

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113869 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055559
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-085012 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩崎 健太郎(IWASAKI, Kentaro) [JP/JP]; 〒7920025 愛媛県新居浜市一宮町 2-6-3 2 3 Ehime (JP). 竹内 美明(TAKEUCHI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒7920017 愛媛県新居浜市若水町 1-5-2 2 4 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UKLI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALUMINUM TITANATE CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタン酸アルミニウム系セラミックスおよびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a novel method for producing an aluminum titanate ceramic that shows little change in volume when heated. Specifically disclosed is a method for producing an aluminum titanate ceramic, which comprises a step in which a starting material mixture that contains a titanium source powder, an aluminum source powder and a negative thermal expansion material and/or a precursor mixture, which is converted into a negative thermal expansion material by firing, is fired. Also specifically disclosed is an aluminum titanate ceramic which is obtained by the production method. Preferable examples of the negative thermal expansion material include zirconium tungstate.

(57) 要約: 本発明は、熱による体積変化が小さいチタン酸アルミニウム系セラミックスを製造し得る新たな方法を提供することを目的とする。本発明は、チタニウム源粉末と、アルミニウム源粉末と、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物とを含む原料混合物を焼成する工程を備えるチタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法、および該製造方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスである。負の熱膨張材料の好適な例は、タングステン酸ジルコニウムである。



WO 2010/113869 A1

明 細 書

発明の名称：

チタン酸アルミニウム系セラミックスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸アルミニウム系セラミックスおよびその製造方法に関し、より詳しくは、チタニウム源粉末およびアルミニウム源粉末を含む原料混合物を焼成してチタン酸アルミニウム系セラミックスを製造する方法および当該製造方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスに関する。

背景技術

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

[0003] 特許文献1には、チタニアセラミックス等のTi含有化合物、アルミナセラミックス等のAl含有化合物およびマグネシアセラミックス等のMg含有化合物を含む原料混合物を焼成することによりチタン酸アルミニウム系セラミックスであるチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶構造物を調製することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第05／105704号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特に、チタン酸アルミニウム系セラミックスをDPF用材料などに適用する場合、熱衝撃による破損およびフィルタ特性劣化を極力抑制するために、チタン酸アルミニウム系セラミックスには、熱による体積変化が小さいことが求められる。

[0006] そこで、本発明は、熱による体積変化が小さいチタン酸アルミニウム系セラミックスを製造し得る新たな方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、チタニウム源粉末と、アルミニウム源粉末と、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物とを含む原料混合物を焼成する工程を備えるチタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法を提供する。

[0008] 上記負の熱膨張材料としては、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) を好ましく用いることができる。また、原料混合物は、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) の代わりに、あるいはこれとともに、焼成によりタングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) に導かれる前駆体混合物を含んでいてもよい。原料混合物が負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物として、タングステン酸ジルコニウムおよび／または焼成によりタングステン酸ジルコニウムに導かれる前駆体混合物とを含む場合、前記原料混合物中のタングステン酸ジルコニウムの含有量および前記前駆体混合物から生成したタングステン酸ジルコニウムの生成量の合計量は、前記原料混合物中のチタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部に対して、0.5～5質量部であることが好ましい。原料混合物が負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物としてタングステン酸ジルコニウムを含む場合、原料混合物は、チタニア [TiO_2] 換算のチタニウム源

粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、0.5～5 質量部のタングステン酸ジルコニウムを含むことが好ましい。

[0009] 負の熱膨張材料として用いるタングステン酸ジルコニウムは、体積基準の累積百分率 50% 相当粒子径 (D_{50}) が 0.1～100 μm であり、体積基準の累積百分率 90% 相当粒子径 (D_{90}) が 1～500 μm であることが好ましい。

[0010] 上記原料混合物は、チタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、チタニア〔 TiO_2 〕換算で、30～70 質量部のチタニウム源粉末を含むことが好ましい。

[0011] 本発明の製造方法において、上記原料混合物は、マグネシウム源粉末をさらに含むことが好ましい。原料混合物中におけるマグネシウム源粉末の含有量は、チタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、マグネシア〔 MgO 〕換算で、好ましくは 0.1～10 質量部である。

[0012] また、本発明の製造方法において、上記原料混合物は、ケイ素源粉末をさらに含むことが好ましい。ケイ素源粉末の好適な例は、ガラスフリットを含む。原料混合物中におけるケイ素源粉末の含有量は、チタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、シリカ〔 SiO_2 〕換算で、好ましくは 0.1～20 質量部である。

[0013] 上記原料混合物を焼成する際の焼成温度は、好ましくは 1300～1650℃である。本発明の製造方法は、上記原料混合物の焼成により得られた焼成物を解砕する工程をさらに含んでもよい。

[0014] また、本発明は、上記した製造方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスを提供する。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、熱膨張係数が小さい、さらには、熱膨張係数がゼロに近い（すなわち、熱による体積変化が小さい）チタン酸アルミニウム系セラミックスを製造することができる。本発明のチタン酸アルミニウム系セラミックスは、DPF用材料などとして好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、チタニウム源粉末と、アルミニウム源粉末と、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物とを含む原料混合物を焼成する工程を備えるチタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法に関する。本発明の製造方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスは、チタン酸アルミニウム結晶からなる焼成体であり、原料混合物がさらにマグネシウム源粉末を含む場合には、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる焼成体である。

[0017] <原料混合物>

（チタニウム源粉末）

本発明に用いられるチタニウム源粉末は、チタンを含有し焼成によりチタン酸アルミニウム系セラミックスを合成できる粉末であれば特に限定されないが、好ましくは酸化チタンの粉末である。酸化チタンとしては、たとえば、酸化チタン（IV）、酸化チタン（III）、酸化チタン（II）などが挙げられるが、なかでも酸化チタン（IV）が好ましく用いられる。酸化チタン（IV）は結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。酸化チタン（IV）が結晶性である場合、その結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型などが挙げられる。より好ましくは、アナターゼ型またはルチル型の酸化チタン（IV）である。

