(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6025816号
(P6025816)

(45)発行日　平成28年11月16日(2016.11.16)　(24)登録日　平成28年10月21日(2016.10.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 38/00	(2006.01)	C04B	38/00	303Z
C04B 35/18	(2006.01)	C04B	38/00	304Z
B01J 32/00	(2006.01)	C04B	35/18	ZABZ
B01J 21/06	(2006.01)	B01J	32/00	
B01J 37/08	(2006.01)	B01J	21/06	A

請求項の数 9　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-502769 (P2014-502769)
(86)(22)出願日　平成24年3月29日 (2012.3.29)
(65)公表番号　特表2014-514235 (P2014-514235A)
(43)公表日　平成26年6月19日 (2014.6.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/031053
(87)国際公開番号　WO2012/135401
(87)国際公開日　平成24年10月4日 (2012.10.4)
審査請求日　平成27年3月19日 (2015.3.19)
(31)優先権主張番号　61/468,644
(32)優先日　平成23年3月29日 (2011.3.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100104282
弁理士　鈴木　康仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔質ムライト－チアライト複合体を作製するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

散在し結合された針状ムライトおよびチアライト結晶を含む多孔質複合セラミックボディであって、針状ムライト結晶が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の２５から９５重量％を構成し、チアライト結晶が該セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の５から７５重量％を構成し、その他の結晶質セラミック材料が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の０から５重量％を構成する、多孔質複合セラミックボディ。

【請求項２】

５℃／分の速度でサンプルを加熱することにより測定したとき、２０から８００℃の温度範囲にわたって１．０から５．０ｐｐｍ／℃のＣＴＥを有する、請求項１に記載の複合セラミックボディ。

【請求項３】

チアライトがチタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム鉄、またはチタン酸アルミニウム希土類である、請求項１または２に記載の複合セラミックボディ。

【請求項４】

結晶質セラミック相が、針状ムライトを４０から８０重量％、およびチアライトを１５重量％から６０重量％含有する、請求項１から３のいずれか１項に記載の複合セラミックボディ。

【請求項５】

請求項１から４のいずれか１項に記載の多孔質複合セラミックボディを形成するための

方法であって：
（ａ）アルミニウム、ケイ素、およびチタン原子の１つまたは複数の供給源を含有するグリーンボディを形成するステップと；
（ｂ）グリーンボディの一部をフルオロトパーズに変換するのに十分な温度で、気状フッ素供給源の存在下、グリーンボディを加熱するステップと；
（ｃ）フルオロトパーズが分解して、針状ムライトの他に１種または複数のチタン化合物および１種または複数のアルミニウム化合物を含有する多孔質針状ムライトボディが形成されるような条件下、グリーンボディを８５０℃から１２５０℃の温度でさらに加熱するステップと；
（ｄ）（１種または複数の）チタン化合物の少なくとも一部および（１種または複数の）アルミニウム化合物の少なくとも一部を反応させてチアライトを形成しかつ針状ムライト－チアライト複合ボディが生成されるように、前記多孔質針状ボディを１４５０から１７５０℃の温度で焼成するステップと
を含む方法。
【請求項６】
ステップ（ａ）で形成されたグリーンボディが酸化鉄を含有する、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
ステップ（ａ）で形成されたグリーンボディが、ケイ素原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも１．５モルと、それに加えてチタン原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも２モル含有する、請求項５又は６に記載の方法。
【請求項８】
ステップｄ）のステップが、前記ボディを１１００℃に加熱し、次いで前記ボディを５から１００℃／時の速度で１１００℃から加工温度にさらに加熱することによって行われる、請求項５から７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
ステップ（ｃ）で形成された多孔質針状ムライトボディが、前記ボディ中の結晶質材料の重量に対してチアライトを３重量％未満含有する、請求項５から７のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０１１年３月２９日に出願された米国仮出願第６１／４６８，６４４号の優先権を主張する。
【０００２】
本発明は、多孔質ムライト－チアライト複合ボディを作製するための方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
針状ムライトは、高アスペクト比の針の形をとる。これらの針の塊は、高表面積で高度に多孔質の構造である。針状構造は、非常に有益な、機械的強度と高空隙率との組合せをもたらす。針状ムライトは、優れた耐高温性も有する。この性質の組合せにより、針状ムライトハニカムには、発電装置から放出された排ガスをフィルタにかけて煤を除去するための微粒子トラップとしての用途がある。発電装置は、可動式でも固定式でもよい。可動式発電装置の例は、ディーゼルエンジンなどの内燃機関である。固定式発電装置は、電気および／または水蒸気発生ユニットを含む。多孔質針状ムライトボディは、自動車用触媒コンバータ内での貴金属用支持体などの、触媒支持体としても有用である。
【０００４】
多孔質針状ムライトボディを製造する、都合の良い方法は、アルミニウムおよびケイ素原子の供給源を含有する「グリーンボディ」から始まる。フッ素供給源の存在下で加熱することにより、近似化学式$Al_2(SiO_4)F_2$を有するフルオロトパーズ化合物が形

成される。次いでフルオロトパーズは、熱分解することにより、近似化学式$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$を有するムライトを形成する。このように形成されたムライト結晶は、相互接続された一塊の針の形をとる。針は通常、３から４０ミクロンの間の直径を有する。相互接続された針は、細孔がボディの体積の４０から８５％を構成している多孔質構造を形成する。このような手法は、ＷＯ９０／０１４７１、ＷＯ９９／１１２１９、ＷＯ０３／８２７７３、およびＷＯ０４／９６７２９に記載されている。

【０００５】

針状ムライトは、主に、２０～８００℃の温度範囲で１℃当たり約５．２ｐｐｍ（５．２×１０$^{-6}$℃$^{-1}$）というその比較的高い熱膨張係数により、微粒子フィルタおよび触媒支持体などの適用例で望まれるよりも、いくらか低い耐熱衝撃性を有する。熱再生中、いくつかの発電装置の動作において使用される針状ムライトボディは、何分間または何秒間でも、何百度（℃）になる温度上昇を経験する可能性がある。不十分な耐熱衝撃性は、しばしばこれらの条件下で亀裂を引き起こす。この問題は、フィルタの設計を通していくらか改善することが可能である。しかしより望ましい手法は、高空隙率および良好な機械的完全性など、他の望ましい属性を維持しながら、セラミックの材料の性質に焦点を当てることによって、耐熱衝撃性を向上させることである。

【０００６】

ムライトと、ムライトよりも低い熱膨張係数を有する別のセラミック材料との複合体を形成する、様々な試みがなされてきた。

【０００７】

即ち、例えばムライト－コーディエライト複合体が、ＵＳＰ５，０７９，０６４、ＥＰ０１６４０２８、ＵＳ５，０４５，５１４、およびＵＳＰ５，４０７，８７１に記載されている。これらの参考文献に記載されている複合体は、ゾル－ゲルまたは焼成手法を使用して作製され、針状ムライトを生成しない。これらのボディの空隙率は、一般に、フィルタ処理および触媒支持体に適用するのに十分高くなく、針状ムライト構造に典型的な機械的強度と高空隙率との組合せが実現されない。ＷＯ２０１０／０３３７６３には、針状ムライトとコーディエライトとの複合体を作製するための方法が記載されている。そのプロセスでは、針状ムライトボディを、ケイ素およびマグネシウム原子の供給源の存在下で焼成して、針状ムライト単独の場合よりも低い線膨張係数を有する複合体を形成する。針状ムライトそのものは、マグネシウム原子の供給源の存在下で形成され、次いで焼成されて、複合体を生成してもよい。この手法は、良好な機械的強度および低い熱膨張係数を有する高空隙率複合体を生成することができる。

