

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144256号
(P5144256)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 4 B 41/85 (2006.01)	C O 4 B 41/85	C
C O 4 B 41/82 (2006.01)	C O 4 B 41/82	D
B O 1 D 39/20 (2006.01)	C O 4 B 41/85	H
B O 1 D 39/14 (2006.01)	B O 1 D 39/20	D
B O 1 D 39/00 (2006.01)	B O 1 D 39/14	B

請求項の数 14 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-509596 (P2007-509596)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成17年4月19日 (2005.4.19)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2007-533594 (P2007-533594A)		エルシー
(43) 公表日	平成19年11月22日 (2007.11.22)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/013460		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02005/102959		0
(87) 国際公開日	平成17年11月3日 (2005.11.3)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	60/564,011	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成16年4月21日 (2004.4.21)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミック物体の強度の増大方法及びこの方法から製造された物体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出し(ここでホウ素源は多孔質セラミック物体内に均一に分布されている)、そして

(b) 前記多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために十分な温度に加熱することを含んでなる、多孔質セラミック物体の強度の増大方法。

【請求項 2】

ホウ素源を含む液体を多孔質セラミック物体に含浸させ、そしてこの液体を除去して、ホウ素源が、多孔質セラミック物体のセラミック粒子の少なくとも一部の上に堆積するようにすることによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ホウ素源を、液体から沈殿させ、そして続いてこの液体を除去する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ホウ素源が酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル、炭化ホウ素、窒化ホウ素、o-カルボラン、五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸テトラフェニルアンモニウム、金属ホウ化物、金属ホウ酸塩又はこれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

別個に与えられたホウ素源を多孔質セラミック物体と共に同時に加熱することによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

加熱を空気中で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

加熱を少なくとも 1000 で最高 1450 までの温度で行う請求項 1 に記載の方法

【請求項 8】

多孔質セラミック物体が窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 9】

多孔質セラミック物体が針状ムライトである請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

多孔質セラミック物体がディーゼル粒子フィルターである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

一緒に融合されているセラミック粒子からなる多孔質セラミック物体を含むフィルターであって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が存在し、前記酸化物ガラス相が 希土類金属、Zr、Hf、Sn、Si、Al 又はこれらの組合せを含むフィルター。 20

【請求項 12】

多孔質セラミック物体がムライト、炭化ケイ素、コーディエライト、チタン酸アルミニウム又はこれらの組合せである請求項 11 に記載のフィルター。

【請求項 13】

セラミック物体が針状ムライトである請求項 12 に記載のフィルター。

【請求項 14】

フィルターがディーゼル粒子フィルターである請求項 11 に記載のフィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばフィルターを製造するために有用である改良された高度に多孔質のセラミック物体に関する。 30

【背景技術】

【0002】

多孔質セラミックスは、種々の応用、例えばフィルター及び触媒基体で使用されてきた。最近、米国及びヨーロッパに於いて、一層厳しいディーゼル粒子排出規格が公布されている。これらの一層厳しい粒子排出規格を達成するために、ディーゼル粒子フィルターが必要であると予想される。

【0003】

これらの粒子フィルターは、多数の相反する要求される必要条件に適合しなくてはならない。例えば、このフィルターは、放出されるマイクロメートルのサイズのディーゼル粒子の大部分を、なお保持しながら（一般的に、放出される粒子の 90% よりも大きい捕捉）、十分な多孔度（一般的に、55% よりも大きい多孔度）を有しなくてはならない。このフィルターは、再生される前に大量の煤を、なお保持できながら、過剰の背圧が速すぎて生じないように十分に透過性でなくてはならない。このフィルターは、長期間、腐食性の排気ガス環境に耐えなくてはならない。このフィルターは、排気システムに取り付けられた容器の中に置くための初期強度を有していなくてはならない。 40

【0004】

最も重要なことに、このフィルターは、急速な加熱及び冷却からの、例えば操作温度でパドル(puddle)に露出され、そしてフィルターを再生するために煤を焼却除去することに 50