[0018] チタニウム源粉末としては、空气中で焼成することによりチタニア（酸化チタン）に導かれる物質の粉末を用いることもできる。かかる物質としては、たとえば、チタニウム塩、チタニウムアルコキシド、水酸化チタニウム、窒化チタン、硫化チタン、金属チタンなどが挙げられる。

[0019] チタニウム塩として具体的には、三塩化チタン、四塩化チタン、硫化チタ

ン（Ⅳ）、硫化チタン（Ⅴ）、硫酸チタン（Ⅳ）などが挙げられる。チタニウムアルコキシドとして具体的には、チタン（Ⅳ）エトキシド、チタン（Ⅳ）メトキシド、チタン（Ⅳ）*tert*-ブトキシド、チタン（Ⅳ）イソブトキシド、チタン（Ⅳ）*n*-プロポキシド、チタン（Ⅳ）テトライソプロポキシド、および、これらのキレート化物などが挙げられる。

[0020] 本発明で用いるチタニウム源粉末は、１種のみであってもよいし、２種以上を併用してもよい。なお、チタニウム源粉末は、その製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0021] チタニウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率５０％相当粒子径（ D_{50} ）が０．１～２０ μm であるものを好ましく用いることができる。チタン酸アルミニウム系結晶を効率よく生成させる観点から、チタニウム源粉末の D_{50} は、より好ましくは０．１～１０ μm であり、さらに好ましくは０．１～１ μm である。また、チタニウム源粉末の、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率９０％相当粒子径（ D_{90} ）は、好ましくは０．１～２０ μm であり、より好ましくは０．１～１０ μm であり、さらに好ましくは０．２～１．５ μm である。

[0022] （アルミニウム源粉末）

本発明で用いられるアルミニウム源粉末は、アルミニウムを含有し焼成によりチタン酸アルミニウム系セラミックスを合成できる粉末であれば特に限定されないが、好ましくはアルミナ（酸化アルミニウム）の粉末である。アルミナは結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。アルミナが結晶性である場合、その結晶型としては、 γ 型、 δ 型、 θ 型、 α 型などが挙げられる。なかでも、 α 型のアルミナが好ましく用いられる。

[0023] アルミニウム源粉末としては、空气中で焼成することによりアルミナに導かれる物質の粉末を用いることもできる。かかる物質としては、たとえば、アルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、金属ア

ルミニウムなどが挙げられる。

[0024] アルミニウム塩は、無機酸との塩であってもよいし、有機酸との塩であってもよい。無機塩としては、たとえば、硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウムアルミニウムなどの硝酸塩；炭酸アンモニウムアルミニウムなどの炭酸塩などが挙げられる。有機塩としては、たとえば、蓚酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

[0025] アルミニウムアルコキシドとしては、たとえば、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド、アルミニウム *tert*-ブトキシドなどが挙げられる。

[0026] 水酸化アルミニウムは結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。水酸化アルミニウムが結晶性である場合、その結晶型としては、たとえば、ギブサイト型、バイヤライト型、ノロソランダイト型、ベーマイト型、擬ベーマイト型などが挙げられる。アモルファスの水酸化アルミニウムとしては、たとえば、アルミニウム塩、アルミニウムアルコキシドなどの水溶性アルミニウム化合物の水溶液を加水分解して得られるアルミニウム加水分解物も挙げられる。

[0027] 本発明で用いるアルミニウム源粉末は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、アルミニウム源粉末は、その製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0028] アルミニウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径（D50）が1～100 μm であるものを好ましく用いることができる。チタン酸アルミニウム系結晶を効率よく生成させる観点から、アルミニウム源粉末のD50は、より好ましくは10～80 μm であり、さらに好ましくは20～60 μm である。また、アルミニウム源粉末の、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率90%相当粒子径（D90）は、好ましくは1～200 μm であり、より好ましくは10～150 μm であり、さらに好ましくは30～1

00 μmである。

[0029] 原料混合物におけるチタニウム源粉末およびアルミニウム源粉末の含有量は特に限定されないが、通常、原料混合物は、チタニア〔TiO₂〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔Al₂O₃〕換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部中、チタニア換算で30～70質量部のチタニウム源粉末（したがって、アルミナ換算で、70～30質量部のアルミニウム源粉末）を含み、好ましくは40～60質量部のチタニウム源粉末（したがって、アルミナ換算で、60～40質量部のアルミニウム源粉末）を含む。

[0030] 本発明において、アルミナ〔Al₂O₃〕換算のアルミニウム源粉末の質量 x_1 は、下記式（A）により求められる。

$$x_1 = N_{10} \times x_{10} \quad \cdots (A)$$

式（A）中、 N_{10} はAl₂O₃の式量を表し、 x_{10} はアルミナ〔Al₂O₃〕換算のアルミニウム源粉末のモル量を表す。アルミナ〔Al₂O₃〕換算のアルミニウム源粉末のモル量 x_{10} は、下記式（A-1）により求められる。

$$x_{10} = (w_1 \times M_1) / (N_1 \times 2) \quad \cdots (A-1)$$

式（A-1）中、 w_1 はアルミニウム源粉末の使用量（g）を表し、 M_1 はアルミニウム源粉末1モル中のアルミニウムのモル数を表し、 N_1 は使用したアルミニウム源粉末の式量を表す。本発明において2種以上のアルミニウム源粉末を使用する場合、式（A-1）によって各アルミニウム源粉末のアルミナ〔Al₂O₃〕換算のモル量を求め、各モル量を合計することによって、使用するアルミニウム源粉末のアルミナ〔Al₂O₃〕換算のモル量を求めることができる。

[0031] 本発明において、チタニア〔TiO₂〕換算のチタニウム源粉末の質量 x_2 は、下記式（B）により求められる。

$$x_2 = N_{20} \times x_{20} \quad \cdots (B)$$

式（B）中、 N_{20} はTiO₂の式量を表し、 x_{20} はチタニア〔TiO₂〕換算のチタニウム源粉末のモル量を表す。チタニア〔TiO₂〕換算のチタニウム源粉末のモル量 x_{20} は、下記式（B-1）により求められる。

$$x_{20} = (w_2 \times M_2) / N_2 \quad \cdots (B-1)$$

式 (B-1) 中、 w_2 はチタニウム源粉末の使用量 (g) を表し、 M_2 はチタニウム源粉末 1 モル中のチタニウムのモル数を表し、 N_2 は使用したチタニウム源粉末の式量を表す。本発明において 2 種以上のチタニウム源粉末を使用する場合、式 (B-1) によって各チタニウム源粉末のチタニア [TiO_2] 換算のモル量を求め、各モル量を合計することによって、使用するチタニウム源粉末のチタニア [TiO_2] 換算のモル量を求めることができる。