【０００８】

調査された別の複合体材料は、ムライト－チタン酸アルミニウム複合体である。チタン酸アルミニウムは、高異方性熱膨張（即ち、結晶軸に沿って広く異なる膨張）を示す。これは、大きなチタン酸アルミニウム結晶内で内部応力を引き起こし、その結果、材料が生成される焼成温度から冷却されるときに微小亀裂が生じると考えられる。微小亀裂は、全体的に低い熱膨張係数に関与し、その結果、良好な耐熱衝撃性に関与し、これは望ましいものであるが、機械的強度が低いという欠点にも繋がる。したがって、ムライトとの複合体を形成することにより、チタン酸アルミニウムハニカムの機械的強度を増大させる様々な試みがなされてきた。ＵＳＰ４，８５５，２６５、ＷＯ２００４／０１１１２４、ＷＯ２００６／００２１３０８、およびＵＳＰ７，０７１，１３５は全て、この手法を具体化している。いずれの場合も複合体は、アルミニウム、ケイ素、およびチタン原子（場合によっては鉄または希土類原子も）を含有する酸化物前駆体の混合物を焼成することによって形成される。このプロセスは、針状ムライトを生成しない。したがって空隙率は、犠牲ポロゲンの使用および／または大きな粒度の前駆体の使用を通して複合体に与えられる。前述のように、この手法を使用して高空隙率、高度に相互接続された細孔、適切な機械的強度、および耐熱衝撃性を有する複合体を得ることは難しい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】
高空隙率、良好な機械的強度、および低い線熱膨張係数（ＣＴＥ）の有用な組合せを有する針状ムライトボディを提供することが求められている。そのような多孔質針状ムライトボディを調製することができる方法も求められている。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明は、一態様では、散在し結合された針状ムライトおよびチアライト結晶を含む多孔質複合セラミックボディであって、針状ムライト結晶が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の２５から９５重量％を構成し、チアライト結晶がセラミックボディ中の結晶質セラミック材料の５から７５重量％を構成し、その他の結晶質セラミック材料が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の０から５重量％を構成する、多孔質複合セラミックボディである。
【００１１】
結晶質セラミック材料は、好ましくは複合セラミックの少なくとも５０重量％、より好ましくは少なくとも７５重量％を構成する。セラミックボディは、好ましくは、その形態が少なくとも部分的に針状である。
【００１２】
本発明を目的に、「チアライト」という用語は、結晶質チタン酸アルミニウム（近似実験式Al_2TiO_5、または等価的にAl_2O_3・TiO_2）、ならびに結晶質チタン酸アルミニウム鉄（iron aluminum titanates）および結晶質チタン酸アルミニウム希土類（rare earth aluminum titanates）であって鉄および／または希土類金属原子を結晶質構造内に含有するものを意味するのに使用される。
【００１３】
Fe^{3+}原子は、チタン酸アルミニウム結晶格子内のアルミニウム原子の代わりに用いることができる。Fe_2TiO_5（擬板チタン石）はチタン酸アルミニウムと同形であり；これらの材料は共に、同じ空間群内でかつ類似の格子寸法で結晶化する。したがってAl_2TiO_5－Fe_2TiO_5の固溶体を形成することができる。本発明を目的に、結晶質チタン酸アルミニウム鉄（iron aluminum titanates）は「チアライト」であると考えられる。これらのチタン酸アルミニウム鉄（iron aluminum titanates）は、結晶格子中のAl^{3+}イオンの一部がFe^{3+}イオンに置き換えられたチタン酸アルミニウム、あるいは固体Al_2TiO_5－Fe_2TiO_5溶液と見なすことができる。チアライトがチタン酸アルミニウム鉄（iron-aluminum titanates）である場合、チアライトは、アルミニウム原子１モル当たり鉄原子を約０．３３モル以下含有することが好ましい。より好ましい量は、アルミニウム原子１モル当たり鉄が０．０２から０．２５モルであり、さらにより好ましい量は、アルミニウム原子１モル当たり鉄が０．０２５から０．１モルである。
【００１４】
同様に、結晶質チタン酸アルミニウム希土類（rare earth aluminum titanates）も、本発明を目的に「チアライト」であると考えられる。これらのチタン酸アルミニウム希土類（rare earth aluminum titanates）は、アルミニウム原子の一部が希土類金属原子に置き換えられたAl_2TiO_5材料、あるいは固体Al_2TiO_5－RE_2TiO_5溶液（式中、「ＲＥ」は希土類金属原子を指す。）と見なすことができる。チアライトが希土類原子を含有する場合、チアライトは、アルミニウム原子１モル当たり希土類原子を約０．３３モル以下含有することが好ましい。より好ましい量は、アルミニウム原子１モル当たり希土類原子が０．０２５から０．１モルである。
【００１５】
いくつかの実施形態では、針状ムライト結晶は、複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の４０から８０重量％を構成し、チアライト結晶は１５重量％から６０重量％を構成する。その他の実施形態では、針状ムライト結晶は、複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の５０から８０重量％を構成し、チアライト結晶は２０重量％から５０重量％を構成する。さらにその他の実施形態では、針状ムライト結晶は、複合セラミッ

クボディ中の結晶質セラミック材料の６５から８０重量％を構成し、チアライト結晶は１５重量％から３５重量％を構成する。

【００１６】

その他の結晶質セラミック材料は、存在するとしても、好ましくは結晶質セラミックボディの重量の２％以下を構成する。そのようなその他の結晶質材料は、例えば、クリストバライトもしくはトリジマイトなどの様々な形態のシリカ、サファーリンおよびスピネルなどの不完全反応の生成物、残留TiO_2、またはチタンのその他の酸化物などを含んでいてもよい。結晶質シリカ相、特にクリストバライトは、一般に望ましくない。クリストバライトは、２００～２５０℃の範囲で、体積膨張を伴う結晶質相転移を遂げる。これは複合体のＣＴＥを増大させ、したがって材料の耐熱衝撃性を低減させる可能性がある。最も好ましくは、複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料は、１パーセント以下、特に０．５％以下で、クリストバライト、スピネル、およびサファーリンのそれぞれを含む。

【００１７】

複合体の結晶質成分（針状ムライトおよびチアライトを含む。）の存在および相対的な割合は、粉末Ｘ線回折法を使用して決定することができる。コバルトまたは銅Ｘ線源が適切である。サンプルは、信号強度を向上させるため、必要に応じて回転させてもよい。針状ムライト、チアライト、およびその他の結晶質材料の存在に関する定性分析は、Ｘ線回折パターンを公知の材料のパターンに一致させることにより、都合良く行われる。Ｊａｄｅ Ｖｅｒｓｉｏｎ９．３ソフトウェア（Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｄａｔａ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手可能）またはその均等物などの市販のソフトウェアパッケージが、そのような定性分析を都合良く行う。針状ムライト、チアライト、およびその他の結晶質材料の相対量を決定する定量分析は、例えばR. J. HillおよびC. J. Howard、J. Applied Crystallography 20、467(1987)に記載されているような、全パターンフィッティング定量分析法を使用して行うことができる。全パターンフィッティング定量分析は、Ｊａｄｅ Ｖｅｒｓｉｏｎ９．３ソフトウェア（Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｄａｔａ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手可能）または均等物などの市販のソフトウェアパッケージを使用しても行われる。

【００１８】

複合セラミックボディは、好ましくは複合セラミックボディの全重量の１０％以下、さらにより好ましくは５％以下を構成する、１つまたは複数の非晶質相を含有していてもよい。（１つまたは複数の）非晶質相には、結晶質材料を完全にまたは部分的に散在させることができる。

【００１９】

複合セラミックボディ中に散在している個々の針状ムライトおよびチアライト結晶は、典型的には、１mm以下の最大寸法を有することになり、いくつかの実施形態では、これらの結晶は５００μm以下、さらにより好ましくは１００μm以下の最大寸法を有する。個々の針状ムライトおよびチアライト結晶は、その少なくとも１つの寸法が、典型的には少なくとも１０nm、より好ましくは少なくとも５０nmになる。針状ムライトおよびチアライト結晶は、互いに直接結合されてもよく、または例えば非晶質相および／もしくは別の結晶質材料を通して間接的に結合されてもよい。いくつかの実施形態では、チアライト結晶の少なくとも一部が、針状ムライト粒界の間に位置付けられている。

【００２０】

複合セラミックボディはほとんどの場合、チアライト含量が非常に低いときを除き、針状ムライト単独よりも低い熱膨張係数（ＣＴＥ）を有する。ＣＴＥは一般に、チアライト含量の増大と共に低下する。複合セラミックボディのＣＴＥ値は、しばしば、２０から８００℃の温度範囲にわたって５ｐｐｍ／℃以下である。高チアライト含量では、ＣＴＥは、この範囲またはそれよりもさらに低い範囲にわたって１ｐｐｍ／℃程度に低くすることができる。いくつかの実施形態では、ＣＴＥは、２０から８００℃の温度範囲にわたって１．０から５．０ｐｐｍ／℃、２．０から５．０ｐｐｍ／℃、または３．０から５．０ｐ

ｐｍ／℃であってもよい。本発明の目的で、ＣＴＥは、その温度範囲にわたって５℃／分の速度で空気中で加熱されたときのサンプルの長さの変化を測定することによって、決定される。ＣＴＥは、Ｄｕ　Ｐｏｎｔモデル２９４０または等価のデバイスなどの膨張計を使用して測定される。

【００２１】

チアライト相の形成によるＣＴＥの大きな低減は非常に望ましいが、連続針状ムライト構造は出発材料として使用されまたは中間体として形成されるので、予期せぬことである。そのような連続構造へのチアライトの添加は、ＣＴＥが針状ムライト針構造の連続的性質により支配される可能性があると予測されたので、そのような場合にＣＴＥの有意な低減をもたらすことは予測されなかった。そのような連続ムライト針構造において針状ムライト結晶の表面にのみランダムに形成されるチアライトは、全体として複合体のＣＴＥにほとんど影響を及ぼさないと予測された。そのような構造では、その構造の予測される連続性に起因して、ＣＴＥが主に複合体の１つの成分により、即ち針状ムライト針構造により制御されるので、複合則（rule of mixtures）が当て嵌まると予測されなかった。代わりに、驚くべきことに、チアライトの一部は、針状ムライト粒界の間に、おそらくは個々の針状ムライト針の交点に集中して、少なくとも部分的に形成されるように見える。本発明は、任意の理論に限定されるものではないが、粒界の間に形成されるチアライトは、針状ムライト針構造の連続性を乱すことによってＣＴＥの低減に寄与することが考えられる。これは、出発時の針状ムライト構造の場合に比べて複合材料のＣＴＥが低減することを説明することができる。

