		ドイツ連邦共和国 デューレン デー-5
審査請求日	平成16年3月22日(2004.3.22)		2353 アン グート ナーツァレート
(31) 優先権主張番号	96104647.1		73
(32) 優先日	平成8年3月23日(1996.3.23)	(73) 特許権者	597159905
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		フェライニグング ツア フェルデルング
			デス インスティテューツ ヒュア プ
			ロツェス ウント アンヴェンドウングス
			テクニク ケラーミク アン デア エア
			ヴェーテハーアーヘン ユー ファウ
			ドイツ連邦共和国 アーヘン デー-52
			072 ニッツァアレー 32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性透過成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化ケイ素製の多孔性透過成形体の製造方法であって、ケイ素および炭素の混合物からなる出発粉体を、コークス化が可能な有機結合剤と結合して、未焼結体として押出成形し、次いで未焼結体を不活性ガス雰囲気中でコークス化燃焼処理し、次いで、こうして製造された成形体を窒素または窒素を含む不活性ガスの雰囲気中で、 β -炭化ケイ素を形成する反応焼成(reaction-firing)を引き起こす1400～1900℃の温度にまで加熱し、その後、再結晶焼結を形成する少なくとも2100℃の温度にまで加熱する、方法。

【請求項2】

再結晶焼成を摂氏2100℃から2300℃の間で行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。 10

【請求項3】

成形体の温度を継続的に再結晶焼成温度にまで引き上げることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

反応焼成の直後に再結晶焼成を行うことを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の方法。

【請求項5】

反応焼成を1700℃から1900℃の間で行うことを特徴とする請求項1から4のいずれか1つに記載された方法。

【請求項 6】

炭水化物属の化合物またはこうした化合物の変性物を結合剤として使用することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 つに記載された方法。

【請求項 7】

変性でんぷんを結合剤として使用することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

粉体状の結合剤を出発粉体にも添加することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 つに記載された方法。

【請求項 9】

室温の液状結合剤を使用することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 つに記載された方法。 10

【請求項 10】

水溶性結合剤を使用することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 つに記載された方法。

【請求項 11】

使用する結合剤の割合を調整して出発粉体における全炭素量（結合剤に含有される炭素を含む）の遊離ケイ素に対する理論比率が 0.8 から 1.2 までになるようにすることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 つに記載された方法。

【請求項 12】

0.1 から 3 Ω cm までの電気抵抗率を発生させる量の導電率強化用添加剤を加えることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 つに記載された方法。 20

【請求項 13】

周期表の第 III および第 V の主または B 族における少なくとも一つの元素および／または少なくともそれらの一つを含む化合物を導電率強化用添加剤として使用することを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

ホウ素化合物を導電率強化用添加剤として使用することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

重量比で 0.05 % から 1.0 % までのホウ素が出発混合物内に確実に存在するような量のホウ素を添加することを特徴とする請求項 14 に記載の方法。 30

【請求項 16】

粒子サイズが 10 μm 以下である粉体の導電率強化用添加剤を加えることを特徴とする請求項 12 から 15 のいずれか 1 つに記載された方法。

【請求項 17】

中型粒子サイズ（10 から 70 μm までの範囲）の遊離ケイ素および／または炭素を使用することを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか 1 つに記載された方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、ケイ素あるいはケイ素と一部の炭化ケイ素および／または炭素との混合物からなる出発粉体を、コークス化が可能な有機結合剤と混合して成形を行うような成形体製造方法に関する。特に、未焼結体として成形し、次いで不活性ガス雰囲気中でコーキング燃焼処理し、次に窒素または窒素を含む不活性ガスの中で、反応焼成によって、遊離ケイ素が炭素と反応して炭化ケイ素に転化されるような高温まで加熱し、成形体を成形する成形体製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決する課題】

セラミック成形体は、非常に耐熱性が良いため、フィルター要素および触媒用支持材として、特に高温ガスの濾過に関する用途においてその重要度を増している。こうした理由か 50