[0032] (負の熱膨張材料)

本発明において、上記原料混合物は、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物を含む。これにより、熱膨張係数が小さい、さらには、熱膨張係数がゼロに近い（すなわち、熱による体積変化が小さい）チタン酸アルミニウム系セラミックスを得ることが可能となる。ここで、負の熱膨張材料とは、加熱したときの熱膨張率が負の値を示す材料を意味する。

[0033] 本発明で用いることのできる負の熱膨張材料としては、たとえば、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8)、タングステン酸ハフニウム (HfW_2O_8)、 $Li_2O-Al_2O_3-nSiO_2$ 等のシリコン酸化物、 Mn_3XN (X は Zn 、 Ga または Cu) 等のマンガ窒化物などの粉末を挙げることができる。なかでも、得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスの熱膨張係数を効果的に低減させることができ、熱による体積変化が小さいチタン酸アルミニウム系セラミックスが得られやすいことから、タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸ハフニウムなどの粉末を用いることが好ましい。

[0034] また、負の熱膨張材料の代わりに、あるいはこれとともに、焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物が用いられてもよい。「焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物」とは、後述する原料混合物またはその成形体の焼成によりチタン酸アルミニウム系セラミックスを得る焼成工程を経ることにより、負の熱膨張材料を生成する混合物をいう。

[0035] たとえば、焼成によりタングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) に導かれ

る前駆体混合物としては、タングステン含有化合物粉末とジルコニウム含有化合物粉末との混合物を挙げることができる。タングステン含有化合物としては、たとえば、タングステン塩（塩化タングステン、臭化タングステン、ヨウ化タングステン等）、三酸化タングステン、パラタングステン酸アンモニウム、炭化タングステン、窒化タングステンなどが挙げられる。ジルコニウム含有化合物としては、たとえば、ジルコニウム塩（塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等）、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、窒化ジルコニウムなどが挙げられる。混合物中におけるタングステン含有化合物粉末とジルコニウム含有化合物粉末とのモル比は、たとえば、タングステン含有化合物粉末／ジルコニウム含有化合物粉末＝１／１～４／１程度とすることができる。

[0036] 原料混合物が負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物として、タングステン酸ジルコニウムを含む場合、原料混合物中におけるタングステン酸ジルコニウムの含有量は、チタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量１００質量部に対して、０．５～５質量部であることが好ましく、１．５～３．０質量部であることがより好ましい。タングステン酸ジルコニウムの含有量をこの範囲内に調整することにより、熱膨張係数がよりゼロに近い、すなわち、熱による体積変化がより小さいチタン酸アルミニウム系セラミックスを得ることができる。タングステン酸ジルコニウムの含有量がチタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量１００質量部に対して、０．５質量部未満である場合には、チタン酸アルミニウム系セラミックスの熱膨張係数を十分に低減できないことがあり、また、５質量部を超えると、チタン酸アルミニウム系セラミックスの熱膨張係数が低くなりすぎて、熱収縮性が比較的高くなるとともに、機械的強度が低下することがある。

[0037] なお、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれ

る前駆体混合物として、焼成によりタングステン酸ジルコニウムに導かれる前駆体混合物のみを用いる場合、生成されるタングステン酸ジルコニウムの量が上記好ましい範囲内となるように、前駆体混合物の使用量を調整することが好ましい。同様に、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物として、タングステン酸ジルコニウムおよび焼成によりタングステン酸ジルコニウムに導かれる前駆体混合物の双方を用いる場合、原料混合物に添加されるタングステン酸ジルコニウムおよび生成されるタングステン酸ジルコニウムの合計量が上記好ましい範囲内となるように、タングステン酸ジルコニウムおよび前駆体混合物の使用量を調整することが好ましい。

[0038] 負の熱膨張材料として用いることができるタングステン酸ジルコニウム粉末の粒径は、特に限定されないが、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径(D50)が0.1~100 μ mであるものを好ましく用いることができ、より好ましくは0.5~80 μ mである。また、タングステン酸ジルコニウム粉末の、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率90%相当粒子径(D90)は、好ましくは1~500 μ mであり、より好ましくは1~100 μ mである。

[0039] (マグネシウム源粉末)

上記原料混合物は、マグネシウム源粉末をさらに含有してもよい。この場合、チタン酸アルミニウム系セラミックスとしてチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる焼成体を得ることができる。マグネシウム源粉末は、マグネシウムを含有し焼成によりチタン酸アルミニウム系セラミックスを合成できる粉末であれば特に限定されないが、たとえば、マグネシア(酸化マグネシウム)の粉末のほか、空気中で焼成することによりマグネシアに導かれる化合物の粉末が挙げられ、好ましくはマグネシアである。

[0040] 空気中で焼成することによりマグネシアに導かれる物質としては、たとえば、マグネシウム塩、マグネシウムアルコキシド、水酸化マグネシウム、窒化マグネシウム、金属マグネシウムなどが挙げられる。マグネシウム塩とし

て、具体的には、塩化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、砒酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、グルコン酸マグネシウム、ジメタクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムなどが挙げられる。また、マグネシウムアルコキシドとして、具体的には、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシドなどが挙げられる。

[0041] また、マグネシウム源粉末として、アルミニウム源粉末を兼ねた粉末を用いることもできる。このような粉末としては、たとえば、マグネシアスピネル ($MgAl_2O_4$) の粉末が挙げられる。

[0042] 本発明で用いるマグネシウム源粉末は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、マグネシウム源粉末は、その製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0043] マグネシウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径 (D_{50}) が $0.5 \sim 20 \mu m$ であるものを好ましく用いることができる。チタン酸アルミニウム系結晶を効率よく生成させる観点から、マグネシウム源粉末の D_{50} は、より好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ である。