【００２２】

本発明の別の利点は、針状ムライト中間体の多孔質および針様構造の多くが保持されることである。したがって、得られるセラミックボディは多孔質であり、ほとんどの場合は高度に多孔質であり、その空隙率は、水銀空隙率測定法により決定した場合におそらく３０から８５体積パーセント程度に及び、より典型的には４５から７５％または４８から６５％またはさらに４８から６０％に及ぶ。針状ムライトの針様形態は、ボディに保持される傾向があるが、針状の性質は、チアライト含量の増加と共に低下する傾向がある。複合体は、その高空隙率により、フィルタ処理および触媒支持体の適用例に有用である。

【００２３】

複合体は、等価の空隙率で、多孔質チアライト単独の場合よりも一般に高い機械的強度も有する。

【００２４】

本発明のさらに別の利点は、有意なレベルのチアライトを含有しない従来の針状ムライトボディの場合よりも、ボディの表面がより滑らかになる傾向があることであり、即ち、より少ない針状ムライト針が、ボディの表面から延びまたはボディの表面から平均してそれほど遠くない距離を延びる傾向があることである。この作用は、同等の空隙率でもしばしば見られ、したがって表面の滑らかさは空隙率を犠牲にして得るものではない。これは、突出する針が空気流を減少させることができ、逆に言えばフィルタの圧力降下を増大させることができるので、フィルタ適用例で非常に重要なものとすることができる。

【００２５】

本発明は、針状ムライト－チアライト複合ボディを生成するために、チタン原子の供給源の存在下、１４５０から１７５０℃の温度で針状ムライトボディを焼成するステップを含む、針状ムライト－チアライト複合ボディを形成するためのプロセスでもある。

【００２６】

針状ムライトボディは、事前に生成し、次いでアルミニウムおよびチタン原子の１つまたは複数の供給源と組み合わせ、焼成してボディを生成することができる。しかし、チアライト前駆体（即ち、チタン原子の供給源と、針状ムライトを生成するのに必要な量よりも過剰なアルミニウム原子の供給源）の存在下、針状ムライトボディを形成することが一般に好ましい。したがって、ある実施形態では、本発明は：

（ａ）アルミニウム、ケイ素、およびチタン原子の１つまたは複数の供給源を含有するグ

リーンボディを形成するステップと；
（ｂ）グリーンボディの一部をフルオロトパーズに変換するのに十分な温度で、気状フッ素供給源の存在下、グリーンボディを加熱するステップと；
（ｃ）フルオロトパーズが分解して、針状ムライトの他に１種または複数のチタン化合物および１種または複数のアルミニウム化合物を含有する多孔質針状ムライトボディが形成されるような条件下、グリーンボディを８５０℃から１２５０℃の温度でさらに加熱するステップと；
（ｄ）（１種または複数の）チタン化合物の少なくとも一部および（１種または複数の）アルミニウム化合物の少なくとも一部を反応させてチアライトを形成しかつ針状ムライト－チアライト複合ボディが生成されるように、多孔質針状ボディを１４５０℃から１７５０℃の温度で焼成するステップと
を含む、複合針状ムライト－チアライトボディを形成するためのプロセスである。
【図面の簡単な説明】
【００２７】
【図１】実施例４で記述される、本発明のセラミックボディの実施形態の顕微鏡写真である。
【図２】実施例４で記述される、本発明のセラミックボディの表面の一部の顕微鏡写真である。
【発明を実施するための形態】
【００２８】
本発明の好ましい実施形態では、複合体は、アルミニウム、ケイ素、およびチタンの１つまたは複数の供給源から少なくとも部分的に構成されるグリーンボディから形成される。チアライトがチタン酸アルミニウム鉄（iron aluminum titanate）またはチタン酸アルミニウム希土類（rare earth aluminum titanate）である場合、鉄および／または希土類の供給源も存在する。次いでグリーンボディを反応させて針状ムライトを形成し、さらに反応させて針状複合ムライト－チアライトボディを形成する。
【００２９】
アルミニウム供給源は、例えば、アルミニウムアルコキシドなどの有機アルミニウム化合物、アルミニウムハロゲン化物、硝酸アルミニウム、塩素酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどのカルボン酸アルミニウム、または好ましくは酸化アルミニウムであってもよい。アルミニウムの酸化物には、α－、δ－、η－、θ－、κ－、γ－、またはχ－形態を含めたアルミナ（実験式、近似的にAl_2O_3）の様々な結晶質形態のいずれか、ならびに天然に生ずるコランダムなどのアルミナ鉱物が含まれる。
【００３０】
ケイ素の供給源は、例えば、シロキサン化合物または酸化ケイ素とすることができる。ケイ素の酸化物には、結晶質シリカ（粉末石英など）、ヒュームドシリカ、および近似的にSiO_2の実験式を有するその他の二酸化ケイ素材料が含まれる。
【００３１】
チタン供給源は、例えば、硝酸チタン、塩素酸チタン、炭酸チタン、もしくはケイ酸チタン、酢酸チタンなどのカルボン酸チタン、チタンアルコキシド、チタンハロゲン化物、または酸化チタンであってもよい。チタンの酸化物には、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、高圧単斜晶バデレアイト様形態、および高圧斜方晶α－PbO_2様形態、ならびに単斜晶、正方晶、および斜方晶形態などの二酸化チタンの合成形態を含めた、実験式TiO_2の二酸化チタンのいずれかおよび全ての形態が含まれる。チタンの亜酸化物も有用であり、「亜酸化物」は、酸素原子とチタン原子との比が２：１未満であるチタン－酸素化合物を指す。そのような亜酸化物の例には、Ti_3O_5およびTi_4O_7などが含まれる。
【００３２】
適切な鉄供給源には、鉄ハロゲン化物、フッ化物、硝酸鉄、塩素酸鉄、炭酸鉄、ケイ酸

鉄、酢酸鉄などのカルボン酸鉄、鉄アルコキシドおよび、酸化鉄（ＩＩ）（ＦｅＯ、ウスタイト）、酸化鉄（ＩＩ、ＩＩＩ）（Fe_3O_4、マグネタイト）、酸化鉄（ＩＩＩ）（α－Fe_2O_3（ヘマタイト）、β－Fe_2O_3、γ－Fe_2O_3（マグヘマイト）、およびε－Fe_2O_3を含めたFe_2O_3）などの酸化鉄、ならびにその他の天然に生ずるまたは合成の酸化鉄が含まれる。

【００３３】

希土類酸化物の適切な供給源には、希土類元素の様々なハロゲン化物、硝酸塩、塩素酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、カルボン酸塩、アルコキシド、および酸化物が含まれる。希土類は、例えばＬａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｙｂ、Ｙ、およびＳｃ、ならびにこれらの２種以上の混合物であってもよい。

【００３４】

１種または複数の混合化合物（即ち、アルミニウム、ケイ素、チタン、鉄、および希土類金属から選択された少なくとも２個の異なる原子を含有する化合物）が存在していてもよく、存在する場合には、対応する元素のそれぞれの供給源の全てまたは一部を形成することができる。したがって例えば、水和ケイ酸アルミニウムなどの単一材料が、アルミニウムの酸化物に関する要件の全てまたは一部、およびケイ素の酸化物に関する要件の全てまたは一部を満たしていてもよい。そのような水和ケイ酸アルミニウムの例には、様々なクレー、ムライト、および様々なゼオライトが含まれる。チタン酸アルミニウムは、アルミニウムの酸化物に関する要件の全てまたは一部、およびチタンの酸化物に関する要件の全てまたは一部を満たしてもよい。チタン酸鉄アルミニウム（aluminum iron titanate）またはチタン酸希土類アルミニウム（aluminum rare earth titanate）は、アルミニウムの酸化物に関する要件の全てまたは一部、チタンの酸化物に関する要件の全てまたは一部、および鉄または希土類金属の酸化物に関する要件の全てまたは一部を満たしてもよい。イルメナイト（$FeTiO_3$）は、鉄とチタンの両方の供給源として使用することができる。

【００３５】

１つの有用なグリーンボディは、アルミナ、シリカならびに、二酸化チタンおよびチタン酸アルミニウムの少なくとも１種を含有する。別の有用なグリーンボディは、ムライトならびに、二酸化チタンおよびチタン酸アルミニウムの少なくとも１種を含有する。いずれの場合もグリーンボディは、鉄の酸化物および／または少なくとも１種の希土類酸化物をさらに含有していてもよい。

【００３６】

さらに別のグリーンボディは、少なくとも部分的にか焼されたアルミナ、タルク、二酸化チタン、ならびに任意選択で酸化鉄および／または１種もしくは複数の希土類酸化物であってもよい、少なくとも１種のアルミノシリケートクレー（例えば、ボールクレーなど）を含む。特に好ましい実施形態では、グリーンボディは、新鮮なボールクレー、か焼クレー、アルミナ、タルク、二酸化チタン、ならびに任意選択で、酸化鉄および／または１種もしくは複数の希土類酸化物を含有する。