起因する、熱衝撃に耐えることができなくてはならない。これらの厳しい規準から、セラミックフィルターがディーゼル粒子フィルターを開発するための材料の選択であった。

【0005】

初期には、焼結したコーディエライトのセラミックフィルターが可能性のあるディーゼル粒子フィルターとして探求された。コーディエライトはその低コスト及び自動車排気ガスシステム内の三種触媒担体としての使用のために探求された。残念ながら、コーディエライトは、再生及び操作の間に受ける熱衝撃耐性及び悪い環境との関連で、高い多孔度、高い透過性及び高い煤保持量の能力を示さなかった。

【0006】

更に最近、炭化ケイ素が、コーディエライトに比較して、その高い強度及び高い融点のために、フィルター材料として関心が持たれるようになった。しかしながら、炭化ケイ素は、例えば高価な微細な炭化ケイ素粉末を使用して高温で焼結しなくてはならないという難点がある。この改良された強度であっても、SiCディーゼル粒子フィルターは、SiCハニカム自体に対立して、セメント内で優先的に亀裂を起こすことによって、熱応力を管理するために、SiCハニカムのセグメントと一緒にセメントで結合することによって製造されてきた。このセメント結合は、複雑性を増大させ、そして最善でも一時的な解決である。

【0007】

フィルター内の煤の燃焼に付随する熱応力を減少させるために、煤が燃焼される温度を低下させるために、煤触媒及びエンジン管理プロトコルが使用されてきた。それでも、SiCフィルターは、なおも、熱応力を管理するために、SiCハニカムのセグメントと一緒にセメントで結合することによって製造しなくてはならない。

【0008】

必要なものは、少なくとも、同じ又は改良された熱衝撃耐性を有しながら、増大した強度を有するフィルターである。熱衝撃耐性は、物体の強度に比例し、そして弾性率（即ち、剛性）及び膨張係数に反比例する。残念ながら、多孔質物体の強度を単純に増大させることによって、典型的に、密度が増大し（多孔度が減少する）及び/又は弾性率が増大し、多くの例で、熱衝撃耐性の減少又は無改良になった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、例えばフィルターの多孔度を実質的に減少させることなく、同じ又は改良された熱衝撃耐性を有しながら、増大した強度を有する多孔質セラミック物体及びこのような物体を形成するための方法を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第一面は、

(a) 一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出する工程及び

(b) この多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために十分な温度に加熱する工程を含んでなる多孔質セラミック物体の強度の増大方法である。

【0011】

この方法によって、物体の多孔度を減少させることなく、多孔質物体の強度が実質的に増大する。更に、この方法によって、その弾性率に於ける同時増大及び多孔度に於ける同時減少無しに、より強い多孔質物体の形成が可能になり、この物体は、改良された熱衝撃耐性を有することができる。

【0012】

本発明の第二面は、一緒に融合されているセラミック粒子からなる多孔質セラミック物体を含むフィルターであって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有す

10

20

30

40

50

る酸化物ガラス相が存在し、前記酸化物ガラス相が希土類金属、Zr、Hf、Sn、Si、N、C、Al又はこれらの組合せを含むフィルターである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の方法には、一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出することが含まれる。一緒に本質的に化学的に結合された粒子は、セラミックの粒子が、ガラス、規則的な若しくは不規則的な結晶性セラミック相又はこれらの組合せのようなセラミック相によって、一緒に本質的に融合されていることを意味する。典型的には、このセラミック物体は、固相拡散又はセラミック粒子と一緒に融合する液体セラミック相の形成によって、粒子と一緒に焼結するために十分な温度に加熱することによって製造される。

10

【0014】

この多孔質セラミック物体は、当該技術分野で知られている任意のセラミックであってよい。代表的セラミックには、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素(silicon oxynitride)及び炭窒化ケイ素(silicon carbonitride)、ムライト、コーディエライト、 α -スポジューメン、チタン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムストロンチウム、ケイ酸アルミニウムリチウムが含まれる。好ましい多孔質セラミック物体には、炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せが含まれる。炭化ケイ素は、好ましくは、米国特許第6,669,751B1号明細書、WO公開EP第1142619A1号明細書及び国際出願公開第2000/070106A1号明細書に記載されているものである。他の適当な多孔質物体は、国際出願公開第2004/011386A1号明細書、国際出願公開第2004/011124A1号明細書、米国特許出願公開第2004/0020359A1号明細書及び国際出願公開第2003/051488A1号明細書に記載されている。

