

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4771590号
(P4771590)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/64 (2006.01)

C O 4 B 35/64 A

C O 4 B 35/195 (2006.01)

C O 4 B 35/16 A

請求項の数 22 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-523173 (P2000-523173)
 (86) (22) 出願日 平成10年11月23日(1998.11.23)
 (65) 公表番号 特表2001-524451 (P2001-524451A)
 (43) 公表日 平成13年12月4日(2001.12.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/025024
 (87) 国際公開番号 W01999/028269
 (87) 国際公開日 平成11年6月10日(1999.6.10)
 審査請求日 平成17年9月29日(2005.9.29)
 (31) 優先権主張番号 60/067, 154
 (32) 優先日 平成9年12月2日(1997.12.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ダル, アラン ティー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 149
 03 エルミラ サバーバン ドライヴ
 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム体の焼成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コージェライトセラミックハニカム構造体を作成する方法において：

焼成コージェライトセラミックハニカム体をつくらることができる焼結可能な原材料からなるバッチ混合物を配合する工程；

前記原材料を炭素質材料と一緒に混合して可塑性混合物を形成する工程；

前記可塑性混合物を生ハニカム構造体素地に成形し、次いで該生ハニカム構造体素地を乾燥する工程；

フッ素を含まない低酸素ガスを焼成雰囲気を導入することにより14.2体積%以下のO₂を含む焼成雰囲気中で前記生ハニカム構造体素地を焼成して、前記生ハニカム構造体素地から前記炭素質材料を放出する工程；および

前記炭素質材料を放出したハニカム構造体素地をさらに焼成して、主結晶相がコージェライトである焼成コージェライトセラミックハニカム体へ転化する工程

を含む、2フェーズ焼成プロセスを有することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記バッチ混合物が、他の原材料と組み合わせられて、前記焼成コージェライトセラミックハニカム体をつくらることができる、カオリンクレー、タルク、アルミナ及びその他のコージェライト形成材料の混合物を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記炭素質材料が600より低い揮発温度、分解温度または蒸発温度を有する液体ま

たは固体の炭化水素材料を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記炭素質材料が有機結合剤を含むことを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記有機結合材が、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ、小麦粉、デンプン糊、グリセリンおよびワックスからなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記炭素質材料がグラファイトを含むことを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 7】

前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも 95% の窒素を含むことを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも 97.5% の窒素を含むことを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素質材料の放出期間中に、12% より少ない O_2 を含む焼成雰囲気を得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスを導入することを特徴とする請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 10】

前記炭素質材料の放出期間中に、10% より少ない O_2 を含む焼成雰囲気を得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスを導入することを特徴とする請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記フッ素を含まない低酸素ガスを焼成雰囲気に導入する工程が、前記放出された炭素質材料を含む、いかなる燃烧生成物も除去し、その燃烧生成物中のいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃烧させるアフターバーナーによって前記燃烧生成物を処理し、その処理された燃烧生成物を前記焼成雰囲気に再導入して戻す工程を含むことを特徴とする請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 12】

炭素質材料を含み、焼成 コージェライトセラミックハニカム体 にすることができる焼結可能な原材料を含む、生ハニカム構造体素地を焼成する方法において：

フッ素を含まない低酸素ガスを焼成雰囲気に導入することにより 14.2 体積% 以下の O_2 を含む焼成雰囲気中で前記生ハニカム構造体素地を焼成して、前記生ハニカム構造体素地から前記炭素質材料を放出する工程、および

前記炭素質材料を放出したハニカム構造体素地をさらに加熱して、主結晶相がコージェライトである焼成コージェライトセラミックハニカム体へ転化する工程

を含む、2 フェーズ焼成プロセスを有することを特徴とする方法。

40

【請求項 13】

前記焼結可能な原材料が、他の原材料と組み合わせられて、前記焼成コージェライトセラミックハニカム体 をつくることのできる、カオリンクレイ、タルク、アルミナ及びその他のコージェライト形成材料の混合物を含むことを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記炭素質材料が 600 より低い揮発温度、分解温度または蒸発温度を有する液体または固体の炭化水素材料を含むことを特徴とする請求項 12 または 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記炭素質材料が有機結合剤を含むことを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記有機結合剤が、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアル

50

コール、ステアリン酸アルカリ、小麦粉、デンプン糊、グリセリンおよびワックスからなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記炭素質材料がグラファイトを含むことを特徴とする請求項 12 から 16 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも 95% の窒素を含むことを特徴とする請求項 12 から 17 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも 97.5% の窒素を含むことを特徴とする請求項 12 から 17 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 20】

前記炭素質材料の放出期間中に、12% より少ない O_2 を含む焼成雰囲気を得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスを導入することを特徴とする請求項 12 から 19 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

前記炭素質材料の放出期間中に、10% より少ない O_2 を含む焼成雰囲気を得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスを導入することを特徴とする請求項 12 から 19 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】

20

前記フッ素を含まない低酸素ガスを前記焼成雰囲気に導入する工程が、前記放出された炭素質材料を含む、いかなる燃焼生成物も除去し、その燃焼生成物中のいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃焼させるアフターバーナーによって前記燃焼生成物を処理し、その処理された燃焼生成物を前記焼成雰囲気に再導入して戻す工程を含むことを特徴とする請求項 12 から 21 いずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、Dull 等による、「セラミックハニカム体の焼成方法」と題する、1997 年 12 月 2 日に出願された、米国仮特許出願第 60/067,154 号の特恵を主張する。