ら、発ガン作用があると考えられているすすをディーゼルエンジンの排気ガスから除去する際にこれを使用することが特に注目されている。炭化ケイ素がこの目的に合致する材料であることは立証済みである。炭化ケイ素は、化学的に安定しており、高い耐熱性と熱安定性を示している。しかしながら、幾多の試みにも関わらず、この材料から全ての要件を満たし得る成形体を作り出すことには依然として数々の問題がある。この種の試みとして、様々な方法が実行されている。

【0003】

DE-C-41 30 630 において記載された方法では、出発粉体は、ケイ素またはケイ素と炭素および／または α -炭化ケイ素から形成される。これをコークス化が可能な有機結合剤および溶剤、望ましくは水と混合させる。例えば、押出によって成形された未焼結体を不活性ガス雰囲気中または真空中において温度600℃から1000℃までに加熱して炭化させる。次にこうした方法によって得た成形体を1400℃から2000℃までの温度で反応焼成処理する。こうしてケイ素は炭素と反応し β -炭化ケイ素に転化される。

10

【0004】

ディーゼルエンジンへのこうした成形体の適用に関しては、成形体上に沈積するすすを定期的に除去することが重要である。こうすれば透過抵抗はさほど大きくはならない。これは、電流によって成形体を十分に加熱し、すすを焼き払うことによって行われる。しかしながら、炭化ケイ素は比較的高い耐熱性を有しているため、成形体を充分高温になるまでに加熱するには、高い電圧が必要である。こうした理由から、炭化ケイ素の導電率は、様々な材料、特に窒素を加えることによって操作される。上述の方法においては、これは粉体に適切な化合物を添加するか、あるいは窒素雰囲気中または窒素を含む雰囲気中において反応焼成 (reaction firing) を行うかの何れかの方法によって達成される。

20

【0005】

実際の適用に際しては、上述の方法には限界がある。この方法によって得られる多孔性構造が満足のいく透過特性を得ることができるのは、1mm以下の極度に薄い壁厚の場合のみである。このように薄い壁厚の未焼結体を製造することは困難であるという問題がある。さらに深刻なのはこの種の成形体が十分な強度を持っていないという点であり、この種の成形体をディーゼルエンジンに使用した場合、相当な振動を受ける可能性がある。

【0006】

十分な強度を備え、かつ必要とされる透過特性を得るため、上述の方法において、異なる手順による試みが行われてきた。この手順では、粒質物を最初に形成する。そしてこれを準静的焼結により未焼結体に成形する。この手順には追加的な段階が必要であるという事実はあるが、これで結果的に壁厚をセンチメートルの範囲で形成することができる。壁厚は機械処理によって減少させることができるが、安定性という見地からは最大2分の1までの減少が限界である。しかしその場合でも、特にこの方法では単純な押出パイプ形状にしか使用できないため、フィルターの単位表面積当たりのセラミック材料の体積は比較的大きい。これに加えて、窒素の付与によって抵抗率が低下するときには再活性化に必要なエネルギー量が大きくなるという問題がある。また、成形体に、補助的な機械加工を行うため製造コストがさらに上昇するという問題がある。

30

40

【0007】

EP-A-0 336 883に記載された方法によって他の試みが行われている。この特許では炭化ケイ素の成形体が推奨されており、出発材料として粒子サイズ75から170 μm までの第一炭化ケイ素粉体を使用している。粉体を結合剤と混合して未焼結体に成形し、次いでこれを1500℃から1900℃までの間の温度まで加熱して結合剤を除去または調質する。この方法では、炭化ケイ素粒子が分散媒を通じて結合される。

【0008】

この方法でも、先の方法と同じく満足のいく成形体を製造することは不可能である。分散媒が耐熱性および耐化学性に悪影響を及ぼし、高度の安定性や伝導性を生み出すことができない。焼結では15%またはそれ以上の線形縮みが発生する結果、正確な形状寸法を抑