20

【0015】

ムライトは、好ましくは針状ミクロ構造を有するムライトである。このような針状セラミック多孔質物体の例には、米国特許第5,194,154号明細書、米国特許第5,173,349号明細書、米国特許第5,198,007号明細書、米国特許第5,098,455号明細書、米国特許第5,340,516号明細書、米国特許第6,596,665号明細書及び米国特許第6,306,335号明細書、米国特許出願公開第2001/0038810号明細書並びに国際PCT公開第WO03/082773号明細書に記載されているものが含まれる。

30

【0016】

多孔質セラミック物体は、一般的に、約30%~85%の多孔度を有する。好ましくは、多孔質セラミック物体は、少なくとも約40%、更に好ましくは少なくとも約45%、なお更に好ましくは少なくとも約50%、最も好ましくは少なくとも約55%で、好ましくは最大約80%、更に好ましくは最大約75%、最も好ましくは最大約70%までの多孔度を有する。

【0017】

ホウ素源は、多孔質物体が、酸素含有雰囲気内で加熱することのない同じ物体に比較して、増大した強度を有するように、ホウ素が拡散しそしてガラス状酸化物相を形成することができる限り、加熱の前に多孔質セラミック物体中に存在してよい。一般的に、多孔質物体は、工程(b)の加熱の間又は工程(b)の加熱の前に皮膜が多孔質セラミックに適用される間に、ホウ素源に露出される。多孔質セラミック物体が、工程(b)の加熱の間に露出される場合、ホウ素源は、強度を増大させるための温度で十分に揮発性でなくてはならない。

40

【0018】

ホウ素源は、好ましくは多孔質物体の加熱の前に、多孔質セラミック物体に被覆される。多孔質セラミック物体を被覆する任意の適当な方法、例えば公知の気相堆積、溶液又はスラリー被覆方法を使用することができる。多孔質セラミック物体を均一に被覆する被覆

50

方法を使用することが、特に好ましい。例えば、ホウ素源を液体中に溶解し、この溶液を多孔質セラミック物体の中に導入し、そしてpHを変えること、温度を変えること又は塩の添加のような公知の方法によって、ホウ素源を沈殿析出させる。好ましい態様に於いて、ホウ素源は、また、ホウ素源で予め被覆した多孔質物体の加熱の間に、別個に与えられる。

【0019】

代表的適用方法には、米国特許第4,515,758号明細書、米国特許第4,740,360号明細書、米国特許第5,013,705号明細書、米国特許第5,063,192号明細書、米国特許第5,130,109号明細書、米国特許第5,254,519号明細書、米国特許第5,993,762号明細書、米国特許出願公開第2002/0044897号明細書、米国特許出願公開第2002/0197191号明細書、米国特許出願公開第2003/0124037号明細書、国際出願公開第WO97/00119号明細書、国際出願公開第WO99/12642号明細書、国際出願公開第WO00/62923号明細書、国際出願公開第WO01/02083号明細書、国際出願公開第WO03/011437号明細書及び英国特許第1,119,180号明細書に記載されているものが含まれる。

10

【0020】

ホウ素源を、液体から多孔質セラミック物体の上に堆積（又は付着）させた後、過剰の残留液体を乾燥させる。この乾燥は、周囲環境温度又は約400以下で行うことができる。時間は、ほんの数秒から数日までの範囲内の任意の実用的な時間であってよい。加熱方法は、当該技術分野で公知であるもののような任意の適当なものであってよい。例としては抵抗、誘導、マイクロ波加熱又はこれらの組合せを使用するオープンが含まれる。

20

【0021】

ホウ素源は、加熱工程の温度で、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を形成することができる、任意の適当な源泉であってよい。代表的ホウ素源には、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル（例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリエチル）、炭化ホウ素、窒化ホウ素、o-カルボラン、五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸テトラフェニルアンモニウム、金属ホウ化物（例えば二ホウ化チタン、六ホウ化カルシウム、六ホウ化ケイ素、ホウ化希土類及びホウ化アルミニウム）、金属ホウ酸塩（例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸ナトリウム及びホウ酸希土類）又はこれらの組合せが含まれる。ホウ素源は、好ましくは炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル又はこれらの組合せである。更に好ましくは、ホウ素源は、酸化ホウ素、ホウ酸又はこれらの組合せである。