30

【0002】

本発明はセラミック体の焼成方法に関し、さらに詳しくは、問題有機物を多量に含有するバッチからのセラミック体の焼成方法に関する。

【0003】

発明の背景

ハニカム形状のセラミック製品ないしセラミックハニカム構造体、すなわちセラ型セラミック体は、セラミック材料を水並びに、可塑化されたバッチを形成するための押出助剤及び成形助剤を含む種々の炭素質材料と混合することにより生セラミック素地を作成し、この生素地を可塑化バッチの押出しによりハニカム形状のセラミック素地に成形し、最後に焼成炉内でこのハニカム形状セラミック素地を既定の温度で焼成することによりつくられてきた。

40

【0004】

ハニカム構造体の上記焼成に用いられる押出助剤及び成形助剤には特に、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ等のような、有機結合剤及び可塑剤及び潤滑剤が含まれる。さらに、グラファイトのようなその他の炭素質材料が細孔形成剤としてバッチに含められてきた。

【0005】

炭素質材料の放出または炭素質材料の分解が、大量の熱を放出する酸化すなわち発熱反応であることが知られている。発熱反応は初め成形品の表層すなわち外側部分で起こり、セラミック体の外側部分がコアより温度が高い初期温度差を生じる。引き続いて、表層すな

50

わち外側部分の発熱反応は終結し、発熱反応領域はウエアの内部に進んでゆく。一般的な基体は良好な絶縁体であるセラミック材、例えばコーゼライトからなり、多数のチャネルを含むセルラ構造をもつから、伝導または対流のいずれによってもセラミック体から熱を効率的に除去することは容易ではない。さらにセルラ構造のために表面積がかなり大きく結合剤の焼成雰囲気中の O_2 との反応が促進されるため、上記の内部発熱の影響がさらに悪化する。その結果、炭素質材料放出中にセラミック体は正または負の温度差をもつ。すなわちセラミック体のコア温度は表面及び/または表面近傍のセラミック温度より高くなるかあるいは低くなる。有機結合剤等のような炭素質材料では100～600の温度範囲でおこり、生セラミック素地が例えばグラファイトを含んでいれば、500～1000の温度範囲でおこる上記発熱反応により、成形品の内側と外側の間にかなりの温度差が生じる。成形品内のこの温度差により成形品にクラックを生じさせ得る応力がセラミック体に発生する。この現象は大型セルラセラミック成形品あるいは多量の有機材料を含有する成形品で特に著しい。

10

【0006】

上記温度差及びその結果生じるクラックの発生及び成長を制御し抑止するための技法がよく知られている。そのような技法の1つは、燃焼バーナーで空気を過剰に用いてバーナー炎の温度を低めて製品の温度勾配を小さくする炎を生じさせ、付随してウエア加熱速度を遅くすることを含む。しかし非常に過剰な空気は雰囲気中に含まれる有機物と反応する酸素を望ましくない比率まで高め、よって放出を加速し、内部発熱反応を強める。したがって有機物放出中に発生する温度差の最小化は、非常に時間のかかる焼成スケジュール、あるいはまたキルン内の特定のウエアに慎重に適合させた焼成スケジュールにより達成されなければならない。

20

【0007】

炭素質材料放出に影響を及ぼすための周期キルンにおける雰囲気制御の使用は一般に知られている。例えば、米国特許第4,404,166号(ウィーチ・ジュニア(Wiech, Jr.)), 第4,474,731号(ブラウンロー(Brownlow)等), 第4,661,315号(ウィーチ・ジュニア等), 及び第4,927,577号(オオタカ(Ohtaka)等)を参照されたい。これらの特許の方法は周期キルンで用いるに十分有効であることが示されていたが、かなりの大気(酸素20.9%)が焼成雰囲気に流入することから、トンネルキルンでは有効ではないと一般に考えられている。

30

【0008】

比例焼成の代わりとしてのパルス焼成技術の使用も、周期キルンにおいて温度勾配を制御し抑制する方法として開示された。パルス焼成は高温焼成バーナー出力条件及び低温焼成バーナー出力条件のみを使用し、相当量の過剰空気(酸素)を使用することなく加熱速度を下げる。例えば、高出力焼成状態と低出力焼成状態を交互に行うバーナーを有する炉を用いてセラミック成形体を焼成する方法を開示している、ヨーロッパ特許出願第0709638号を参照されたい。この焼成技術の使用は周期キルンである程度有効でありクラックの発生の低減が得られてはいたが、このパルス焼成技法をトンネルキルンに用いる場合には難点がある。トンネルキルンの開放性のため、キルンの有機物放出区域への大気進入を別の方法によって抑制する必要がある。

40

【0009】

したがって本発明の目的は、トンネルキルン及び周期キルンのいずれにおいてもセラミックハニカム構造体の焼成に使用するための、高品質でクラックのない製品の安定生産を確保する、改善された方法を提供することにより上述した従来技術の問題を解決することにある。

【0010】

発明の概要

本発明の目的は上述の問題を排除し、生ハニカム構造体素地の内側部分及び外側部分を一様に焼成することにより、クラックがより少なく、不均一な細孔がないか寸法が不均一ではないセラミックハニカム構造体を短時間で製造できるようにする、セラミックハニカム