【００３７】

グリーンボディ中の出発材料の比は、生成物に望まれる針状ムライトおよびチアライトの相対的な割合に依存する。これらの割合は、主に（１）出発ボディ中のケイ素原子のモル数とチタン原子のモル数との比、および（２）グリーンボディが最終的な複合ボディに加工されたときにチアライト形成反応が終了する程度によって決定される。

【００３８】

理論的に、ケイ素およびチタン原子（共に、酸化物の形をとる。）を約０．２８：１のモル比で含有するグリーンボディは、針状ムライトおよびチアライトを２５：７５の重量比で含有する複合ボディを生成することになる。この推測は、十分な（１つまたは複数の）アルミニウム供給源（および、チタン酸鉄アルミニウム（aluminum iron titanate）またはチタン酸希土類アルミニウム（aluminum rare earth titanate）が形成される場合には鉄または希土類の供給源）が存在し、出発材料の全てが針状ムライトおよびチアライト

に変換されることを前提とする。ケイ素およびチタン原子を理論上約１６．５：１のモル比で含有するグリーンボディは、同じ前提で、針状ムライトおよびチアライトを９５：５の重量比で含有する複合ボディを生成することになる。ケイ素：チタンのモル比、０．５６：１、０．８５：１、および３．４：１は理論上、針状ムライトおよびチアライトをそれぞれ４０：６０、５０：５０、および８０：２０の重量比で生成する。

【００３９】

しかし、反応は、出発材料の組成に基づいて、予測されるよりも少ないチアライトをしばしば生成することが見出された。これは、１つまたは複数のチタン含有ガラス質相の形成に起因する可能性がある。一部のチタンはプロセス中に反応して、ボディから逃げる気状化学種を形成することも可能である。例えば、酸化チタンはSiF_4と反応して、TiF_4を生成してもよく、このTiF_4は反応条件下で気状であり、したがってチタンの損失が生じる可能性があり、それに相応してボディ内に形成されるチアライトの量が減少する可能性がある。しかし、気状化学種の形成によるチタンの損失は、小さいと考えられる。

【００４０】

したがって、グリーンボディは、所与の目標とされるチアライト含量を得るのに理論上必要とされるよりも多くの（１つまたは複数の）チタン供給源を含むことが一般に好ましい。グリーンボディ中のケイ素原子とチタン原子との適切なモル比は、約０．２５：１から約１５：１である。より好ましいモル比は、０．５：１から３：１である。以前のように、ケイ素およびチタンは、好ましくは酸化物の形で提供される。

【００４１】

（１つまたは複数の）アルミニウム供給源は、好ましくは、ケイ素原子およびチタン原子の量に対して少なくとも化学量論量でグリーンボディ中に存在する。化学量論量は、ケイ素原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも１．５モルと、それに加えて、チアライトがチタン酸鉄アルミニウム（aluminum iron titanate）もしくはチタン酸希土類アルミニウム（aluminum rare earth titanate）である場合にはチタン原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも１．５モル、またはチアライトがチタン酸アルミニウムである場合にはチタン原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも２．０モル提供するのに十分な量である。どのような場合も、グリーンボディは、ケイ素原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも１．５モルと、それに加えて、チタン原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも２モル含有する（好ましくは酸化物の形で）ことが好ましい。過剰なアルミニウム原子がグリーンボディに存在することが、より好ましい。

【００４２】

（１つまたは複数の）鉄供給源は、存在する場合には、一般にグリーンボディ中にチタン原子１モル当たり鉄原子を最大０．３３モル、より好ましくは０．０２から０．２５モル、さらにより好ましくは０．０２５から０．１モルもたらす量で存在する。

【００４３】

（１つまたは複数の）希土類供給源は、存在する場合には、一般にグリーンボディ中にチタン原子１モル当たり希土類原子を最大０．３３モル、より好ましくは０．０２５から０．１モルもたらす量で存在する。

【００４４】

様々なアルミニウム、ケイ素、およびチタン酸化物の供給源は、存在し得るあらゆる液体、有機材料、およびポロゲンを除いて、グリーンボディの５５から約１００重量パーセント、好ましくは８０から９９重量パーセントを構成する。

【００４５】

グリーンボディは、焼結助剤などの様々なその他の材料、天然クレー出発材料中にしばしば存在するような様々な不純物、またはＣａ、Ｎａ、Ｋ、Ｂ、もしくはＹの１種もしくは複数の酸化物、または空気中で加熱されると酸化物を形成する前述の１種もしくは複数の化合物を含有していてもよい。酸化物ではない場合、化合物は、例えば塩化物、フッ化物、硝酸塩、塩素酸塩、炭酸塩、もしくはケイ酸塩、または酢酸塩などのカルボン酸塩で

あってもよい。化合物がケイ素（ケイ酸塩など）を含有する場合、化合物により提供されるケイ素の量は、グリーンボディ中のアルミニウム－ケイ素の比およびチタン－ケイ素の比を計算するのに考慮されるべきである。使用される場合、化合物は適切には、存在し得るあらゆる液体、有機材料、およびポロゲンを除いて、グリーンボディの重量の少なくとも０．０１、好ましくは少なくとも０．１、より好ましくは少なくとも０．５、さらにより好ましくは少なくとも１パーセントを構成する。グリーンボディの重量の１２パーセント程度を構成してもよいが、好ましくは、存在し得るあらゆる液体、有機材料、およびポロゲンを除いて、グリーンボディの重量の最大１０、より好ましくは最大約５、さらにより好ましくは最大２パーセントを構成する。

【００４６】

結合剤は、グリーンボディが焼成されるまで出発材料の粒子を一つに結合するのを助けるため、その他の材料と共に混合することができ、好ましくは混合される。結合剤は、適切には、水または何らかの他の溶媒に溶解し得る有機ポリマーである。好ましいタイプの結合剤は、水溶性有機ポリマーであり、特にメチルセルロースなどのセルロースエーテルである。一般に結合剤は、グリーンボディの重量の約１から約１０パーセントを構成してもよい。より好ましい量は、約２から８重量パーセントである。

【００４７】

グリーンボディは、１種または複数のポロゲンを含有していてもよい。ポロゲンは、気状の燃焼または分解生成物を生成するための加熱ステップの条件下で燃焼しまたは熱分解する（好ましくは、１１００℃以下の温度で）、微粒子材料である。好ましいポロゲンは、炭素または黒鉛粒子を含む。上述の粒度を有する炭素および黒鉛粒子は、多くの供給元から市販されている。炭素および黒鉛粒子の１つの適切な供給元は、Ａｓｂｕｒｙ Ｃａｒｂｏｎｓ，Ｉｎｃ．、Ａｓｂｕｒｙ、Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙである。炭素または黒鉛粒子は、好ましくは少なくとも８０重量％、より好ましくは少なくとも９０重量％、さらにより好ましくは少なくとも９５重量％、さらにより好ましくは少なくとも９８重量％の炭素含量を有する。

【００４８】

グリーンボディは、実質的に最終部分に必要な形状および寸法で形成される。

【００４９】

グリーンボディは、出発材料の混合物を形成し、それを成形することによって作製される。グリーンボディは、任意の適切な方法を使用して調製することができる。湿式または乾式法を使用することができる。湿式法が好ましい。湿式法では、水または有機液体などのキャリア液体を出発材料とブレンドして、粘性のパテまたはペーストを形成し、これを押出成形または成型技法により加工することができる。アルコール、グリコール、ケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、カルボン酸、カルボン酸塩化物、アミド、アミン、ニトリル、ニトロ化合物、硫化物、スルホキシド、およびスルホンなどが適切なキャリア液体であるが、水が最も好ましい。キャリア流体の量は、より多くの量のキャリア流体がグリーンボディの体積のより多くを占有するので、複合体の空隙率に影響を及ぼす可能性がある。キャリア流体が除去されると、キャリア流体によってかつて占有された空間に空隙を形成することができ、複合体の空隙率が増大する。キャリア流体の量が増加すると、グリーンボディが完成複合体に転換されるとき、その部分が被る収縮の量も増大する可能性がある。したがってキャリア流体の量は、最終生成物のある特定の性質にある程度まで影響を及ぼすように制御することのできる、プロセス変数とすることができる。

【００５０】

出発材料は、ボールミリング、リボンブレンド、垂直スクリュ混合、Ｖ－ブレンド、摩砕ミリング、または任意のその他の適切な技法を使用して、一緒に混合することができる。次いで混合した材料を、例えば射出成型、押出成形、静水圧プレス成形、スリップキャスティング、ロール圧密成形、およびテープ流延などのプロセスを使用して所望の形状に形成する。適切なプロセスは、Introduction to the Principles of Ceramic Processing、J., Reed、Chapters 20および21、Wiley Interscience、1988に記載されている。結合

剤は、グリーンボディがフルオロトパーズに、次いで針状ムライトおよびチアライトに変換される前に、焼き尽くされてもよい。

【００５１】

結合剤もしくはその他の有機材料もしくはポロゲンが存在する場合、または湿式法を使用してグリーンボディを生成する場合、グリーンボディは乾燥されるべきであり、有機材料および／またはポロゲンは焼き尽くされるべきである。グリーンボディは、ムライト化反応を行う前にか焼されてもよい。か焼は、乾式法で作製されたグリーンボディで行うこともできる。これらのステップは、真空中でまたは窒素もしくは貴ガスなどの不活性雰囲気中で、グリーンボディを加熱することによって行われる。結合剤およびポロゲンの除去は、３００から９００℃の温度で行うことができる。か焼は、少なくとも１０００℃、最高１４００℃の温度で生じる。か焼ステップは、グリーンボディの破壊強さを増大させるのに十分な期間にわたり実行される。必要な時間の長さは、いくらかその部分のサイズおよび空隙率に依存することになる。典型的には１５分から５時間で十分である。