30

【0022】

ホウ素源を、多孔質セラミック物体の加熱の間に、別個に与えるべき場合に、ホウ素源は、好ましくは炉内の耐火物容器内の粉末の形態にある。ホウ素源をこのようなものとして与えるとき、これは好ましくは、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素又はこれらの組合せである。

【0023】

ホウ素源の量は、強度が増大するようなホウ素を含有する酸化物ガラスを形成するために十分な量が存在する限り、どのような量であってもよいが、多孔質セラミック物体の多孔度が実質的に減少する（即ち多孔度が、例えば65%多孔度～60%多孔度以下に減少する）ように多くはない。本明細書に於いて、多孔度は、体積基準での細孔である物体の量を意味する。一般的に、多孔質セラミック物体が露出されるホウ素源の量は、多孔質セラミック物体内で少なくとも0.1重量%ほどホウ素の量を増加する量である。好ましくは、多孔質セラミック物体内に存在するホウ素の量は、多孔質セラミック物体の、0.5重量%、更に好ましくは少なくとも約2重量%、最も好ましくは少なくとも約4重量%で、好ましくは最大約20重量%、更に好ましくは最大約10重量%、最も好ましくは最大約6重量%まで増加する。

40

【0024】

50

増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために、多孔質セラミック物体を、酸素含有雰囲気内で、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化ガラス相を作るために十分な温度及び時間に加熱する。一般的に、この温度は、少なくとも900で最高約1500までである。好ましくは、この温度は、少なくとも約950、更に好ましくは少なくとも約1000、最も好ましくは少なくとも約1050で、好ましくは最高約1450、更に好ましくは最高約1400、最も好ましくは最高約1350までである。

【0025】

この加熱温度での時間は、数分～数日のような任意の実用的な時間であってよい。典型的には、この時間は、少なくとも約10分間、更に好ましくは約20分間、なお更に好ましくは少なくとも約30分間、最も好ましくは少なくとも約1時間で、好ましくは最長約2日間、更に好ましくは最長約1日間、なお更に好ましくは最長約8時間、最も好ましくは最長約4時間である。

10

【0026】

加熱の間の雰囲気には、ホウ素を含有する酸化ガラス相が形成されるような十分な量の酸素が含有されていなくてはならない。例えば、雰囲気中の酸素が、ホウ素源又は多孔質セラミック物体から発生する静的雰囲気が十分であろう。好ましくは、雰囲気は、1種又はそれ以上の、多孔質セラミック物体又はホウ素源と実質的に反応することができないガス、例えば、窒素及び不活性ガス（例えば貴ガス）と混合された酸素である。好ましい態様に於いて、雰囲気は空気である。ガスの圧力は、任意の適当な圧力であってよいが、上昇した圧力は必要ではなく、大気圧が好ましい。

20

【0027】

ホウ素源に加えて、強度、熱衝撃耐性又は他の特性、例えば耐酸性を更に改良するために、多孔質セラミック物体を、1種又はそれ以上の第二の化合物に露出することができる。代表的な第二の化合物には、1種若しくはそれ以上の希土類金属を有する化合物、 ZrO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 又はこれらの組合せが含まれる。有利には、第二の化合物は希土類化合物であり、これは、多孔質セラミック物体を加熱する際に、ホウ素を含有する酸化ガラスの中に含有される他の化合物と共に添加することができる。第二の化合物は、好ましくは SiC 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Si_3N_4 又はこれらの組合せである。更に好ましくは、第二の化合物は SiC 、 SiO_2 、 Si_3N_4 又はこれらの組合せである。

30

【0028】

本発明の方法は、一緒に融合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体であって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化ガラス相が存在する物体を形成する。酸化ガラス相には、酸素及びホウ素以外の元素が含有されている。これらの他の元素は、セラミック多孔質物体（例えばムライト物体からシリカ又はアルミニウム）、セラミック多孔質物体中の不純物（例えばムライトを形成するために使用されるクレー、シリカ又はアルミナからの不純物）又は前記の第二の化合物から生じる。ホウ素源は、それが、物体の強度を減少する欠陥部位を修復するように、多孔質セラミック物体の粒子表面又はガラス境界相と相互作用すると信じられる。これは、また、幾つかの他の未知の効果をも有するであろう。