50

構造体を作成し焼成するためのプロセスを提供することにある。

【0011】

有機物すなわち炭素質材料を含有する生セラミックハニカム構造体素地を焼成する本方法の特徴は改善された炭素質材料放出工程である。この工程は、約20%より少ない酸素を含むフッ素を含まないガスを焼成雰囲気中に導入しながら炭素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって焼成雰囲気中で生ハニカム構造体素地を焼成することを含む。炭素質材料が十分に放出されてしまえば、さらに生セラミックハニカム構造体素地の焼成ハニカム体への転化を開始し十分に達成するに足る時間及び温度をもって素地を従来通りに焼成することができる。

【0012】

前記ガスは焼成雰囲気中に存在する O_2 が約12%より少ない量になるような速度で導入される窒素を含むことが好ましく、 O_2 が約10%より少ない量になることがさらに好ましい。

【0013】

上記プロセスでは、焼成プロセスにおいて高 O_2 雰囲気がフッ素を含まない低酸素ガスで置換される結果、生セラミック生地を表層とコアとの間の温度差が小さくなるから、熱変形及びクラック発生がはるかに少ない焼成セラミック体が製造される。

【0014】

発明の詳細な説明

本発明は、焼結に先立ち、体積にして約20%より少ない O_2 を含むフッ素を含まないガスの導入による低酸素焼成雰囲気中での炭素質材料の放出を実質的に達成するのに十分な温度及び時間をもってセラミック体を焼成することを含む炭素質材料の放出の結果として、いかなる有害な影響も実質的に与えずに、焼成ハニカムセラミック構造体を製造する効率的な方法を提供する。

【0015】

本発明は、炭素質材料放出により有害な影響を受ける可能性があり、この放出の間多量に酸素を含む雰囲気にさらされるべきではないいかなるセラミック材料にも適用できる。代表的なセラミック材料には、例えばコーゼライト及びアルミナ含有セラミックがあるが、これらには限定されない。

【0016】

以降本発明をコーゼライト含有セラミックハニカム材料に関して説明する。しかし、前述したように、本発明がコーゼライトセラミック材料に限定され则认为てはならない。

【0017】

本発明に従って作成されるコーゼライトセラミックハニカム構造体の製造に有用なセラミックバッチ用原材料は、適当ないかなる原料から選ぶことができる。上記セラミックには高純度クレイ、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム及びマグネシア(MgO)を生じる原材料が従来用いられ、本発明にも十分用いることができる。

【0018】

押出成形極低膨張コーゼライトセラミック体の商業生産での使用に好ましいバッチ材料は、クレイ、タルク、及びアルミナであり、このクレイは一般に堆積性ではなく板状のカオリナイトクレイからなる。板状カオリンは堆積カオリナイトクレイを前処理することでつくることができ、あるいはクレイを含む原材料バッチを結晶堆積物が小板に破碎されるように処理してもよい。

【0019】

ドライバッチを調製して、焼成によるコーゼライトへの転化に適するプリフォームすなわち生素地にすることは数多い既知の技法のいずれによっても達成できる。コーゼライト製品の所望の多孔度に応じて、バッチを適当な有機物と混合してプレスするだけでプリフォームの形にすることができ、あるいはホットプレス法により成形してもよい。

【0020】

平板あるいはセラミックハニカムのような薄い壁体をもつコーゼライトセラミック製品の商業生産に対して好ましい成形技法は押出しである。押出成形に適したバッチ混合物はバッチを適当な液体ビヒクルと混合することによりドライバッチから作成することができる。このビヒクルは、水並びにバッチに可塑性成形性及び成形後の生素地が焼成前に壊れることを防ぐのに十分な強度を与えるに必要な炭素質押出助剤からなっていてよい。あるいは、押出助剤はセラミックバッチ材料と混合することもできる。

【 0 0 2 1 】

炭素質押出助剤には通常、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ、小麦粉、デンプン糊、グリセリン及びワックスのような有機結合剤を含む、気化、酸化または分解温度が約 6 0 0 より低い液体または固体の炭化水素材料が含まれる。一般に 2 0 ~ 3 5 % の水を含むこの種のバッチは可塑性が十分高いので、壁体寸法が非常に小さい、すなわち 1 m m より薄いプリフォームを押出により容易に成形できる。この可塑化バッチはまた、圧延またはプレスによっても簡便に成形でき、圧延またはプレスされた部品は次いで、そのまま用いられるかあるいは焼成前により複雑な形状に組み立てられる。

【 0 0 2 2 】

さらにバッチ混合物は、細孔形成剤として用いるに適した、グラファイト、サクランボ核粉、木材チップ、おが屑及びデンプンを含むがこれらには限定されない、その他の炭素質材料を含むこともできる。

【 0 0 2 3 】

上述したように、可塑化バッチすなわち生セラミック素地をコーゼライト含有セラミック製品に転化するために用いられる従来の焼成方法は一般に、発熱的放出による外表面すなわち表層と内部すなわちコアとの間の温度差を生じる。この有機物すなわち炭素質材料の放出は、前述の有機結合剤については約 1 0 0 ~ 6 0 0 の間で、また前述のグラファイト等の材料については約 5 0 0 ~ 1 0 0 0 の間でおこる。外周部すなわち表層で発生する熱は、それでも成形品の強度を越え得る応力を生じるに十分ではあるとはいえ、比較的容易に放散されるが、セラミック体のコアで発生する熱はセルラ構造及びコーゼライトセラミック体の絶縁性のため放散されないのにより一層厄介である。図 1 は従来の焼成コーゼライトセラミックハニカム体の、典型的な、望ましくない表層 / コア温度分布を示す。図の温度差は、作成された焼成体に焼成クラックだけでなく熱起因変形が生じやすくなるような大きさである。セルラ体のセル壁が薄くなるほど、またセル密度が高くなるほど、さらにセルラ体の構造的完全性を維持するために用いられる有機結合剤及びグラファイト等の材料の量及び種類が多くなるほど、上記現象は強くなるようである。