また、マグネシウム源粉末の、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率90%相当粒子径 (D_{90}) は、好ましくは $1 \sim 50 \mu m$ であり、より好ましくは $3 \sim 30 \mu m$ である。

[0044] 原料混合物がマグネシウム源粉末を含む場合、原料混合物中におけるマグネシア [MgO] 換算のマグネシウム源粉末の含有量は、チタニア [TiO_2] 換算のチタニウム源粉末およびアルミナ [Al_2O_3] 換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 8$ 質量部である。

[0045] 本発明において、マグネシア [MgO] 換算のマグネシウム源粉末の質量

x_3 は、下記式（C）により求められる。

$$x_3 = N_{30} \times x_{30} \quad \cdots (C)$$

式（C）中、 N_{30} はMgOの式量を表し、 x_{30} はマグネシア〔MgO〕換算のマグネシウム源粉末のモル量を表す。マグネシア〔MgO〕換算のマグネシウム源粉末のモル量 x_{30} は、下記式（C-1）により求められる。

$$x_{30} = (w_3 \times M_3) / N_3 \quad \cdots (C-1)$$

式（C-1）中、 w_3 はマグネシウム源粉末の使用量（g）を表し、 M_3 はマグネシウム源粉末1モル中のマグネシウムのモル数を表し、 N_3 は使用したマグネシウム源粉末の式量を表す。本発明において2種以上のマグネシウム源粉末を使用する場合、式（C-1）によって各マグネシウム源粉末のマグネシア〔MgO〕換算のモル量を求め、各モル量を合計することによって、使用するマグネシウム源粉末のマグネシア〔MgO〕換算のモル量を求めることができる。

[0046] （ケイ素源粉末）

上記原料混合物は、ケイ素源粉末をさらに含有していてもよい。ケイ素源粉末は、ケイ素元素を含有し、Si成分としてチタン酸アルミニウム系セラミックスに含まれる物質の粉末であり、ケイ素源粉末の併用により、耐熱性がより向上されたチタン酸アルミニウム系セラミックスを得ることが可能となる。ケイ素源粉末としては、たとえば、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素などの酸化ケイ素の粉末が挙げられる。

[0047] また、ケイ素源粉末として、空气中で焼成することにより酸化ケイ素（シリカ）に導かれる化合物の粉末を用いることもできる。かかる物質としては、たとえば、ケイ酸、炭化ケイ素、窒化ケイ素、硫化ケイ素、四塩化ケイ素、酢酸ケイ素、ケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、長石、ケイ素およびアルミニウムを含む複合酸化物、ガラスフリットなどが挙げられる。なかでも、工業的に入手が容易であることから、長石、ガラスフリットなどが好ましく用いられ、工業的に入手が容易であり、組成が安定している点で、ガラスフリットなどがより好ましく用いられる。なお、ガラスフリットと

は、ガラスを粉砕して得られるフレークまたは粉末状のガラスをいう。

[0048] ケイ素源粉末としてガラスフリットを用いる場合、得られるチタン酸アルミニウム系焼成体の耐熱分解性をより向上させるという観点から、屈伏点が 700°C 以上のものを用いることが好ましい。本発明において、ガラスフリットの屈伏点は、熱機械分析装置（TMA：Thermo Mechanical Analysis）を用いて、低温から昇温してガラスフリットの膨張を測定する際に、膨張が止まり、次に収縮が始まる温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）と定義される。

[0049] 上記ガラスフリットを構成するガラスには、ケイ酸〔 SiO_2 〕を主成分（全成分中50質量%超）とする一般的なケイ酸ガラスを用いることができる。ガラスフリットを構成するガラスは、その他の含有成分として、一般的なケイ酸ガラスと同様、アルミナ〔 Al_2O_3 〕、酸化ナトリウム〔 Na_2O 〕、酸化カリウム〔 K_2O 〕、酸化カルシウム〔 CaO 〕、マグネシア〔 MgO 〕等を含んでいてもよい。また、ガラスフリットを構成するガラスは、ガラス自体の耐熱水性を向上させるために、 ZrO_2 を含有していてもよい。

[0050] また、ケイ素源粉末として、アルミニウム源粉末を兼ねた粉末を用いることもできる。このような粉末としては、たとえば、上記した長石の粉末が挙げられる。

[0051] 本発明で用いるケイ素源粉末は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、ケイ素源粉末は、その製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0052] ケイ素源粉末の粒径は、特に限定されないが、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径（ D_{50} ）が $0.5\sim 30\mu\text{m}$ であるものを好ましく用いることができる。チタン酸アルミニウム系結晶を効率よく生成させる観点から、ケイ素源粉末の D_{50} は、より好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。また、ケイ素源粉末の、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率90%相当粒子径（ D_{90} ）は、好ましくは $1\sim 100\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\sim 50\mu\text{m}$ である。

[0053] 原料混合物がケイ素源粉末を含む場合、原料混合物中におけるシリカ〔 SiO_2 〕換算のケイ素源粉末の含有量は、チタニア〔 TiO_2 〕換算のチタニウム源粉末およびアルミナ〔 Al_2O_3 〕換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、通常、0.1～20 質量部であり、好ましくは 0.1～10 質量部である。

[0054] 本発明において、シリカ〔 SiO_2 〕換算のケイ素源粉末の質量 x_4 は、下記式 (D) により求められる。

$$x_4 = N_{40} \times x_{40} \quad \cdots (D)$$

式 (D) 中、 N_{40} は SiO_2 の式量を表し、 x_{40} はシリカ〔 SiO_2 〕換算のケイ素源粉末のモル量を表す。シリカ〔 SiO_2 〕換算のケイ素源粉末のモル量 x_{40} は、下記式 (D-1) により求められる。

$$x_{40} = (w_4 \times M_4) / N_4 \quad \cdots (D-1)$$

式 (D-1) 中、 w_4 はケイ素源粉末の使用量 (g) を表し、 M_4 はケイ素源粉末 1 モル中のケイ素のモル数を表し、 N_4 は使用したケイ素源粉末の式量を表す。本発明において 2 種以上のケイ素源粉末を使用する場合、式 (D-1) によって各ケイ素源粉末のシリカ〔 SiO_2 〕換算のモル量を求め、各モル量を合計することによって、使用するケイ素源粉末のシリカ〔 SiO_2 〕換算のモル量を求めることができる。