【００５２】

プロセスの、ある実施形態では、有機物およびポロゲンを除去した後、グリーンボディは３ステッププロセスで、部分的に針状ムライトに、次いで部分的にチアライトに変換する。第１のステップでは、グリーンボディを、フッ素含有化合物を含むプロセスガスの存在下で加熱する。このステップは、出発材料の一部からフルオロトパーズを形成する。第２のステップでは、フルオロトパーズが分解して針状ムライトを形成する。第３のステップでは、ボディを酸化雰囲気中でさらに加熱して、チタンの酸化物、アルミニウム含有化合物の一部、存在する場合には鉄および／または希土類化合物から、チアライトを生成する。結果は、針状ムライトおよびチアライトの複合体である。この複合体は、非結晶質材料を２５重量％以上含有していてもよい。結晶質相は、針状ムライトおよびチアライト以外の無機結晶質材料を最大５重量％含有していてもよい。

【００５３】

第１のフルオロトパーズ形成ステップは、フッ素含有化合物を含有するプロセスガスの存在下、グリーンボディを加熱することによって行われる。フッ素含有化合物は、適切にはSiF_4、AlF_3、HF、Na_2SiF_6、NaF、NH_4F、フルオロカーボン含有ガス、またはこれらのいずれか２種以上の何らかの混合物である。SiF_4が好ましい。このステップ中の温度は、７００℃から１２００℃程度の高さであってもよい。しかし、より高い温度ではフルオロトパーズの分解反応が優勢になる可能性があるので、このステップ中は９００℃以下、特に８００℃以下の温度が好ましい。より低い温度では、フルオロトパーズからムライトに変換する分解反応とは別に、フルオロトパーズの形成が引き起こされる。典型的には、グリーンボディは、少なくとも５００℃の温度に達するまで、真空中でまたは窒素もしくは貴ガスなどの不活性雰囲気中で加熱することが好ましい。その後、フッ素含有化合物を炉内に導入し、フルオロトパーズ形成ステップに望ましい温度に到達するまで、加熱を継続する。

【００５４】

フルオロトパーズ形成反応中のプロセスガスは、フッ素含有化合物を最大１００％含有していてもよいが、フッ素含有化合物を８０から９９重量％、特に８５から９５重量％含有し、かつ残りは出発材料に含有された不純物から形成されまたはフルオロトパーズ形成もしくは針状ムライト形成反応から形成される様々な気状副生成物である、混合物を使用することも可能である。

【００５５】

プロセスガスの流れは、フルオロトパーズ形成ステップ中に炉内で確立されてもよい。これは、フッ素含有化合物が消費された可能性のあるオーブンの領域にフッ素含有化合物を補給することにより、一緒に加工されている個々のボディの間および場合によっては単一ボディ内での、より均一な反応速度を促進させることができる。

【００５６】

第１の反応ステップ全体を通した炉内でのフッ素含有化合物の分圧は、所望のレベルに

調節しもしくは維持することができ、かつ／または反応の過程において変化させてもよい。フッ素含有化合物の分圧の制御によって、反応速度のいくらかの制御が可能になり、したがってフルオロトパーズ形成ステップ中に１つまたは複数のグリーンボディの温度をいくらか制御することが可能になる。フッ素含有化合物の分圧は、このフッ素含有化合物が反応に供給されるのとほぼ同じ速度で消費可能な場合、反応の初期段階では０ｔｏｒｒ程度に低くてもよい。代わりに反応容器は、フルオロトパーズ形成反応の少なくとも後期段階中、フッ素含有化合物の所定の分圧で維持されてもよい。

【００５７】

フルオロトパーズが形成された後、ボディを、フルオロトパーズが分解して針状ムライトを形成するような条件下で加熱する。フルオロトパーズは、反応温度をさらに上昇させ、フッ素含有化合物の分圧を低下させ、またはその両方の何らかの組合せによって、分解する。フルオロトパーズは、分解するときに四フッ化ケイ素ガスを放出する。このプロセスは吸熱的である。フルオロトパーズ分解ステップ中に到達する温度は、好ましくは少なくとも９００℃であり、１２００℃程度に高くてもよい。より好ましい温度は、少なくとも１０５０℃または少なくとも１１００℃である。ボディは、フルオロトパーズの分解が終了するまで、その温度で保持されるべきである。分解反応は、ボディが四フッ化ケイ素をもはや放出しなくなったときに終了する。分解加熱ステップは、ボディを冷却することなくフルオロトパーズ形成ステップの直後に行うことができる。あるいはフルオロトパーズ含有ボディを冷却し、次いで再加熱して、フルオロトパーズ分解ステップを行うことができる。

【００５８】

フルオロトパーズ分解反応は、一般に、非酸化雰囲気中で行われる。フッ素含有化合物は、このステップの間、プロセスガス中に存在してもよいが、その分圧は、有利には７５５ｔｏｒｒ（１００ｋＰａ）以下であり、ゼロｔｏｒｒを含めた任意のさらに低い値とすることができる。フッ素含有化合物の分圧は、このステップ中に形成されるムライト針のサイズを制御するための、プロセス変数として使用することができる。この第２のステップは、フッ素含有化合物を含有せず、または２５０ｔｏｒｒ（３３．２ｋＰａ）以下、好ましくは５０から２５０ｔｏｒｒ（６．７から３３．２ｋＰａ）、もしくは５０から１５０ｔｏｒｒ（６．７から２０ｋＰａ）のフッ素含有化合物の分圧を含有する、雰囲気中で実行することが好ましい。

【００５９】

フルオロトパーズが分解するにつれ、針状ムライト結晶がボディ内に形成される。針状ムライト結晶は、接触点で一つに結合されて、グリーンボディと本質的に同じである全体的幾何形状および寸法を有する多孔質塊を形成する。針状ムライト結晶のアスペクト比は、典型的には少なくとも５であり、好ましくは少なくとも１０、より好ましくは少なくとも２０である。結晶は、３から４０ミクロンの平均粒径を有していてもよい。

【００６０】

フルオロトパーズ分解反応の終わりに、ボディは、主に針状ムライトを含有する結晶質相を含有する。結晶質相は、酸化チタンを含んでいてもよく、酸化鉄および／または希土類酸化物が出発時のグリーンボディに存在する場合には、様々な鉄チタン酸化物（iron titanium oxides）および／または希土類チタン酸化物（rare earth titanium oxides）を含んでいてもよい。これらのチタンの様々な酸化物は、Ti_3O_5、Ti_4O_7、Fe_2TiO_5、および$Fe_3Ti_3O_{10}$などの亜酸化物を含む傾向があるが、いくらかのTiO_2が存在していてもよい。この時点でのボディは、アルミニウムおよび／またはチタンの様々な化合物を含んでいてもよい非晶質相も、含有していてもよい。フルオロトパーズ分解反応の終わりに得られたボディは、チアライトがグリーンボディ中に出発材料として存在するような場合であっても、通常はチアライトをほとんど（典型的には、全ての結晶質材料の５重量％未満、より好ましくは３重量％未満）または全く含有しない。プロセスのこの段階のボディは、針状ムライトに典型的な多孔質構造を有する。この構造の針状ムライトは、それらが交差する点で一つに接合される細長い針の形をとる。