【 0 0 2 4 】

本発明の方法に従えば、所望のクラックのないコーゼライトセラミック製品が、初めに、約 2 0 % より少ない O_2 を含むフッ素を含まないガスを炉の炭素質材料放出領域に導入しながら炭素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって焼成雰囲気中で生ハニカム構造体素地が焼成される 2 フェーズ焼成プロセスで得られる。炭素質材料、例えば結合剤の放出は一般に、有機結合剤の種類に依存して約 1 0 0 ~ 6 0 0 の間でおこり、一方グラファイトは一般に約 5 0 0 ~ 1 0 0 0 の間で取り除かれる。したがって上記炭素質材料放出フェーズでは一般に、セラミック体がある量のグラファイトを含んでいるか否かに応じて、前記の第 1 の温度範囲よりも高いかまたは第 2 の温度範囲よりも高い第 1 の温度まで加熱することが必要である。

【 0 0 2 5 】

理論に束縛されるつもりはないが、炭素質材料放出中の、フッ素を含まない低酸素ガスの炉雰囲気への導入は、以下の現象により焼成コーゼライトセラミックのクラック発生を軽減すると考えられる。クラック軽減は本質的に、炭素質材料放出の結果として一般におこる発熱反応の抑制による。この発熱反応抑制が温度差を減少させ、さらにこの温度差減少がセラミック製品にかかる熱応力を低減させる。発熱反応抑制及びこれに続く温度差減少という考え方に関しては、上記効果が、焼成雰囲気中の O_2 がフッ素を含まない低酸素

10

20

30

40

50

ガスにより置換されているかあるいは希釈されており、よってセラミック体内に存在する有機物との反応に利用できる O_2 量が減少していること、すなわち発熱反応、 $C + O_2 \rightarrow CO + \text{熱}$ 、の発生の減少によると理論付けられる。

【0026】

図2は、本発明に従う焼成プロセスを実行するためのトンネルキルンの一部の実施の形態を示す簡略な上面図である。この実施の形態においてトンネルキルン10は下流に（図に示されていない）焼結領域がある炭素質材料放出領域12，すなわち放出領域、及び放出領域の上流の前室領域14を含む。放出領域は約100～600の炭素質材料放出温度範囲をカバーする。放出領域の温度範囲はトンネルキルンにより焼成されるセラミック材料の種類に応じて広げることと縮めることもできる。例えば、有機結合剤に加えてグラファイトも含有するセラミック材料については、放出領域の温度範囲は（1000まで）広げられる。

10

【0027】

トンネルキルンの配ガス系統は、それぞれ長さが異なり、それぞれ独立に配管された一組の配ガスコンジット16，18，20，22，24を含み、コンジットのそれぞれはトンネルキルンの炭素質材料放出領域12の内部に有効に通じる少なくとも1つの注入部と有効に通じる。上記コンジット及び各コンジットに結合された注入部を介することで、炭素質材料放出領域の酸素量を減少させるように放出領域の焼成雰囲気中に低酸素ガスを導入できる。キルン内部に通じる注入部はトンネルキルン内部、特に放出領域と、放出領域における以下の位置：燃烧バーナー26，キルン台車下28，キルンの天井30A，30B及びキルン側壁32の、1つまたはこれらの組合せに通じるように設計される。さらに配ガス系統はコンジット34及び前室領域14に配された注入ポート36を含む。このトンネルキルン及び配ガス系統及び導入部に関するより詳細な説明は、本明細書に参照として含まれる、同時係属出願の、同時に譲渡された米国仮特許出願第60/067,615号を参照されたい。

20

【0028】

炭素質材料放出の間、フッ素を含まない低酸素ガスは、いずれも最も効果的及び/または効率的であるように経験的に定められる、上記ガス注入ポートのいずれか1つまたはそれらの組合せを介して放出領域に注入される。

【0029】

実施の形態の1つにおいて、燃烧バーナー部26を介したフッ素を含まない低酸素ガスの導入は炭素質材料放出領域に配されたバーナー用燃烧空気ファンへの導入により達成される。放出領域に配されたバーナーに燃烧空気を供給するブローの吸込口を介して低 O_2 ガスを導入することにより、供給される燃烧空気の酸素含有量を自由に調製できるようになる。酸素含有量の少ないガスは安定なバーナー動作を維持するのに十分なレベルで（16%という低い O_2 濃度で）ノズル混合バーナーに導入される。

30

【0030】

燃烧バーナー部26で O_2 を導入する第2の実施の形態は、燃烧空気とは独立に O_2 含有量の少ない空気を導入することを含む。燃烧空気すなわち一次空気は化学量論的燃料/空気比を維持するために用いられ、一方追加空気すなわち二次空気である O_2 含有量の少ないガスは燃烧過程とは独立に、燃烧バーナーよりやや下流ではあるがその近くで導入される。言い換えれば、酸素含有量の少ないガスがファンで供給される従来の大気を置換するか、またはそれと混合される。