50

制剤なしに生成することは困難である。さらに、この場合も先の場合と同様に、安定性に必要な要件を満たし得ないような非常に薄い壁厚を使用しない場合、比較的粗いSiC粒子を使用しなければ満足いく透過特性を得ることはできない。一方で、ケイ素粒子の大きさを自由に増大させることは、これも安定性の点で問題が生じることから不可能である。さらに不利なことに、炭化ケイ素粉体は研磨性が極端に大きい。その結果、素地の調製、押出、その他のあらゆる処理段階において磨耗の度合いが高くなる。

【0009】

WO 93/13303に記載された方法では、重量の約70%をしめる大きさが35から125μmまでの範囲である大型の材料と、重量の約4から13%までをしめる大きさが0.3から2μmまでの範囲である小型の材料による2つの極大点を持つ分布状態にある炭化ケイ素粒子を出発材料として使用している。結合剤の添加に続いて、未焼結体を成形し、これを300℃から500℃までの間の温度で加熱して結合剤を焼き払う。次に、こうして成形した本体を2200℃から2600℃までの間の温度で加熱し、小型の材料を分解する。分解物は、蒸発-凝縮のメカニズムによって粗粒子の接点上に昇華物として沈殿し、粒子間に安定したブリッジを生成する。

10

【0010】

この方法には、縮みが起こらないという利点がある。従って、良質の透過特性と強度を備えた成形体を生成することができる。しかしながらこの方法の欠点は、蒸発-凝縮メカニズムを起動させるために極度に高い温度(約2500℃)を必要とすることにある。そのため、エネルギー消費も相応に高くなる。加えて、出発材料は、素地の調製、押出、その他の機械処理の段階で激しく磨耗する。何れの場合でも、必要な小型の材料は比較的高価である。また、粒子が2つの極大点を持つ分布状態にあるため、製造過程で「相分離」を引き起こす危険性がある。

20

【0011】

本発明の目的は、特にディーゼルのすすを除去するために設計され、フィルターとしての有効性、透過、安定性、電気抵抗の面で最適な特性を有する成形体を生成することにある。さらに本発明の目的は、こうした成形体を再生することのできる方法、および未焼結体製造時の磨耗を低レベルに抑えることのできる方法を提供することにある。

【0016】

本発明の多孔質透過成形体を製造する方法に対応した方法として、DE-C-4130630に、ケイ素、あるいはケイ素と一部の炭化ケイ素および/または炭素との混合物からなる出発粉体を、コークス化が可能な有機結合剤と結合し、未焼結体として押出成形し、次いで未焼結体を不活性ガス雰囲気中でコークス化燃焼処理し、次いで、こうして製造された成形体を窒素または窒素を含む不活性ガスの雰囲気中で、遊離ケイ素が炭素と反応して、反応焼成によって炭化ケイ素が形成される高温にまで加熱することが記載されている。

30

【0017】

但し、本発明特有の方法においては、再結晶焼成を2000℃以上の高温で、好ましくは、2100℃から2300℃までの間で行う。この再結晶焼成は明確に孔を成長させ、透過特性が事実上改良されるという結果を生む。これは、特有の(物質に関連した)透過特性が、DE-C-4130630(粒状形成なしの場合)に記載の方法によって製造された成形体よりも事実上増大し、より好ましいものとなっていることを示している。WO93/13303に従って製造された成形体(これは極く薄い壁厚を使用しているため透過特性を保持し、ディーゼルエンジンのすすの濾過に使用可能である)と比較しても、本発明による方法の方が遥かに厚い壁厚を有し、高度に安定した成形体を製造することができる。同一の透過抵抗を有するため、粗雑な使用条件にも適合する。これはまた、すす溶着層の透過抵抗の面でも好ましい。さらに、再結晶焼成によって成形体の耐磨耗性が強化され、材質の均質性が増大するといった利点が生じる。これは、電気抵抗の面において特に好ましい。

40

【0018】

50

成形体の温度を継続的に再結晶焼成温度へと引き上げていくことにより、反応焼成および再結晶焼成を単一の炉筒で実行することができる。しかしながら、反応焼成の実行後、好ましくはその直後に、再結晶焼成を行うことも可能である。この処理は、特に収縮防止処理の面でより優れた適用性を提供する。反応焼成は、一般に1700℃から1900℃までの間で行う。