40

【0029】

一般的には、ホウ素を含有する酸化ガラス相の量は、多孔質セラミック物体中に、多孔質セラミック物体の約3重量%から最大約40重量%までである量で存在する。好ましくは、ガラス相の量は、多孔質セラミック物体の、少なくとも約5重量%、更に好ましくは少なくとも約8重量%で、好ましくは最大約30重量%、更に好ましくは最大約20重量%、最も好ましくは最大約15重量%までである。ガラス相の量は、公知の技術、例えば電子顕微鏡法により決定することができる。

【0030】

特に低濃度で、ホウ素の量を電子顕微鏡技術によって検出することは困難であり、そし

50

てこのような検出は、分析される物質に依存性であるので、ホウ素の量は、酸温浸により決定することができる。これには、例えば、酸温浸の前に、非酸化物多孔質物体の一部を粉碎し、そして酸化することが必要であろう。ホウ素の量は、核磁気共鳴を使用して決定することができる。一般的に、多孔質セラミック物体中のホウ素の量は、多孔質物体の約 0.1 重量%から約 25 重量%までである。好ましくは、ホウ素の量は、多孔質セラミック物体の、少なくとも約 0.5 重量%、更に好ましくは少なくとも約 1 重量%、最も好ましくは少なくとも約 1.5 重量%で、好ましくは最大約 20 重量%、更に好ましくは最大約 15 重量%、最も好ましくは最大約 10 重量%までである。

【0031】

一般的に、本発明の多孔質セラミック物体の強度は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体よりも、少なくとも約 10%大きい。好ましくは、この強度は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体の強度よりも、少なくとも約 20%、更に好ましくは少なくとも約 40%、最も好ましくは少なくとも約 60%大きい。

10

【0032】

本発明方法は、強度を増大させることに加えて、驚くべきことに、また有利に、改良された熱衝撃耐性を有する多孔質セラミック物体を形成する。熱衝撃耐性は、

$$TSF = MOR / (E \times)$$

(式中、MORは、(Pa)によって与えられる破壊係数であり、Eは、(Pa)によって与えられる弾性率であり、そしては、(1/)によって与えられる線熱膨張率である)

20

によって与えられる熱衝撃係数(TSF)によって計算することができる。この係数は、の単位を有し、この値が高いほど、熱衝撃に対する耐性が大きい。

【0033】

一般的に、本発明の多孔質セラミック物体の熱衝撃係数は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体よりも、少なくとも約 10%大きい。好ましくは、熱衝撃係数は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体の熱衝撃係数よりも、少なくとも約 20%、更に好ましくは少なくとも約 30%、最も好ましくは少なくとも約 40%大きい。

【0034】

ホウ素を含有する酸化物ガラス相は、多孔質セラミック物体のセラミック粒子の一部の上のみ存在していてよいが、これは、多孔質セラミック物体内に均一に分布していることが好ましい。セラミック粒子の一部の上は、一般的に、粒子の少なくとも約 10%が、幾らかの、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を有することを意味する。好ましくは、粒子の少なくとも約 50%、更に好ましくは少なくとも約 75%、なお更に好ましくは少なくとも約 90%、最も好ましくは少なくとも約 95%は、その上に幾らかの、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を有する。

30

【0035】

本発明の多孔質セラミック物体は、可動性パワーアプリケーション(例えばディーゼルエンジン)及び固定パワーアプリケーション(例えば予備パワープラント)用の微粒子(煤)トラップ及び酸化(即ち排気ガス)触媒として、特に有用である。この多孔質セラミック物体は、ディーゼル微粒子トラップとして使用するとき、触媒で被覆された、セラミック粒子の少なくとも一部を有する。勿論、この多孔質セラミック物体は、如何なる触媒も無しに、煤トラップ自体として有用であろう。

40

【実施例】

【0036】

実施例 1 ~ 5

曲げ試験片 2 セル × 5 セル × 40 ~ 75 mm を、国際出願公開第 WO 03 / 082773 A 1 号明細書の実施例 4 に記載されているのと同じ方法で製造した、公称 175 c p s i (セル / 平方インチ) 針状ムライトハニカムから切断した。形成した後のハニカムを、また、国際出願公開第 WO 03 / 082773 A 1 号明細書の実施例 4 に記載されているようにして、1400 で 2 時間熱処理した。4 ~ 6 個の試験片の組に、4 重量% ~ 10