40

【0031】

いずれの実施の形態においても、上記の燃烧バーナーへの酸素含有量の少ないガスの導入により：（1）従来用いられていた酸素含有量の多い過剰空気を酸素含有量の少ないガスで置換する結果としての、“より冷たい”炎温度の生成；及び（2）体積の大きなバーナー‘燃烧生成物’、すなわち良好な温度分布の生成に寄与する高速度の維持という、2つの利点を得ながら、バーナーを普通にはたらかせることができる。言い換えれば、上記の利点はいずれも、より低いバーナー炎温度という利点を棄てることなく、また炭素質材料

50

放出領域に過剰の酸素を導入することなく、燃焼雰囲気酸素レベルを下げることに大きく寄与する。さらに、燃焼温度の均一性における改善も得られる。

【 0 0 3 2 】

台車下 2 8 を介したキルン台車と炉の底面との間に形成される空間へのフッ素を含まない低酸素ガスの導入は、この空間の圧力を上昇させ、よってキルンの燃焼雰囲気への“大気”（酸素濃度 20.9 %）の進入を最小限に抑える。すなわち、台車下空間へのガス導入はこの空間を実質的に“加圧”し、よって従来は負圧のこの空間に引き込まれる大気酸素の量を制限する。このことは、バーナーが燃焼生成物をつくりだし、この生成物が粒子状及び気体状の炭素質材料を放出しているという事実により望ましい。台車下部を介したガス導入の効果は、従来の焼成方法及びトンネルキルンで見られる、一部はキルン排気系の吸引により、台車下領域が一般に負圧を示す状態の改善である。続いてこの負圧がキルン及び台車下領域を取り巻く大気すなわち酸素含有量の多い空気の吸込をおこし、よってキルン内に酸素含有量の多い大気ガスをかなり進入させる。特に、キルンに引き込まれる（20.9 %の酸素を含有する）大気はキルン雰囲気にかなりの影響を与え、通常は（12 %をこえる）非常に高酸素の雰囲気を従来設計のキルンに与え、よって有機物含有量の多い出発パッチでクラックの入ったウエアをつくりやすい焼成環境を生じる。

10

【 0 0 3 3 】

上記の台車下導入に関しては、以下の原理：（1）台車下空間に送り込まれるガスの体積が大きいほど酸素の存在量が少なくなること；及び（2）車両下空間の最小化によりこの空間を“加圧”するのに必要なガスの体積が低減されることに留意しなければならない。

20

【 0 0 3 4 】

天井ポート 30 A , 30 B または側壁ポート 32 を介する酸素含有量の少ないガスの導入はいずれも、主として酸素に富んだ焼成雰囲気を希釈または置換するようにはたらく。若干の加圧効果、すなわち放出領域における若干の圧力上昇はあるが、この効果は極めて小さい。放出領域の入口にある、すなわち前室領域 14 のすぐ下流に配された天井注入ポートは、希釈により焼成雰囲気酸素含有量を低めるようにはたらくだけでなく放出領域の入口に“エアカーテン”をつくるようにもはたらくという二重の役割を果たす。最終結果は、いずれの天井ポートにおける“低酸素ガス”導入も、天井ポートが作動する区域のそれぞれにおける酸素レベルを変えることができ、最大量の炭素質揮発性物質が放出される領域において最小の酸素レベルが維持されるように焼成雰囲気分布を調製する上で重要な融通性を与え得ることである。

30

【 0 0 3 5 】

本発明の方法に従う、通常は負圧の前室領域空間への加圧された O_2 含有量の少ないガスの導入は実質的にこの空間を“加圧”し、よって負圧の前室空間に引き込まれる大気（ O_2 20.9 %）酸素量を実質的に制限する。これは台車下空間について上述した効果と同様の効果である。ガス導入による希釈効果は、導入の加圧効果と複合して下流の放出領域における酸素存在量をかなり下げる結果を生じる。前述した台車下空間と同じく、従来設計の連続キルンのこの部分はキルンの排気系の吸引により通常は負圧になっている。前室領域が O_2 濃度含有量の少ないガスの導入により完全に“封止”されることはないが、上記加圧は漏洩進入を十分抑えるには有効であり、別の導入ポートからの“低酸素ガス”送り込みと組み合わせれば、従来設計のキルンと比較して低減された焼成雰囲気内酸素レベルが得られる。

40

【 0 0 3 6 】

有機物放出領域の焼成雰囲気に導入されたフッ素を含まないガスは、体積にして約 20 %より少ない O_2 を含むものであることが好ましく、 O_2 が約 18 %より少ないことがさらに好ましい。この実施の形態において、フッ素を含まない低酸素ガス源は単に、燃焼生成物を再循環させて放出領域に戻すこと、すなわち燃焼生成物を吸い出し、冷却して、炭素質材料放出領域に再導入して戻すことからなっている。あるいは外部燃焼生成物源、すなわち燃焼生成物発生器を燃焼生成物の生成に用い、続いてこの燃焼生成物を放出領域に導入することもできる。

50

【 0 0 3 7 】

好ましい実施の形態において、フッ素を含まないガスは以下のようにして生成されてキルンに再導入される燃焼生成物を含む。キルンはキルンの燃焼生成物すなわち排気に、揮発及び／または不完全反応炭素質材料を未反応材料とともに含むことが知られている。これらの、放出された揮発及び／または不完全反応ないし未反応炭素質材料を含む燃焼生成物（ POC ）は、放出領域と実効的に通じる除排気煙道系統を介してキルンから取り除かれる。