【００６１】
この針状ムライトボディをさらに加熱してチアライトを生成する。これは、ボディを冷却することなく、フルオロトパーズ分解ステップが終了した直後に行うことができる。あるいは、ボディをフルオロトパーズ分解ステップ後に冷却し、次いで再加熱することができる。後者の手法は、雰囲気が異なることに起因して、ステップが典型的には異なる設備および／または異なる時間で行われるので好ましい。
【００６２】
チアライト形成ステップ中の温度は、適切には１４５０から１７５０℃である。チアライトへのより高い変換は、温度が少なくとも１４７５℃、またはより好ましくは少なくとも１５００℃のときに見られる。チアライトは、１４００℃程度に低い温度（おそらくは、より低い）で形成されることがわかるが、より低いＣＴＥ複合体は、温度が少なくとも１４５０℃のときに得られる傾向があることが見出された。このステップ中の好ましい上限温度は１６００℃である。
【００６３】
チアライト形成ステップ中にボディの温度が上昇する速度は、得られる複合体の寸法安定性に影響を及ぼすことが見出された。ボディが急速に加工温度になる場合、特にボディが約１１００℃から加工温度に加熱される場合、反りが時々見られる。この反りは、１１００℃から加工温度までの温度範囲の少なくとも端から端まで、ボディがいくらか低速で加熱される場合に、著しく低減させることができることが見出された。したがって好ましい実施形態では、チアライト形成ステップは、ボディを任意の都合の良い加熱速度で約１１００℃に加熱し、次いでボディをいくらか低速で、例えば５から１００℃／時、より好ましくは５から７５℃／時、さらにより好ましくは２５から６０℃／時で、１１１０℃から加工温度にさらに加熱することによって行われる。ボディは、望みに応じて同様に低速で、より低い温度（５０℃よりも低い温度など）から１１００℃に加熱されてもよい。
【００６４】
チアライト形成ステップは、好ましくは酸化雰囲気下で行われる。酸化雰囲気は、例えば、空気、酸素に富む空気、純粋な酸素、または好ましくは少なくとも１５重量パーセントの分子状酸素を含有するその他の雰囲気であってもよい。雰囲気は、このステップ中での残留フッ素の除去を容易にするために、いくらかの水分を含有していてもよい。この加熱ステップ中、プロセスのこの段階で存在するままの状態のチタン含有化合物を、存在するままの状態のアルミニウム含有化合物（針状ムライトを含んでいてもよい。）と反応させて、チアライトを形成する。鉄または希土類化合物が存在する場合、これらをこの段階でチタンおよびアルミニウム化合物と反応させて、鉄または希土類含有チアライトを形成してもよい。チアライトが、ボディの結晶質材料の重量の少なくとも５％、より好ましくは少なくとも１５％を構成するまで、加熱ステップを継続することが好ましい。いくつかの実施形態では、チアライトが結晶質材料の重量の少なくとも３５％を構成するまで、加熱ステップを継続させる。加熱ステップは、チアライトがボディ中の結晶質材料の重量の６０％程度、またはいくつかの実施形態では最大５０％を構成するまで、継続させてもよい。加熱ステップは、ボディが、このボディの結晶質材料を少なくとも７５重量％、より好ましくは少なくとも９０重量％、さらにより好ましくは少なくとも９５重量％を含有するまで、継続させてもよい。
【００６５】
粉末Ｘ線回折によって、得られる複合ボディに見出されるチアライトの割合はしばしば、グリーンボディの組成から予測されるものよりもいくらか少ない。前述のように、これは、フルオロトパーズ形成またはフルオロトパーズ分解ステップ中の、不完全反応、または気状反応生成物の形成によるチタン化合物の損失に起因する可能性がある。
【００６６】
複合体からは残留フッ素を除去することが必要または望ましい場合がある。これは複合体を、ある期間にわたって少なくとも１２００℃の温度、例えば１２００から１４６０℃の温度に加熱することにより、都合良く実現される。この加熱ステップは、好ましくは、

湿った空気などのいくらかの水を含有する雰囲気、またはいくらかの量の水分を含有するその他の不活性雰囲気の存在下で行われる。雰囲気中に必要とされる水の量は、一般に多くなく、周囲湿度で通常は十分である。この加熱ステップは、前述のチアライト形成ステップと同時に行うことができ、そのようにすることによって個別のプロセスステップおよび関連コストが無くなるので好ましい。

【００６７】

このプロセスの変形例では、チタン原子の供給源が実質的に存在しない状態で、多孔質の針状ムライトボディを任意の都合の良い手法で形成する。典型的にはこれは、アルミニウムおよびケイ素原子の供給源を含有するグリーンボディを形成し、それをSiF_4の存在下で加熱してフルオロトパーズを形成し、次いでフルオロトパーズを分解して針状ムライトボディを形成することによって行われる。次いでチタンの供給源を針状ムライトボディに適用し、ボディを不活性雰囲気中で１４５０～１７５０℃に加熱する。ボディは、この温度で１から２０時間以上、好ましくは最長１２時間、より好ましくは５から１０時間の期間にわたり保持されてもよい。いくつかの実施形態では、アルミニウムの１つまたは複数の供給源、鉄の１つまたは複数の供給源、（１種または複数の）希土類元素の１つまたは複数の供給源を、針状ムライトボディに適用し、その後にこの加熱ステップを行ってもよい。このステップ中、チタン供給源の少なくとも一部が反応して、鉄および／または希土類を含有していてもよいチアライトを形成し；必要とされるアルミニウムは、針状ムライトまたは添加されたアルミニウム供給源により提供される。様々な反応物を針状ムライトボディに適用する都合の良い方法は、ボディを（１種または複数の）酸化物の粒子のスラリまたは溶液に浸漬し、次いで望みに応じて高温で乾燥することである。このステップは、所望の量の反応物を得るために必要に応じて多数回行うことができる。

【００６８】

プロセスのどちらの変形例の生成物も、針状ムライトボディの空隙率の多くを保持する。チアライト形成後のボディは、針状ムライトの針様構造を保持するが、ムライト針の構造は、チアライト含量が増加するにつれ、それほど十分明確にならなくなる傾向がある。しかし複合体は、チアライト含量が非常に高い場合であっても、その空隙率の多くを保持する。

【００６９】

複合体の開放空隙率は、水浸入法により測定したとき、３０から８５体積パーセント程度、より典型的には４５から７５％、または４８から６５％、または４８から６０％に及ぶことができる。針状ムライトを作製するための出発材料の選択、特にケイ素供給源と、キャリア流体の量は、複合体の空隙率に影響を及ぼす可能性がある。ヒュームドシリカがケイ素供給源として使用される場合、空隙率は、等価の重量の粉末石英が使用される場合よりも最大５０％高くすることができる。これは、グリーンボディを作製するときにヒュームドシリカをその他の材料に分散させるのに必要とされる、大量のキャリア流体に起因すると考えられる。粉末石英をケイ素の供給源として使用する場合、約５０％より高い空隙率は、特にヒュームドシリカ以外のシリカの供給源が合成で使用される場合、典型的にはグリーンボディ中にポロゲンが存在することを必要とする。空隙率は、チアライト含量が増加するにつれいくらか減少する傾向もある。

【００７０】

体積平均孔径は、典型的には５０μｍ未満であり、しばしば１から３０μｍの間であり、好ましくは１０から２５μｍである。孔径は、水銀空隙率測定法を使用して測定される。

【００７１】

生成物は一般に、同等の空隙率の針状ムライトボディよりも低いＣＴＥを有する。生成物はしばしば、２０から８００℃の範囲にわたって測定したとき、５ｐｐｍ／℃以下のＣＴＥを有する。ＣＴＥは、チアライト含量の増加と共に減少する傾向がある。本発明による複合体は、前述の膨張計法により測定したとき、２０から８００℃の範囲にわたり、１．０から５．０ｐｐｍ／℃、２．０から５．０ｐｐｍ／℃、または３．０から５．０ｐｐ

ｍ／℃のＣＴＥを有していてもよい。

【００７２】

複合ボディは、針状ムライトおよびチアライトの機械的性質に対して中間にある機械的性質を有する傾向もある。

【００７３】

本発明により作製された複合針状ムライト－チアライトボディは、様々なフィルタ処理の適用例で、かつ／またはその触媒が特に問題となっている様々なタイプの機能性材料のキャリアとして、有用である。複合ボディの熱安定性は、可動式または固定式発電装置からの排ガスを処理するためなど、それらを高温適用例に十分適したものにする。

【００７４】

複合ボディは、特に微粒子物体を発電装置（可動式または固定式）の排ガスから除去するために、微粒子フィルタとして使用することができる。このタイプの特定の適用例は、内燃機関、特にディーゼルエンジン用の、煤フィルタである。

【００７５】

機能性材料は、様々な方法を使用して、複合ボディに適用することができる。機能性材料は、有機または無機であってもよい。金属および金属酸化物などの無機機能性材料は、これらの多くが所望の触媒特性を有し、収着剤として機能し、または何らかの他の必要な機能を発揮するので、特に関心が持たれているものである。金属または金属酸化物を複合ボディ上に導入する１つの方法は、ボディに、金属の塩または酸の溶液を含浸させ、次いで加熱しまたはその他の手法で溶媒を除去し、必要に応じてか焼しまたはその他の手法で塩もしくは酸を分解して、所望の金属または金属酸化物を形成することによるものである。

【００７６】

したがって、触媒または収着材料を堆積することができる、より高い表面積を得るために、例えばアルミナコーティングまたは別の金属酸化物のコーティングがしばしば適用される。アルミナは、複合ボディにコロイド状アルミナを含浸させ、その後、乾燥し、典型的には含浸させたボディ内にガスを通すことによって、堆積することができる。この手順は、所望の量のアルミナが堆積されるように、必要に応じて繰り返すことができる。チタニアなどのその他のセラミックコーティングは、類似の手法で適用することができる。

【００７７】

バリウム、白金、パラジウム、銀、および金などの金属は、ボディ（好ましくはアルミナまたはその他の金属酸化物でコーティングされている。）に、例えば硝酸白金、塩化金、硝酸ロジウム、硝酸テトラアミンパラジウム（tetraamine palladium nitrate）、ギ酸バリウムなどの金属の可溶性塩を含浸させ、その後、乾燥し、好ましくはか焼することによって、複合ボディ上に堆積することができる。特に車両用の、発電装置の排気流用の触媒コンバータは、そのような手法で複合ボディから準備することができる。

【００７８】

様々な無機材料を多孔質ムライトボディ上に堆積するための適切な方法は、例えば、ＵＳ２００５／０１１３２４９およびＷＯ０１／０４５８２８に記載されている。これらのプロセスは一般に、本発明の複合ボディに関して有用である。