[0055] なお、本発明では、上記したマグネシアスピネル (MgAl_2O_4) および長石、ならびに、チタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウムマグネシウム等の複合酸化物のように、チタニウム、アルミニウム、マグネシウムおよびケイ素のうち、2 つ以上の金属元素を含有成分として含む物質を原料粉末として用いることができる。この場合、そのような物質の使用は、それぞれの金属源化合物粉末を混合したことと同じであると考えることができ、このような考えに基づき、原料混合物中におけるアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の含有量が上記範囲内に調整される。

[0056] <原料混合物の調製>

本発明の製造方法においては、通常、上記各原料粉末を混合することで原料混合物を得ることができる。混合方法は、乾式雰囲気にて混合を行なう方法（乾式混合法）、湿式雰囲気で混合を行なう方法（湿式混合法）のいずれを用いてもよい。

[0057] (1) 乾式混合法

乾式雰囲気で混合する場合は、たとえば、上記の各原料粉末を混合し、液体媒体中に分散させることなく、粉碎容器内で攪拌すればよく、粉碎メディアの共存下に粉碎容器内で攪拌することによって原料粉末の粉碎を同時に行なってもよい。

[0058] 粉碎容器としては通常、ステンレス鋼などの金属材料で構成されたものが用いられ、内表面がフッ素樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂などでコーティングされていてもよい。粉碎容器の内容積は、原料粉末および粉碎メディアの合計容積に対して、通常、1～4容量倍、好ましくは1.2～3容量倍である。

[0059] 粉碎メディアとしては、たとえば、直径1～100mm、好ましくは5～50mmのアルミナビーズ、ジルコニアビーズなどが挙げられる。粉碎メディアの使用量は、原料粉末の合計量に対して、通常、1～1000質量倍、好ましくは5～100質量倍である。

[0060] 混合と同時に原材料粉末の粉碎を行なう場合は、たとえば、粉碎容器内に原料粉末を粉碎メディアと共に投入した後に、粉碎容器を振動させたり、回転させたりすることにより、原料粉末が混合させると同時に粉碎させる。粉碎容器を振動または回転させるためには、たとえば、振動ミル、ボールミル、遊星ミル、高速回転粉碎機などのピンミルなどのような通常の粉碎機を用いることができ、工業的規模での実施が容易である点で、振動ミルが好ましく用いられる。粉碎容器を振動させる場合、その振幅は、通常、2～20mm、好ましくは12mm以下である。粉碎は、連続式で行なってもよいし、回分式で行なってもよいが、工業的規模での実施が容易である点で、連続式で行なうことが好ましい。

[0061] 粉砕に要する時間は、通常、1分～6時間、好ましくは1.5分～2時間である。原料粉末を乾式にて粉砕するにあたっては、粉砕助剤、解膠剤などの添加剤を加えてもよい。粉砕助剤としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール、プロパノールなど）、グリコール類（プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど）などのアルコール類；トリエタノールアミンなどのアミン類；パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸類；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素材料などが挙げられる。これらはそれぞれ単独または2種以上を組み合わせ用いられる。

[0062] 添加剤を用いる場合、その合計使用量は、原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、0.1～10質量部であり、好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは0.75～2質量部である。

[0063] (2) 湿式混合法

湿式雰囲気中で混合する場合は、たとえば、ケイ素源粉末等の原料粉末を溶媒中に分散させた状態で他の原料粉末と混合すればよく、通常は、ケイ素源粉末が溶媒に分散された状態で他の原料粉末と混合される。その際、溶媒として、通常は水が用いられ、不純物が少ない点で、イオン交換水が好適に用いられる。溶媒の使用量は、原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、20～1000質量部であり、好ましくは30～300質量部である。

[0064] 湿式で混合するに際して、溶媒には分散剤を添加してもよい。分散剤としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸；シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸などの有機酸；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；ポリカルボン酸アンモニウムなどの界面活性剤などが挙げられる。分散剤を使用する場合、その使用量は、溶媒100質量部あたり、通常、0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部である。

[0065] なお、湿式混合法において、ケイ素源粉末以外の原料粉末（チタニウム源粉末、アルミニウム源粉末、マグネシウム源粉末）も種類によっては溶媒に溶解させてから混合することもあるが、溶媒に溶解したこれらの原料粉末は

溶媒留去により、再び固形分となって析出する。

- [0066] 湿式混合法においては、媒体攪拌ミル、ボールミル、振動ミルなどの粉砕機を用いて混合することが好ましい。粉砕機を用いて混合することにより、チタニウム源粉末、アルミニウム源粉末、マグネシウム源粉末、ガラスフリット等のケイ素源粉末、ならびに負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物が共に粉砕されつつ混合されて、組成がより均一な原料混合物を得ることができる。
- [0067] また、湿式混合法としては、たとえば、通常の液体溶媒中での攪拌処理のみを行なう方法が挙げられる。液体溶媒としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノールなど）、グリコール類（プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど）などのアルコール類；イオン交換水などを用いることができ、より好ましくはイオン交換水である。
- [0068] また、湿式混合法においても、粉砕メディアの共存下に粉砕容器内で攪拌することによって原料粉末の粉砕を同時に行なってもよい。たとえば、粉砕容器内に原料粉末および粉砕メディアを投入した後、粉砕容器を振動させたり、回転させることにより粉砕を行なってもよい。
- [0069] 粉砕容器としては、通常、ステンレス鋼などの金属材料で構成されたものが用いられ、内表面がフッ素樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂などでコーティングされていてもよい。粉砕容器の内容積は、原料粉末および粉砕メディアの合計容積に対して、通常、1～4容量倍、好ましくは1.2～3容量倍である。
- [0070] 粉砕メディアとしては、たとえば、直径1～100mm、好ましくは5～50mmのアルミナビーズ、ジルコニアビーズなどが挙げられる。粉砕メディアの使用量は、原料粉末の合計量に対して、通常、1～1000質量倍、好ましくは5～100質量倍である。
- [0071] 粉砕容器を振動または回転させるためには、たとえば、振動ミル、ボールミル、遊星ミル、高速回転粉砕機（ピンミルなど）のような通常の粉砕機を