【 0 0 3 8 】

ここで図 3 を参照すると、キルン及び除排気煙道系統及び POC をキルンの放出領域に再導入して戻すことができる再帰／配ガス系統が簡略に示される。特に POC は以下のようにして生成され送気される。放出された揮発及び／または不完全反応ないし未反応炭素質材料を含む POC または排気はキルンの炭素質材料放出領域 40 で生成されて排気煙道系統 42 に入り、排気ガス中に残るいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃焼するアフターバーナー 44 で排気ガスが処理される。処理された排気ガス／ POC は次いで再帰／配ガス系統 46 を介してキルンの炭素質材料放出領域に戻される。この再帰／配ガス系統 46 には POC ／排気ガスをキルンの放出領域 40 への再送気に適した温度まで冷却する熱交換機 48 が含まれる。再帰／配ガス系統 46 にはバイパス配管 50 並びに、 POC の、したがって最終的にキルンに送気される O_2 の、温度及び量を制御するためにそれぞれが用いられるエアブリーダー 52, 54 が含まれる。キルンに戻し導入される POC 中の酸素レベルを変えるためのその他の手段には以下の：（１）アフターバーナー燃焼空気を（過剰 O_2 50% まで）増加させて、キルンの有機物放出領域に最終的に導入される O_2 含有量の多い POC を生じさせる手段；及び（２）アフターバーナー燃焼空気にある量の N_2 を含ませて、キルンの放出領域に再導入される O_2 レベルを低下させる手段が含まれる。最後に、 POC ／排気は前述の配ガス系統を介してキルンの放出領域に送気することができ、フッ素を含まない低酸素濃度ガスの主供給源または補助供給源のいずれにもなることができる。

【 0 0 3 9 】

フッ素を含まない低酸素ガスは少なくとも約 95% の窒素を含むことが好ましい。この実施の形態において、窒素源は、必要であり望ましい 95% の窒素を含有するガスをつくるように必要量の酸素及びその他の不純物を除去する隔膜を通して流される圧縮空気源を含む。窒素源の別の実施の形態は液化圧縮窒素ガス系統を含む。

【 0 0 4 0 】

用いられるフッ素を含まない低酸素ガス源に関わらず、炭素質材料の一部放出の間は、体積にして約 12% より少ない O_2 、好ましくは約 10% より少ない O_2 を含む放出領域内焼成雰囲気を得られるような速度でガスを導入する必要がある。

【 0 0 4 1 】

上記の初期炭素質材料放出焼成フェーズの後、生セラミック素地はさらに主結晶相がコーゼライトである焼成ハニカム体への生セラミックハニカム構造体素地の転化を開始し十分に達成するに足る時間と温度をもって従来通りに焼成される。セラミック材料がコーゼライト含有セラミックからなる場合には一般に 1340 ~ 1450 の範囲の温度が上記目的に適している。

【 0 0 4 2 】

本発明は、本発明を実施するための現在好ましい方法を説明することのみを意図した、以下の詳細な実施例を参照することによりさらによく理解できる。

【 0 0 4 3 】

実施例

1 例は対照焼成実験である、別々の 3 例の焼成実験を行った。コーゼライト含有セラミック体の製造に適した 2 種のセラミックバッチ、バッチ 1 及びバッチ 2 を作成した。これら 2 種のバッチはそれぞれ、成分（無機物）並びに、標準的なトンネルキルン焼成法では一般に問題をおこすことがわかっている、すなわちウエア製造で容認できないクラック

10

20

30

40

50

発生比率を示す結果に終わりやすい、ある量の炭素質材料、結合剤、可塑剤及び滑剤を含む従来通りのクレイ - タルク - アルミナバッチからなる。バッチ 1 は 90.3% の無機物及び 9.7% の有機物を含み、一方バッチ 2 は 91.8% の無機物及び 8.9% の有機物を含む（いずれも重量部）。それぞれの焼成実験について前記 2 種のバッチのそれぞれを十分に混合して均質バッチを形成した。

【0044】

それぞれのバッチはドライバッチ材料から別々に作成した。ドライバッチに全バッチ重量の約 31% の量の水を加えた後、得られたウェットバッチを均質なバッチを得るのに十分な時間をかけてリトルフォード (Littleford) ミキサーで混合した。混合バッチのそれぞれを、直径 4.16 インチ (約 105.7 mm)、長さ 4.5 インチ (約 114.3 mm)、600 セル/平方インチ (約 93 セル/cm²) でセル壁体厚が 4 ミル (約 0.102 mm) のハニカム基体に押出成形した。

【0045】

別々の 3 例の焼成実験、焼成実験 1 ~ 3 を行った。焼成実験 1 及び 2 には、炭素質材料放出領域雰囲気への窒素に富んだガスの導入を含めた。対照のための焼成実験 3 では炭素質材料解放領域へのガス導入を行わず、すなわち標準的な高酸素焼成雰囲気とした。表 I は、議論を容易にするためにキルンを 15 の番号付き区域に分けて (図 2 参照)、焼成実験 1 及び 2 における窒素に富んだガスの (1 時間あたりの立方フィート単位 (cfh) 及び立方メートル単位 (m³/h) の) 導入量を示す。導入された窒素に富んだ雰囲気ガスは 97.0% の窒素を含むガスであり、大気を隔膜式酸素分離器に通して生成した。窒素に富んだ導入ガスはキルンの：(1) 前室に配した簡単なノズルを介して前室に；(2) 台車下に配したノズルを介して区域 2 及び 3 に；(3) クラウン (crown) ファンに配した天井ノズルを介して区域 5 に；及び (4) 天井に配した簡単なノズルを介して区域 6 ~ 12 に供給した。