【００７９】

特に好ましい実施形態では、アルミナおよび白金、アルミナおよびバリウム、またはアルミナ、バリウム、および白金を、１つまたは複数のステップで複合ボディ上に堆積して、車両用エンジンからなどの発電装置の排気から、煤、NO_x化合物、一酸化炭素、および炭化水素などの微粒子を同時に除去することが可能なフィルタを形成することができる。

本発明の好ましい一実施形態は以下に示したとおりである。

［１］散在し結合された針状ムライトおよびチアライト結晶を含む多孔質複合セラミックボディであって、針状ムライト結晶が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の２５から９５重量％を構成し、チアライト結晶が該セラミックボディ中の結晶質セラミッ

ク材料の５から７５重量％を構成し、その他の結晶質セラミック材料が複合セラミックボディ中の結晶質セラミック材料の０から５重量％を構成する、多孔質複合セラミックボディ。

［２］５℃／分の速度でサンプルを加熱することにより測定したとき、２０から８００℃の温度範囲にわたって１．０から５．０ｐｐｍ／℃のＣＴＥを有する、［１］に記載の複合セラミックボディ。

［３］チアライトがチタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウム鉄、またはチタン酸アルミニウム希土類である、［１］または［２］に記載の複合セラミックボディ。

［４］結晶質セラミック相が、針状ムライトを４０から８０重量％、およびチアライトを１５重量％から６０重量％含有する、［１］から［３］のいずれか１項に記載の複合セラミックボディ。

［５］結晶質セラミック相が、針状ムライトを６５から８５重量％、およびチアライトを１５重量％から３５重量％含有する、［１］から［４］のいずれか１項に記載の複合セラミックボディ。

［６］針状ムライト－チアライト複合ボディを生成するために、チタンの供給源の存在下、１４５０から１７５０℃の温度で針状ムライトボディを焼成するステップを含む、針状ムライト－チアライト複合ボディを形成するための方法。

［７］焼成ステップが酸化雰囲気中で行われる、［６］に記載の方法。

［８］焼成ステップが、前記ボディを１１００℃に加熱し、次いで前記ボディを５から１００℃／時の速度で１１００℃から加工温度にさらに加熱することによって行われる、［６］または［７］に記載の方法。

［９］複合針状ムライト－チアライトボディを形成するための方法であって：

（ａ）アルミニウム、ケイ素、およびチタン原子の１つまたは複数の供給源を含有するグリーンボディを形成するステップと；

（ｂ）グリーンボディの一部をフルオロトパーズに変換するのに十分な温度で、気状フッ素供給源の存在下、グリーンボディを加熱するステップと；

（ｃ）フルオロトパーズが分解して、針状ムライトの他に１種または複数のチタン化合物および１種または複数のアルミニウム化合物を含有する多孔質針状ムライトボディが形成されるような条件下、グリーンボディを８５０℃から１２５０℃の温度でさらに加熱するステップと；

（ｄ）（１種または複数の）チタン化合物の少なくとも一部および（１種または複数の）アルミニウム化合物の少なくとも一部を反応させてチアライトを形成しかつ針状ムライト－チアライト複合ボディが生成されるように、前記多孔質針状ボディを１４５０から１７５０℃の温度で焼成するステップと

を含む方法。

［１０］ステップ（ｄ）が少なくとも１５００℃の温度で行われる、［９］に記載の方法。

［１１］ステップ（ｄ）が酸化雰囲気中で行われる、［９］または［１０］に記載の方法。

［１２］ステップ（ａ）で形成されたグリーンボディが酸化鉄を含有する、［９］から［１１］のいずれか１項に記載の方法。

［１３］ステップ（ａ）で形成されたグリーンボディが、ケイ素原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも１．５モルと、それに加えてチタン原子１モル当たりアルミニウム原子を少なくとも２モル含有する、［９］から［１２］のいずれか１項に記載の方法。

［１４］ステップｄ）のステップが、前記ボディを１１００℃に加熱し、次いで前記ボディを５から１００℃／時の速度で１１００℃から加工温度にさらに加熱することによって行われる、［９］から［１３］のいずれか１項に記載の方法。

［１５］ステップ（ｃ）で形成された多孔質針状ムライトボディが、前記ボディ中の結晶質材料の重量に対してチアライトを３重量％未満含有する、［９］から［１３］のいずれか１項に記載の方法。

［１６］複合針状ムライト－チアライトボディが、５℃／分の加熱速度で空気中で測定したとき、２０から８００℃の温度範囲にわたって１．０から５．０ｐｐｍ／℃のＣＴＥを有する、［６］から［１５］のいずれか１項に記載の方法。
［１７］前記複合ボディが、４０から６０体積パーセントの空隙率を有する、［６］から［１６］のいずれか１項に記載の方法。
［１８］前記複合ボディが、２０から８００℃の温度範囲にわたって２．０から５．０ｐｐｍ／℃のＣＴＥを有する、［６］から［１７］のいずれか１項に記載の方法。

【００８０】

下記の実施例は、本発明を例示するために提示するが、本発明の範囲を限定するものではない。全ての部およびパーセンテージは、他に指示されない限り、重量によるものである。

【実施例】

【００８１】

実施例１～４

複合体を、表１に列挙された出発材料の混合物を均質化し、次いで得られた混合物を、円形の、直径２５ｍｍ、厚さ４ｍｍのペレットに、圧力約３０００ポンド（１３６４ｋｇ）でプレスすることにより作製する。同じ２個のペレットを形成する。ペレットを真空中で７００℃に加熱する。次いでSiF_4ガスを、フルオロトパーズが形成される約２００分の過程で、１５０ｔｏｒｒ（２０ｋＰａ）の分圧に導入する。次いで温度を、この温度が１０６０℃に達するまで２℃／分の速度で、次いで温度が１１５０℃に達するまで１℃／分の速度で上昇させ、SiF_4の分圧を約１５０ｔｏｒｒ（２０ｋＰａ）で維持する。SiF_4は、温度が約１０００℃に達すると発生し始め、フルオロトパーズ分解の開始および針状ムライトの形成を示している。反応器は、１１５０℃で３時間保持する。次いでSiF_4ガスを反応器から排出し、得られるボディの温度を室温まで下げる。

【００８２】

得られる中間体の少量（約１グラム）を粉末に粉砕し、粉末Ｘ線回折によって分析して、そのそれぞれの結晶質相の組成を確認する。結果は以下の表２に示す通りである。走査型電子顕微鏡法（ＳＥＭ）により得られた顕微鏡写真を、中間体のそれぞれに関して得る。いずれの場合も中間体は、針状ムライトに典型的な、相互接続された針構造を有することがわかる。

【００８３】

次いで実施例１～４を生成するために、中間体のそれぞれの１つを空気中で７時間にわたり１５００℃に加熱し、その温度で約８時間空気中で保持し、次いで空気中で６時間かけて室温に冷却する。得られる複合体の粉末化部分に関するＸ線回折分析を行って、それらの結晶質成分の組成を決定する。結果を表３に示す。複合体の水接触空隙率（water-accessible porosity）およびＣＴＥを、それぞれの場合で決定し、その結果は表３に示す通りである。

【００８４】

【表１】

表 1-グリーンボディの組成(無機物のみ)

	重量部						
	κ-Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Al_2TiO_5	MgO	Fe_2O_3	目標とするチアライト含量(重量による)
実施例 1	31.97	7.05	10.98	0	0.50	0.50	およそ50%
実施例 2	30.57	7.05	10.98	0	0.50	2.19	およそ50%
実施例 3	17.95	7.05	0	25.00	0.50	0.50	およそ50%
実施例 4	17.95	7.05	0	25.00	0.50	2.19	およそ50%

【００８５】

【表２】

表2-中間体の組成

実施例1	96% ムライト, 1.3% Fe_2TiO_5, 1.2% Ti_3O_5, 0.9% アナターゼ TiO_2, 0.5% SiO_2
実施例2	95% ムライト, 1.6% Ti_3O_5, 0.3% アナターゼ TiO_2, 2.9% SiO_2
実施例3	83% ムライト, 7.2% Al_2O_3, 4.4% Ti_4O_7, 2.4% $Fe_3Ti_3O_{10}$, 1.2% アナターゼ TiO_2
実施例4	94% ムライト, 2.6% Ti_4O_7, 1.7% $Fe_3Ti_3O_{10}$, 1.3% アナターゼ TiO_2

【００８６】

表２のデータは、中間体に存在し得るいかなる非晶質材料も含まない。このデータは、針状ムライトを生成する反応が酸化チタンの存在下で十分進行することを示す。針状ムライト形成反応の条件下にある間にチアライトが形成されないだけでなく、実施例２および３のデータからは、出発時のグリーンボディ中に存在するチタン酸アルミニウムが針状ムライト形成反応中に消費されることがわかる。これは、針状ムライトを形成するためにシリカと十分反応するよう、十分なアルミナが出発時のグリーンボディ中に存在するとしても成り立つことであり、したがって理論上、出発時のシリカの全てを針状ムライトに完全に変換するようにチタン酸アルミニウムを寄生させる必要は無い。また、出発時のチタン化合物の多くも、針状ムライト形成反応の条件下で１つまたは複数の亜酸化物形態（Ti_3O_5、Ti_4O_7、$Fe_3Ti_3O_7$）に変換されることがわかる。