用いることができ、工業的規模での実施が容易である点で、振動ミルが好ましく用いられる。粉碎容器を振動させる場合、その振幅は、通常、2～20 mm、好ましくは12 mm以下である。粉碎は、連続式で行なってもよいし、回分式で行なってもよいが、工業的規模での実施が容易である点で、連続式で行なうことが好ましい。粉碎に要する時間は、通常1分～6時間、好ましくは1.5分～2時間である。

[0072] また、原料粉末を湿式にて粉碎するにあたって、粉碎メディアとは別に粉碎助剤、解膠剤などの添加剤を加えてもよい。

[0073] 粉碎助剤としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール、プロパノールなど）、グリコール類（プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど）などのアルコール類；トリエタノールアミンなどのアミン類；パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸類；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素材料などが挙げられる。これらはそれぞれ単独または2種以上を組み合わせ用いられる。添加剤の合計使用量は、原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、0.1～10質量部、好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは0.75～2質量部である。

[0074] 上述のような湿式雰囲気での混合を行なった後、溶媒を除去することにより、本発明に用いる原料混合物を得ることができる。溶媒の除去は、通常、溶媒を留去することにより行なわれる。溶媒を留去する方法としては特に限定されず、室温にて風乾してもよいし、真空乾燥してもよいし、加熱乾燥してもよい。乾燥方法は静置乾燥でもよいし、流動乾燥でもよい。加熱乾燥をする際の温度は特に限定されないが、通常、50℃以上250℃以下である。加熱乾燥に用いられる機器として、たとえば、棚段乾燥機、スラードライヤー、スプレードライヤーなどが挙げられる。

[0075] <原料混合物の焼成>

本発明の製造方法においては、上述のようにして得られた粉末状の原料混合物を焼成することにより、チタン酸アルミニウム系セラミックスを得る。

焼成にあたっては、原料混合物を所望の形状に成形した後、焼成を行なってもよく、あるいは、粉末状の原料混合物のまま焼成を行なってもよい。後者の場合、焼成により得られた焼成物を、必要に応じて解砕した後、所望の形状に成形し、成形体を得てもよい。また、粉末状の原料混合物を焼成することにより成形体を得た後、該成形体をさらに焼成してもよい。

[0076] 焼成温度は、通常 1300°C 以上、好ましくは 1400°C 以上であり、また、通常 1650°C 以下、好ましくは 1550°C 以下である。焼成温度までの昇温速度は、特に限定されるものではないが、通常、 $1^{\circ}\text{C}/\text{時間} \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ である。ケイ素源粉末を用いる場合には、焼成工程の前に、 $1100 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で3時間以上保持する工程を設けることが好ましい。これにより、ケイ素源粉末の融解、拡散を促進させることができる。原料混合物がバインダ等を含む場合、焼成工程には、これを除去するための脱脂工程が含まれる。脱脂は、典型的には、焼成温度に至るまでの昇温段階（たとえば、 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲）になされる。脱脂工程においては、昇温速度を極力おさえることが好ましい。

[0077] 焼成は、通常、大気中で行なわれるが、用いる原料粉末（すなわち、チタニウム源粉末、アルミニウム源粉末、マグネシウム源粉末、ケイ素源粉末、負の熱膨張材料、および焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物）の種類や使用量比によっては、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス中で焼成してもよいし、一酸化炭素ガス、水素ガスなどのような還元性ガス中で焼成してもよい。また、水蒸気分圧を低くした雰囲気中で焼成を行なってもよい。

[0078] 焼成は、通常、管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉などの通常の焼成炉を用いて行なわれる。焼成は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また、静置式で行なってもよいし、流動式で行なってもよい。

[0079] 焼成に要する時間は、原料混合物またはその成形体がチタン酸アルミニウ

ム系セラミックスに遷移するのに十分な時間であればよく、原料混合物の量、焼成炉の形式、焼成温度、焼成雰囲気などにより異なるが、通常は10分～24時間である。

[0080] 焼成物として、塊状のチタン酸アルミニウム系セラミックスが得られる場合は、さらにその焼成物を解砕することにより、チタン酸アルミニウム系セラミックス粉末を得ることができる。解砕は、たとえば、手解砕、乳鉢を用いた解砕、もしくはボールミル、振動ミル、遊星ミル、媒体攪拌ミル、ピンミル、ジェットミル、ハンマーミル、ロールミルなどの通常の解砕機を用いて行なうことができる。解砕により得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス粉末は、通常の方法で分級してもよい。

[0081] 上述の方法により、目的とする熱膨張係数の低いチタン酸アルミニウム系セラミックスからなる焼成物を得ることができる。

[0082] 本発明の製造方法で得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス（粉末または成形体など）は、X線回折スペクトルにおいて、チタン酸アルミニウムまたはチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶パターンを含むものであるが、その他に、たとえばシリカ、アルミナ、チタニアなどの結晶パターンを含んでいてもよい。チタン酸アルミニウム系セラミックスが、チタン酸アルミニウムマグネシウム（ $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ ）である場合、前記xの値は0.01以上であり、好ましくは0.01以上0.7以下、より好ましくは0.02以上0.5以下である。

[0083] <原料混合物、焼成物の成形>

原料混合物の焼成前における成形または焼成により得られた焼成物（チタン酸アルミニウム系セラミックス）の成形には、通常用いられる成形方法を用いることができ、一軸成形や押し出し成形などが用いられる。成形に用いる成形機としては、一軸プレス、押出成形機、打錠機、造粒機などが挙げられる。

[0084] 押し出し成形を行なう際には、原料混合物に造孔剤、バインダ、潤滑剤や可塑剤、分散剤、溶媒などを添加して成形することができる。造孔剤としては

、グラファイト等の炭素材；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂類；でんぷん、ナッツ殻、クルミ殻、コーンなどの植物系材料；氷；およびドライアイス等などが挙げられる。