50

重量%の範囲内の B_2O_3 の90の水溶液を含浸させた。過剰の溶液をチャンネルから吹き出し、そしてこの部品を、0に冷却し、その後、室温で乾燥窒素を流しながら乾燥させた。乾燥後、試験片を、覆ったアルミナトレー内で、空気中で1400で2時間加熱した。1組を2回処理した。23個の試験片の1組は、未処理のままであり、ここで比較例1として参照する。これらの例の結果を表Iに示す。

【0037】

【表1】

表I

例	質量増加%	強度、MPa	TSF、℃	破壊した試験片の数
比較例1	N/A	24.6	269	23
実施例1	2.5	34.9	326	5
実施例2	3.5	41.8	382	4
実施例3	4.5	37.8	344	6
実施例4	6.7	40.9	351	6
実施例5 ^d	8.6	39.6	332	5

TSF=熱衝撃係数

N/A=適用不可

(d) = B_2O_3 の二重適用

【0038】

実施例6：針状ムライトハニカム上の B_2O_3 (均一)

ハニカムの上に B_2O_3 の均一な皮膜を作るために、上記のものと同じ方法で製造した、5.66インチ直径×6インチ長さ、公称175 c p s iの針状ムライトハニカムの壁に、90の8重量% B_2O_3 水溶液を充填した。このハニカムを断熱容器内に入れ、1に冷却し、そこでこれを、乾燥 N_2 をゆっくり流しながら、14日間ゆっくり乾燥させた。次いで、乾燥した部品を、空気中で1400で2時間加熱した。全質量は4%ほど増加した。

【0039】

このハニカムの熱応力試験を、部品を予熱した炉の中に入れ、これを熱的に平衡化させ、次いでこれを炉から取り出し、そしてこれを、環境条件下で逐次的により高い温度で、これが機械的に破壊された(即ちハニカムが目に見えるように亀裂した)まで冷却させた。この部品の破壊は、第二サイクル内で390で起こった。ハニカムの外側四分の一及び中心部から切断した機械的試験片は、それぞれ、56.1 MPa及び338並びに55.4 MPa及び328の統計的に同等の平均強度及び熱衝撃係数を与えた。

【0040】

実施例7：針状ムライトハニカム上の B_2O_3 (不均一)

B_2O_3 の不均一皮膜を有するハニカムを、下記のようにして作った。上記のものと同じ方法で製造した、5.66インチ直径×6インチ長さ、公称175 c p s iの針状ムライトハニカムの壁に、90の8重量% B_2O_3 水溶液を充填した。この含浸されたハニカムを、オープン内で110で乾燥させた。次いで、乾燥した部品を、空気中で1400で2時間加熱した。質量は4%ほど増加した。この部品は、熱応力試験に於いて、第二サイクルの間に390で破壊した。ハニカムの外側四分の一及び中心部から切断した機械的試験片は、それぞれ、56.1 MPa及び314並びに31.6 MPa及び209の平均強度及び熱衝撃係数を示した。内側試験片の、より低い強度及び熱衝撃係数は、乾燥の間に、 B_2O_3 溶液がハニカムの外側に吐出し、従って内部試験内には、より少ない B_2O_3 が残ることに起因すると考えられた。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

実施例 8 : C e ドープした針状ムライト上の B₂O₃

この実施例に於いて、公称 1 7 5 c p s i セリアドープした針状ムライトハニカム (4 重量 % の C e O₂) を使用した。セリアドープしたハニカムは、4 重量 % の C e O₂ 含有量を有する針状ムライトを製造するために十分な酢酸セリウム (I I I) を押出ミックスに添加した以外は、国際出願公開第 W O 0 3 / 0 8 2 7 7 3 A 1 号明細書の実施例 4 に記載されているのと同じ方法で製造した。曲げ試験片は、実施例 1 ~ 5 について記載したのと同じ方法で製造し、ここで、8 重量 % B₂O₃ 水溶液を使用して、曲げ試験片を処理した。1 4 0 0 に 2 時間加熱した後、試験片質量は 2 . 9 % ほど増加した。これらの B₂O₃ 処理した試験片は、6 4 . 0 M P a の平均強度及び 3 4 4 の平均 T S F を有しており、他