【0046】

【表 1】

表 1

窒素導入部	焼成実験 1: 窒素導入量		焼成実験 2: 窒素導入量	
	(cfh)	(m ³ /h)	(cfh)	(m ³ /h)
前室	10,000	283.2	10,000	283.2
台車下 - 区域 2 及び 3	0	0	5,000	141.6
天井 - 区域 5	4,000	113.3	4,000	113.3
天井 - 区域 6	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 7	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 8	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 9	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 10	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 11	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 12	2,000	56.6	2,000	56.6

3 例の焼成実験のそれぞれにおいて、バッチ 1 の生ハニカム素地 90 個及びバッチ 2 の生ハニカム素地 90 個を個別の支持体の上に置き、キルン台車を一杯にするのに十分な数の“ダミー”ウエア体とともにキルン台車に載せた。それぞれの焼成実験において、6 ~ 10 台のキルン台車に載せたウエアを一定の間隔でキルンを通過させた。それぞれの焼成実験において、ウエア品質に関係する、暴露酸素含有量及び設定温度からの温度変化をモニタしながら、台車 1 台毎に焼成サイクルを受けさせた。

【0047】

従来の焼成（実験３）で見られるレベルと比較したクラック低減率を、モニタしたキルン台車のそれぞれの焼成体を目視検査してチェックした。表ⅠⅠは、本発明に従う２種の焼成実験のそれぞれについて実験３と比較したウエアクラック低減比率を示す。表ⅠⅠの結果を見れば明らかに、いずれも炭素質材料放出領域への窒素に富んだ雰囲気ガスの導入を取り入れている焼成実験１及び２で作成した焼成セラミックハニカム体ではクラックの入った焼成セラミックハニカム体の比率がかなり低くなっている。

【００４８】

【表２】

表Ⅱ

クラック低減率		
	焼成実験 #1	焼成実験 #2
バッチ 1	85%	88%
バッチ 2	99%	78%

10

上述したようにクラック軽減、すなわちクラックの入ったセラミック体の比率の減少は、おそらく炭素質材料放出において一般に生じる発熱反応の抑制によると考えられる。焼成実験１～３のそれぞれについて、検査されたウエアを載せたキルン台車は設定温度からの温度変化、すなわち発熱量の尺度がモニタされていた。表ⅠⅠⅠは３種の実験のそれぞれにおいて、放出領域の主部である区域３～５（区域の位置については図２を参照のこと）を各キルン台車が通過しているときの各台車の温度変化を示す。それぞれの区域で測定された温度は、クラウン温度（ T_1 ）、左壁温度（ T_2 ）及び右壁温度（ T_3 ）である。

【００４９】

【表３】

表Ⅲ

		焼成実験 #1			焼成実験 #2			焼成実験 #3		
区域番号	設定温度 (°C)	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
3	146				110	168	145	273	241	266
4	200				172	221	178	288	260	275
5	249	243	253	246	249	249	235	285	265	255

30

表ⅠⅠⅠを見れば、上記の発熱反応抑制がおこっていることは明らかである。すなわち、焼成実験３の区域３～５の温度はかなり高く、よってこの対照焼成実験における実質的な発熱反応の発生を示しているが、（窒素に富んだガスを放出領域に導入した）焼成実験１及び２に対して区域３～５で測定された温度は設定温度の比較的近くにとどまっている。図４は、焼成実験２及び３における設定温度からの温度変化を比較して、上記効果をさらに明確に示している。

【００５０】

上で詳述したように、上記の発熱反応抑制及びこれに続く温度差減少という考え方は、焼成雰囲気中の O_2 が、本実施例では窒素である、フッ素を含まない低酸素ガスで置換または希釈された結果として理論付けられる。表ⅠⅤは、３例の焼成実験のそれぞれの期間に炭素質材料放出区域（１～１０）のそれぞれに存在する酸素の平均比率を示す。これらの酸素レベルは検査されたウエアが区域１～１０を通過したときに存在していた酸素含有量を表わしている。表ⅠⅤを見れば、標準的な焼成実験３に比べて、窒素に富んだ雰囲気ガスの導入を組み入れた２例の焼成実験では放出区域１～１０を通して酸素含有量が減少していることが明らかである。すなわち、焼成実験１及び２の放出領域焼成雰囲気は取り除

40

50

かれるべき有機物との反応に利用できる O_2 量が減少していることが示されている。窒素導入の上記酸素減少効果は、焼成実験 1 及び 2 の酸素含有量を焼成実験 3 の酸素含有量と比較した図 5 によりさらに明確に示される。

【 0 0 5 1 】

【表 4】

表 IV

区域番号	焼成実験 #1 $O_2\%$	焼成実験 #2 $O_2\%$	焼成実験 #3 $O_2\%$
1	14.2	12.9	20.1
3	13.2	12.0	19.0
5	11.3	10.1	16.9
7	9.5	8.4	15.0
9	11.8	11.1	15.8
11	12.6	12.0	15.0
13	13.8	13.8	14.2
15	12.8	12.8	13.2