【0019】

本発明特有の方法は、特に開始時の粉体に第一炭化ケイ素を加えることなしに適用できる点が有利である。従って、再結晶焼成によって達成可能な孔の成長、およびその結果としての透過特性の向上が生み出す効果は著しい。しかしながら、この方法によって製造する成形体の強度および耐磨耗性が不十分なものである場合には、出発粉体に第一炭化ケイ素を可能な限り均質に分布させて添加した方がよい。但し、押出機のダイ（ハニカム型本体の製造にとっては素地の調製、押出、および時として必要である機械加工などを行う機械と同様に非常に高価である）を保護するためには、出発粉体に包含する第一炭化ケイ素を重量比において最大25%までにすることを望ましい。これはまた、孔成長の効果は出発粉体における第一炭化ケイ素含有量が増加するにつれて減少する、という事実によっても裏付けされる。さらに、第一炭化ケイ素の添加は導電率に影響を及ぼす可能性がある。

10

【0020】

結合剤としては、炭水化物化合物またはその誘導体が特に適合している。特にでんぷん、とりわけ変性でんぷんが適当であることが証明されている。その高い炭素収率のため、これらは、コーキングにより形成された炭素ブリッジが熱処理において良好な結合力を供給するという利点を備えている。このため、コーキング中の収縮が最小に維持され、成形体最終製品の透過特性に寄与する。

20

【0021】

出発粉体の混合時には、粉体形状の結合剤を添加することができる。但し、室温の液体結合剤を使用することも可能である。結合剤は、水溶性であることが望ましい。結合剤の使用量は、全炭素が出発粉体において遊離ケイ素と理論量的関係にあるように調整することが効果的である。

【0022】

先に記載した理由により、導電率を高めるために出発粉体に加える添加剤の量は、電気抵抗率 r が下記の式に従って r_{min} と r_{max} の間になるようにすることが望ましい。

30

【0023】

$$r_{min} = P_{set} / I_{max}^2 \times A_q / l$$

$$r_{max} = U_{max}^2 / P_{set} \times A_q / l$$

特に r が、0.01から3.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ までの範囲内となるような量にしなければならない。さらに、添加剤は周期表の第III および第V の主またはB族の元素および／またはそれらの化合物で構成されるものでなければならない。特に、添加剤用としてはホウ素化合物が最適であり、ホウ素元素が出発混合物内に0.05から1.0%までの重量比で存在しているような量を添加することが必要である。粉体形状の添加剤を使用する場合、粒子サイズは10 μm 以下とすることが望ましい。

【0024】

最後に本発明は、10から70 μm までの範囲内にある平均粒子サイズの遊離ケイ素および／または炭素を使用してもよい。

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100060874
弁理士 岸本 瑛之助
- (74)代理人 100024418
弁理士 岸本 守一
- (74)代理人 100079038
弁理士 渡邊 彰
- (74)代理人 100083149
弁理士 日比 紀彦
- (72)発明者 ホルスト エル マイヤー
ドイツ連邦共和国 アーヘン デー52076 シュミットオファー シュトラーセ 245
- (72)発明者 ウーヴェ シューマッハー
ドイツ連邦共和国 ストルベルク デー52224 ロイフシュトラーセ 86
- (72)発明者 ヴァルター ベスト
ドイツ連邦共和国 デューレン デー52351 ゲンターシュトラーセ 3
- (72)発明者 ヴォルフガング シェーファー
ドイツ連邦共和国 デューレン デー52349 ベートーヴェンヴェク 22

審査官 小川 知宏

- (56)参考文献 特開昭58-119317 (JP, A)
特表平06-510734 (JP, A)
特開平07-080226 (JP, A)
特開昭58-122016 (JP, A)
特開平01-194916 (JP, A)
特開昭48-039515 (JP, A)
特開平02-097472 (JP, A)
特開昭61-000423 (JP, A)
特開昭63-248781 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 38/06,
B01D 39/00- 39/20,
B01D 46/00- 46/54,
F01N 3/02- 3/05