10

【 0 0 4 2 】

実施例 9 : B₂O₃ 及び N d₂O₃ 処理した針状ムライト

含浸のために、8 重量 % の B₂O₃ 及び 6 重量 % の N d (N O₃)₃ · 6 H₂O を含有する水溶液を使用した以外は、実施例 1 ~ 5 に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。1 4 0 0 で 2 時間熱処理した後に測定した質量増加は、7 . 1 % であった。この試験片は、3 6 . 0 M P a の平均強度及び 3 4 0 の平均 T S F を有していた。同じハニカムからの処理しなかった試験片 (即ち比較例 3) は、2 2 . 6 M P a の平均強度及び 2 6 6 の平均 T S F を有していた。

20

【 0 0 4 3 】

実施例 1 0 : S i C 上の B₂O₃

イビデン株式会社、日本国大垣市から入手可能な、公称 2 0 0 c p s i の炭化ケイ素、ディーゼル粒子フィルター及び 8 重量 % の B₂O₃ 水溶液を使用した以外は、実施例 1 ~ 5 に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。B₂O₃ 処理した試験片は、9 0 . 6 M P a の平均強度及び 1 7 6 の平均 T S F を有しており、他方、同じハニカムからの処理しなかった試験片 (比較例 4) は、5 9 . 8 M P a の平均強度及び 1 2 8 の平均 T S F を有していた。

【 0 0 4 4 】

実施例 1 1 : コーディエライト上の B₂O₃

公称 2 0 0 c p s i のコーディエライトディーゼル粒子フィルター (コーニング社 (C o r n i n g I n c o r p o r a t e d) 、 ニューヨーク州コーニング) 及び 1 0 重量 % の B₂O₃ 水溶液を使用した以外は、実施例 1 ~ 5 に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。B₂O₃ 処理した試験片は、1 7 . 8 M P a の平均強度及び 7 0 3 の平均 T S F を有しており、他方、同じハニカムからの処理しなかった試験片 (比較例 5) は、9 . 2 M P a の平均強度及び 6 7 1 の平均 T S F を有していた。

30

【 0 0 4 5 】

実施例 1 2 : 針状ムライト上の B₂O₃ 及び S i C

曲げ試験片を、実施例 1 ~ 5 について記載したようにして製造し、そしてそれぞれの試験片を前駆体中に浸漬し、過剰物を吹き飛ばし、次いで 1 1 0 で乾燥することによって、ポリマー S i C 前駆体 (アリルヒドリドポリカルボシラン) (スターファイヤー・システムズ社 (S t a r f i r e S y s t e m s I n c .) 、 ニューヨーク州 W a t e r v l i e t 、 S P - マトリックス・ポリマー (S P - M a t r i x P o l y m e r)) で被覆した。乾燥した試験片を、窒素下で 1 0 0 0 まで 1 時間ゆっくり加熱し、次いで 5 / 分で室温にまで冷却した。この方法によって、それぞれの試験片の重量が約 8 % ほど増加した、S i C 皮膜になった。次いで、S i C 被覆した試験片を、9 0 の 8 重量 % B₂O₃ 水溶液で含浸させ、冷却し、乾燥し、そして実施例 1 ~ 5 について記載したようにして空気中で熱処理した。試験片全質量は、S i C 及び B₂O₃ 処理後に約 1 1 . 6 % ほど増加した。この試験片は、5 8 . 3 M P a の平均強度及び 3 1 4 の平均 T S F を有していた。

40

以下に、本発明及びその関連態様を記載する。

50

態様 1 . (a) 一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出する工程及び

(b) この多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために十分な温度に加熱する工程を含んでなる、多孔質セラミック物体の強度の増大方法。

態様 2 . その中に溶解したホウ素源を有する液体を含浸させ、そしてこの液体を除去して、ホウ素源が、多孔質セラミック物体のセラミック粒子の少なくとも一部の上に堆積するようにすることによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する態様 1 に記載の方法。