[0085] バインダとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロースなどのセルロース類；ポリビニルアルコールなどのアルコール類；リグニンスルホン酸塩などの塩；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のワックス；EVA、ポリエチレン、ポリスチレン、液晶ポリマー、エンジニアリングプラスチックなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。

[0086] 潤滑剤や可塑剤としては、グリセリンなどのアルコール類；カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、アラギン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸アルミニウムなどのステアリン酸金属塩などが挙げられる。

[0087] 分散剤としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸；シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸などの有機酸；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；ポリカルボン酸アンモニウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどの界面活性剤などが挙げられる。

[0088] また、溶媒としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノールなど）、グリコール類（プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど）などのアルコール類；および水などを用いることができる。なかでも、水が好ましく、不純物が少ない点で、より好ましくはイオン交換水が用いられる。

[0089] 成形体の形状は、特に限定されるものではないが、たとえば、ハニカム構造体、球状構造体、立方構造体、長方ブロック構造体などが挙げられ、この中でも、特に成形体をDPFなどに適用する場合には、ハニカム構造体であることが好ましい。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに

限定されるものではない。なお、得られたチタン酸アルミニウム系セラミックスのチタン酸アルミニウム化率（ＡＴ化率）および熱膨張係数、ならびに、用いた原料粉末のＤ５０およびＤ９０は、下記方法により測定した。

[0091] （１）ＡＴ化率

チタン酸アルミニウム化率（ＡＴ化率）は、粉末Ｘ線回折スペクトルにおける $2\theta = 27.4^\circ$ の位置に現れるピーク〔チタニア・ルチル相（１１０）面に帰属される〕の積分強度（ I_T ）と、 $2\theta = 33.7^\circ$ の位置に現れるピーク〔チタン酸アルミニウムマグネシウム相（２３０）面に帰属される〕の積分強度（ I_{AT} ）とから、下記式：

$$A T 化 率 = I_{AT} / (I_T + I_{AT}) \times 100 (\%)$$

により算出した。

[0092] （２）熱膨張係数

チタン酸アルミニウム系セラミックス成形体を治具の上に固定用樹脂で固定し、長さ１３ｍｍ、幅４ｍｍ、厚さ４ｍｍの直方体形状に切り出した。ついで、切り出された焼成体を、 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ で 600°C まで昇温して熱処理を行ない、切り出し作業に用いた固定用樹脂を消失させた。熱処理を施した試験片について、熱機械的分析装置（ＳＩＩテクノロジー（株）製　ＴＭＡ 6300）を用いて、室温（ 25°C ）から 1000°C まで $600^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温させた際の試験片の膨張率から、下記式に基づき、熱膨張係数〔 K^{-1} 〕を算出した。

$$\text{熱膨張係数} [\text{K}^{-1}] = \text{試験片の膨張率} / 975 [\text{K}]$$

ここで、試験片の膨張率とは、

$$(\text{1000}^\circ\text{C} \text{まで昇温させたときの試験片の長さ} - \text{昇温前 (25}^\circ\text{C) における試験片の長さ}) / (\text{昇温前 (25}^\circ\text{C) における試験片の長さ})$$

を意味する。

[0093] （３）原料粉末の粒度分布

体積基準の累積百分率５０％相当粒子径（Ｄ５０）および体積基準の累積百分率９０％相当粒子径（Ｄ９０）は、レーザ回折式粒度分布測定装置〔日

機装社製「Microtrac HRA (X-100)」を用いて測定した。

[0094] <実施例 1>

原料粉末として以下のものを用いた。

[0095] (1) チタニウム源粉末

酸化チタン (IV) (チタニア) 粉末 (デュポン (株) 製「R-900」、ルチル型結晶、D50 : 0.49 μm 、D90 : 0.63 μm)

24.8 g (54.0 質量部)

(2) アルミニウム源粉末

α アルミナ粉末 (BET 比表面積 : 0.6 g/cm^2 、D50 : 40.2 μm 、D90 : 70.2 μm)

21.1 g (46.0 質量部)

(3) マグネシウム源粉末

マグネシア粉末 (宇部マテリアル (株) 製「UC-95M」、D50 : 3.47 μm 、D90 : 4.76 μm)

2.1 g (4.6 質量部)

(4) ケイ素源粉末

ガラスフリット (タカスタンダード (株) 製「CK-0832M2」、D50 : 6.0 μm 、D90 : 18.4 μm 、屈伏点 : 776°C、 SiO_2 量 : 78 質量%)

1.0 g (2.2 質量部)

(5) 負の熱膨張材料

タングステン酸ジルコニウム粉末 (和光純薬社製、D50 : 0.94 μm 、D90 : 3.18 μm)

1.0 g

チタニア [TiO_2] 換算のチタニウム源粉末およびアルミナ [Al_2O_3] 換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対するタングステン酸ジルコニウム粉末の使用量は、2.2 質量部である。

- [0096] 上記（１）～（５）の原料粉末を、アルミナビーズ〔直径１５mm〕５kgと共にアルミナ製粉碎容器〔内容積３．３L〕に投入した。上記（１）～（５）の原料粉末の合計容積は、約５０cm³であった。その後、粉碎容器を振動ミルにより振幅１０mm、振動数１２００回／分、動力５．５kWにて３０分間振動させることにより、容器内の原料粉末を混合・粉碎し、原料混合物を得た。
- [0097] 得られた原料混合物の３gを一軸プレスにて０．３t／cm²の圧力で成形することにより、直径２０mmの円柱状の成形体を作製した。次に、この成形体を箱型電気炉にて昇温速度３００℃／hで１４５０℃まで昇温し、同温度で４時間保持することにより焼成を行なった。その後、室温まで放冷して、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなるチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得た。得られたチタン酸アルミニウム系セラミックスは、組成式： $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ で表され、 x の値は約０．２３である。
- [0098] 得られた焼成体を乳鉢にて解砕し、粉末X線回折法により、得られた粉末の回折スペクトルを測定したところ、この粉末は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶ピークを示した。この粉末のAT化率を求めたところ、１００％であった。また、得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の熱膨張係数は、 $-0.02 \times 10^{-6} (K^{-1})$ であった。
- [0099] <比較例１>
- ガラスフリットの使用量を２．０gに変更し、タングステン酸ジルコニウム粉末を用いなかったこと以外は、実施例１と同様にしてチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体を得た。得られたチタン酸アルミニウム系セラミックスは、組成式： $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ で表され、 x の値は約０．２３である。
- [0100] 得られた焼成体を乳鉢にて解砕し、粉末X線回折法により、得られた粉末の回折スペクトルを測定したところ、この粉末は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶ピークを示した。この粉末のAT化率を求めたところ、１