10

発熱反応抑制効果を実効的に開始するために必要な、上記実施例では窒素であるフッ素を含まない低酸素ガスの濃度は、組成、セラミック体の寸法及び形状、ウエア荷重、並びにセラミック体がもつセル壁体寸法及びセル数、さらにキルン形状及び用いられる焼成スケジュールを含む多くの要因にしたがって変わるであろう。よって、発熱反応抑制効果を開始するのに必要な焼成雰囲気要求されるフッ素を含まない低酸素ガス濃度は、それぞれのセラミック / キルン系について経験的に定められなければならない。

20

【 0 0 5 2 】

上記説明から明らかなように、本発明のセラミックハニカム構造体の成形及び焼成プロセスに従って炭素質材料放出領域にフッ素を含まない低酸素ガスを導入することにより、放出領域の酸素含有量が低減され、よって炭素質材料の放出に一般にともなう発熱反応の発生が抑制される。すなわち、本発明に従って成形され焼成されたセラミックハニカム構造体は、熱変形及び温度起因クラックのない焼成セラミック構造体の製造にはるかに適している、セラミック体の内側部分と外側部分との間の温度差を示す。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来の焼成方法で成形され焼成されるセラミックハニカム構造体のコアと表層との間の温度差を示すグラフである

【図 2】 本発明に従うセラミックハニカム構造体を焼成するプロセスの実施に適して用いることができるトンネルキルン装置を示す略図である

【図 3】 本発明に従うセラミックハニカム構造体を焼成するためにプロセスに用いるための排気煙道シテムの略図である

【図 4】 セラミックハニカム構造体を焼成するための本発明のプロセスの炭素質材料放出により生じる発熱反応と標準的な焼成プロセスでの発熱反応とを比較するグラフである

40

【図 5】 セラミックハニカム構造体を焼成するための本発明のプロセスの炭素質材料放出中の酸素濃度と標準的な焼成プロセスでの酸素濃度とを比較するグラフである

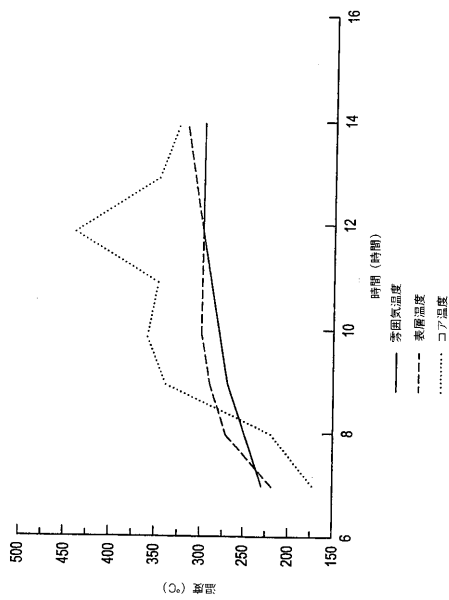
【符号の説明】

- 1 0 トンネルキルン
- 1 2 炭素質材料放出領域
- 1 4 前室領域
- 1 6 , 1 8 , 2 0 , 2 2 , 2 4 配ガスコンジット
- 2 6 燃焼バーナー
- 4 0 有機物放出領域

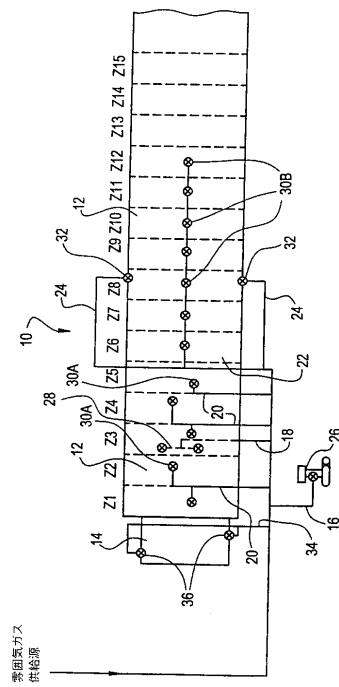
50

- 4 4 アフターバーナー
4 6 熱交換機

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ゲオルギユ, トゥダー シー
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 ウィロー ドライヴ 2
9
- (72)発明者 ハイunkル, トーマス エス
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 6 9 0 1 ウェルズボロ ボックス 2 5 0 ビー アールア
ール 2
- (72)発明者 オリヴァー, デイヴィッド エル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 2 1 キャンプベル ディー ロード 7 7 2 1
- (72)発明者 スペッツァリス, マーク エイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 1 パイン シティー コームズ ヒル ロード 2
5 6
- (72)発明者 ウィット, クリストファー エス
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 2 ビーヴァー ダムズ キャットリン ヒル ロー
ド 2 0 4

審査官 押見 幸雄

- (56)参考文献 特開昭61-083689(JP, A)
特開平02-097472(JP, A)
特開平10-167854(JP, A)
特開平06-094369(JP, A)
特開平04-031372(JP, A)
特開平07-090319(JP, A)
特開昭63-210593(JP, A)
特開昭55-144474(JP, A)
特開平01-203273(JP, A)
特表平09-502012(JP, A)
特開平02-192464(JP, A)
特開平09-188569(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/64
C04B 35/16
B28B 11/00-19/00
F27B 9/04
F27B 9/24
B01J 35/04
C04B 38/00
C04B 38/06