態様 3 . ホウ素源を、液体から沈殿させ、そして続いてこの液体を除去する態様 2 に記載の方法。

態様 4 . pH、温度又はこれらの組合せを変えることによって、ホウ素源を沈殿させる態様 3 に記載の方法。

態様 5 . ホウ素源が酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル、炭化ホウ素、窒化ホウ素、o - カルボラン、五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸テトラフェニルアンモニウム、金属ホウ化物、金属ホウ酸塩又はこれらの組合せである態様 1 に記載の方法。

態様 6 . ホウ素源が炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル又はこれらの組合せである態様 5 に記載の方法。

態様 7 . 別個に与えられたホウ素源を多孔質セラミック物体と共に同時に加熱することによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する態様 1 に記載の方法。

態様 8 . 加熱を空気中で行う態様 1 に記載の方法。

態様 9 . 加熱を少なくとも 1 0 0 0 で最高 1 4 5 0 までの温度で行う態様 1 に記載の方法。

態様 1 0 . 多孔質セラミック物体が窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せである態様 1 に記載の方法。

態様 1 1 . 多孔質セラミック物体が炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せである態様 1 0 に記載の方法。

態様 1 2 . 多孔質セラミック物体がムライトである態様 1 1 に記載の方法。

態様 1 3 . 多孔質セラミック物体が針状ムライトである態様 1 2 に記載の方法。

態様 1 4 . 多孔質セラミック物体がディーゼル粒子フィルターである態様 1 に記載の方法。

態様 1 5 . 一緒に融合されているセラミック粒子からなる多孔質セラミック物体であって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が存在する多孔質セラミック物体。

態様 1 6 . 多孔質セラミック物体がムライト、炭化ケイ素、コーディエライト、チタン酸アルミニウム又はこれらの組合せである態様 1 5 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 1 7 . セラミック物体がムライト又は炭化ケイ素である態様 1 6 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 1 8 . 多孔質セラミック物体がムライトである態様 1 7 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 1 9 . セラミック物体が針状ムライトである態様 1 8 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 2 0 . ホウ素を含有する酸化物ガラス相が希土類金属、Zr、Hf、Sn、Si、N、C、Al 又はこれらの組合せからなる態様 1 5 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 2 1 . ホウ素を含有する酸化物ガラス相がNd、Ce、Zr、Sn、Si、N、C、Al 又はこれらの組合せからなる態様 2 0 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 2 2 . 多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似の多孔質セラミック物体よりも少なくとも 1 0 % 大きい強度を有する態様 1 5 に記載の多孔質セラミック物体。

態様 2 3 . 多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似

10

20

30

40

50

の多孔質セラミック物体よりも少なくとも20%大きい熱衝撃係数を有する態様22に記載の多孔質セラミック物体。

態様24．多孔質セラミック物体が多孔質セラミック物体の少なくとも0.01重量%のホウ素の量を有する態様15に記載の多孔質セラミック物体。

態様25．多孔質セラミック物体がムライトである態様24に記載の多孔質セラミック物体。

態様26．態様15に記載の多孔質セラミック物体を含んでなるフィルター。

態様27．フィルターがディーゼル粒子フィルターである態様26に記載のフィルター

。

態様28．フィルターがその上に触媒を有する態様27に記載のフィルター。

態様29．多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似の多孔質セラミック物体よりも少なくとも10%大きい熱衝撃係数を有する態様22に記載の多孔質セラミック物体。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/021 (2006.01) B 0 1 D 39/00 B
 F 0 1 N 3/02 3 0 1 B

(72)発明者 ニルソン, ロバート ティー.
 アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, ウィルダナーネス ドライブ 7 3 5

(72)発明者 ジーバース, ロビン ピー.
 アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ワイルドフラワー サークル 5 9 0 2

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開昭54-101809(JP,A)
 特開昭60-235767(JP,A)
 特開平07-330421(JP,A)
 特開2002-224568(JP,A)
 特開平07-010650(JP,A)
 特開平06-172015(JP,A)
 特開2002-029861(JP,A)
 米国特許出願公開第2003/0032545(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 41/85
 C04B 35/565
 C04B 35/10
 C04B 35/18
 B01J 21/00-38/74
 B01D 39/00-41/04
 B01D 46/00-46/54
 F01N 3/02
 C04B 38/00-38/10