【００８７】

【表３】

表3-複合針状ムライトーチアライトボディの組成および性質

実施例 No.	結晶質相の組成	空隙率, %	CTE (ppm/℃)
1	69% ムライト, 28% チアライト, 2% ルチル TiO_2	56.9	4.98
2	69% ムライト, 29% チアライト, 2% ルチル TiO_2	56.8	4.07
3	66% ムライト, 34% チアライト	49.3	3.80
4	70% ムライト, 30% チアライト	45.7	3.21

【００８８】

表３のデータからわかるように、チアライトは、全ての場合において最終加熱ステップ中に生成される。形成されるチアライトの量は、全ての場合において目標値よりも著しく低く、チタン含有ガラス質相の存在または様々な加熱ステップの１つもしくは複数におけるチタンの損失（または、その両方の何らかの組合せ）を示している。空隙率は、中間体から本質的に変化しないままである。

【００８９】

チタン供給源として二酸化チタンではなくチタン酸アルミニウムを使用して作製された複合体（実施例３および４）は、より高いチアライト含量をもたらす。これは、出発材料として存在するチタン酸アルミニウムが針状ムライト形成ステップ中に消費されかつ中間体に見出されないにもかかわらずである。より高いチアライト含量は、チタン酸アルミニウムが出発材料として使用される場合に得られる、アルミニウムおよびチタン原子がより近傍にあることに起因すると考えられる。チタンおよびアルミニウムの個別の供給源が代わりに使用される場合、アルミニウムおよびチタン原子はそのような近傍には無いと考えられ、またチアライト形成反応はこれらの条件下で固相反応であるので、これらの原子はチアライトが生成されるように反応するほどには接触できない可能性がある。

【００９０】

本発明の複合体の全ては、針状ムライトよりも低いＣＴＥ値を有する。一般に、ＣＴＥの低減は、チアライト含量の増加に従う傾向がある。

【００９１】

同じ２つのサンプルがチアライト形成ステップでわずか１４００℃に加熱される場合、チアライトはほとんどの場合に形成されることがわかるが、形成されるチアライトの量はより低くなる傾向があり、ＣＴＥは針状ムライトそのもののＣＴＥに非常に近くなる傾向がある。

【００９２】

図１は、実施例４のＳＥＭ顕微鏡写真である。この図は、本発明の複合体の高度に多孔質である構造と、かなりの量のチアライトが存在するにもかかわらず、針状ムライトボディィの、相互接続された針構造の特徴が保持される状態を示す。それにもかかわらず、相互接続された針構造が維持されたとしても、このボディのＣＴＥは針状ムライトそのもののＣＴＥよりも著しく低い。これは、チアライトまたは何らかの他の相が、針の間の交差点など、ムライト結晶の粒界で挿入されるようになり、相互接続された針構造を依然として保存しながらＣＴＥの低減が見られるようになることを示す。

【００９３】

図２は、実施例４の一部の表面フィーチャを示す顕微鏡写真である。この顕微鏡写真は、表面から突出している少数の針しか示しておらず、これは、より均一な表面では横断するガスによって生成される摩擦が少なく、したがってボディ内でのより低い圧力降下が可能になるので、望ましい。

【００９４】

実施例５および６ならびに比較サンプルＡ

プレミックスを、下記の材料をブレンドすることによって作製する：

【００９５】

【表４】

プレミックス成分	重量部
新鮮なボールクレー	26
か焼クレー	25
κアルミナ	46
タルク	2.7
酸化鉄	0.3

【００９６】

このプレミックス９５部を、５３．３部のアルミナ、４１．７部の二酸化チタン、８．２部の酸化鉄、２９．５部の黒鉛粒子、１３．７７部のメチルセルロース、および９２部の水とブレンドして、ペーストを形成し、これを押し出してリボンにする。リボンは、結合が解除され、還元酸素空気（６％O_2）中で、１時間で室温から１２０℃に、８時間で１２０℃から３５０℃に、２時間で３５０℃から５５０℃に、１５時間で５５０℃から９３０℃にか焼され、９３０℃で３時間保持し、次いで２０時間で室温に冷却する。リボンを、１５０Ｔｏｒｒの分圧でSiF_4と反応させて、フルオロトパーズを形成し、次いで最高１１５０℃の温度にまでさらに加熱して、フルオロトパーズを分解し、針状ムライトを形成し、次いで冷却する。得られる中間体の粉末化サンプルのＸ線回折は、その結晶質部分が８３重量％のムライト、７％のチタニア、７％のFe_2TiO_5、および３％の鉄を含有することを示す。

【００９７】

次いで中間体を、空気下で、２００℃／時の速度で１５００℃の温度に加熱し、その温度で３時間保持し、次いで１５時間かけて室温に冷却する。得られたリボン（実施例５）からの粉末化サンプルのＸ線回折は、その結晶質部分が６３％のムライトおよび３７％のチアライトを含有することを示す。明らかな針状構造がＳＥＭにより観察される。

【００９８】

実施例５は、破壊係数９．１ＭＰａ、弾性率８．１ＧＰａ、ＣＴＥ　３．１ｐｐｍ／℃、空隙率５３％、および平均孔径９．６ミクロンを示す。

【００９９】

実施例５は、最終チアライト形成段階中に、著しい反りを生成する。

【０１００】

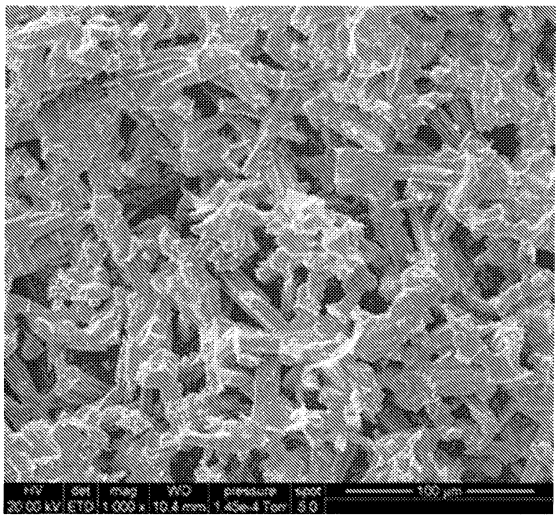
実施例６は、チアライト形成ステップ中にリボンが２００℃／時で１１００℃に加熱されるがその後わずか５０℃／時で１５００℃に加熱されることを除き、実施例５と同じ手法で生成される。これは、実施例５に見られるよりもはるかに少ない反りをもたらす。実施例６の生成物の結晶質部分は、６４％のムライトおよび３６％のチアライトを含有する。明らかな針状構造がＳＥＭにより観察される。実施例６は、破壊係数８．２ＭＰａ、弾性率７．５ＧＰａ、ＣＴＥ　２．９ｐｐｍ／℃、空隙率５３％、および平均孔径１０．８ミクロンを示す。

【０１０１】

比較サンプルＡは、チアライト形成ステップでの最高温度がわずか１４００℃であることを除き、実施例６と同じ手法で生成される。得られる材料は、針状構造に欠けており、かなりの量のアルミナおよび二酸化チタンを含有するがチアライトはほとんど無く、針状ムライトそのもののＣＴＥに等しいＣＴＥを有する。

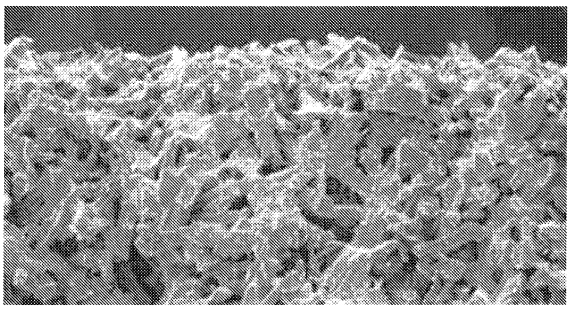
【図１】

FIGURE 1



【図２】

FIGURE 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
B01D 53/94	*(2006.01)*	B01J	37/08	
B01D 39/20	*(2006.01)*	B01D	53/94	
		B01D	39/20	D

(72)発明者 グロール, ダニエル
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４０, ミッドランド, ゴールデンウッド ドクター ５１０８
(72)発明者 ドレイベルビス, マーク, エル.
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４２, ミッドランド, エヴァーグリーン コート ６２０７
(72)発明者 マランガ, マイケル, ティ.
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８３４８, クラークストン, オールド オークス ４６１０

審査官 立木 林

(56)参考文献 特開平０８－２０６４２４（ＪＰ, Ａ）
HUANG X Y, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM TITANATE-MULLITE COMPOSITES, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 米国, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, ２０００年 2月 1日, V15 N2, P357-363

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ ３８／００
Ｂ０１Ｄ ３９／２０
Ｂ０１Ｄ ５３／９４
Ｂ０１Ｊ ２１／０６
Ｂ０１Ｊ ３２／００
Ｂ０１Ｊ ３７／０８
Ｃ０４Ｂ ３５／１８