00%であった。また、得られたチタン酸アルミニウム系セラミックス焼成体の熱膨張係数は、 $0.69 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ であった。

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

産業上の利用可能性

[0102] 本発明の方法を用いて得られるチタン酸アルミニウム系セラミックスの成形体は、たとえば、ルツボ、セッター、コウ鉢、炉材などの焼成炉用治具；ディーゼルエンジン、ガソリンエンジンなどの内燃機関の排気ガス浄化に用いられる排ガスフィルタ（DPFなど）や、触媒担体、ビールなどの飲食物の濾過に用いる濾過フィルタ、石油精製時に生じるガス成分（たとえば、一酸化炭素、二酸化炭素や窒素、酸素など）を選択的に透過させるための選択透過フィルタなどのセラミックスフィルタ；基板、コンデンサーなどの電子部品などに好適に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] チタニウム源粉末と、アルミニウム源粉末と、負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物とを含む原料混合物を焼成する工程を備える、チタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法。
- [請求項2] 前記負の熱膨張材料は、タングステン酸ジルコニウムである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記原料混合物中のタングステン酸ジルコニウムの含有量および前記前駆体混合物から生成したタングステン酸ジルコニウムの生成量の合計量は、前記原料混合物中のチタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部に対して、0.5～5質量部である請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記負の熱膨張材料および／または焼成により負の熱膨張材料に導かれる前駆体混合物は、タングステン酸ジルコニウムであり、
 前記原料混合物は、チタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部に対して、0.5～5質量部のタングステン酸ジルコニウムを含む、請求項2に記載の方法。
- [請求項5] 負の熱膨張材料として用いるタングステン酸ジルコニウムは、体積基準の累積百分率50%相当粒子径（D50）が0.1～100 μ mであり、体積基準の累積百分率90%相当粒子径（D90）が1～500 μ mである請求項2～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記原料混合物は、チタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量100質量部に対して、チタニア換算で、30～70質量部のチタニウム源粉末を含む請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記原料混合物は、マグネシウム源粉末をさらに含む、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

- [請求項8] 前記原料混合物は、チタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、マグネシア換算で、0.1～10 質量部のマグネシウム源粉末を含む、請求項 7 に記載の方法。
- [請求項9] 前記原料混合物は、ケイ素源粉末をさらに含む、請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。
- [請求項10] 前記ケイ素源粉末は、ガラスフリットである、請求項 9 に記載の方法。
- [請求項11] 前記原料混合物は、チタニア換算のチタニウム源粉末およびアルミナ換算のアルミニウム源粉末の合計量 100 質量部に対して、シリカ換算で、0.1～20 質量部のケイ素源粉末を含む、請求項 9 または 10 に記載の方法。
- [請求項12] 前記焼成の温度は、1300～1650℃である、請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。
- [請求項13] 前記原料混合物の焼成により得られた焼成物を解砕する工程をさらに含む、請求項 1～12 のいずれかに記載の方法。
- [請求項14] 請求項 1～13 のいずれかに記載の製造方法により得られるチタン酸アルミニウム系セラミックス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/46(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/46-35/493, B01D39/20, F01N3/02-3/05

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-308868 A (Kanebo, Ltd.), 13 December 1989 (13.12.1989), claims; page 3, upper left column, line 2 to page 4, lower left column, line 4; pages 4 to 9, examples 1 to 7; tables 1 to 7 (Family: none)	1, 6-14 2-5, 7-11
X Y	JP 5-51250 A (Isuzu Motors Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claims; paragraphs [0023], [0026]; tables 1, 2 (Family: none)	1, 6, 12-14 2-5, 7-11
Y	JP 2006-44953 A (Tokyo University of Science), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraph [0002] (Family: none)	2-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2010 (08.04.10)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055559

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 is described in the following documents 1, 2 and does not have a novelty. Therefore, the invention in claim 1 does not have a special technical feature, and the inventions in claims 1 - 14 are not so linked as to form a single general inventive concept.

Main invention: claims 1 - 3, 5 - 13

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055559

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: JP1-308868 A (Kanebo, Ltd.), 13 December 1989 (13.12.1989),
Claims, page 3, upper left column, line 2 - page 4, lower left column,
line 4, examples 1 - 7 on pages 4 - 9, tables 1 - 7 (Family: none)

Document 2: JP 5-51250 A (Isuzu Motors Ltd.), 2 March 1993 (02.03.1993),
Claims, [0023], [0026], tables 1, 2, (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/46-35/493, B01D39/20, F01N3/02-3/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 1-308868 A (鐘紡株式会社) 1989.12.13, 特許請求の範囲, 3 頁 左上欄 2 行 - 4 頁左下欄 4 行, 4 - 9 頁実施例 1 - 7, 第 1 - 7 表 (ファミリーなし)	1, 6-14 2-5, 7-11
X Y	JP 5-51250 A (いすゞ自動車株式会社) 1993.03.02, 特許請求の範 囲, 【0023】, 【0026】, 表 1, 2 (ファミリーなし)	1, 6, 12-14 2-5, 7-11
Y	JP 2006-44953 A (学校法人東京理科大学) 2006.02.16, 【0002】 (ファミリーなし)	2-5

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

末松 佳記

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

4 T

3 4 4 3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1，2に記載されており、新規性を有さないことから、特別な技術的特徴を有しておらず、請求項1－14に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

主発明：請求項1－3，5－13

文献1：JP 1-308868 A（鐘紡株式会社）1989.12.13，特許請求の範囲，3頁左上欄2行－4頁左下欄4行，4－9頁実施例1－7，第1－7表（ファミリーなし）

文献2：JP 5-51250 A（いすゞ自動車株式会社）1993.03.02，特許請求の範囲，【0023】，【0026】，表1，2（ファミリーなし）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。